

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

## Глава 3

### ГИПЕРАЛМАЗЫ И РОДСТВЕННЫЕ ФУЛЛЕРИТЫ С КОВАЛЕНТНЫМИ $sp^3$ -СВЯЗЯМИ

Гипералмазами (*hyperdiamonds*) в литературе называют составленные из малых фуллеренов  $C_{n<60}$  кристаллы – фуллериты, где фуллерены  $C_{n<60}$  образуют алмазоподобные кристаллические решетки. Каждый фуллерен  $C_{n<60}$  в такой решетке связан с четырьмя соседними за счет ковалентных  $sp^3$ -взаимодействий, остальные ( $n-4$ ) атомы каждого фуллерена сохраняют  $sp^{2+\delta}$ -конфигурацию, характерную для свободного фуллерена  $C_{n<60}$ . Таким образом, гипералмазы можно отнести к группе наноаллотропов углерода со смешанными ( $sp^{2+\delta} + sp^3$ ) электронными конфигурациями.

Сразу отметим, что гипералмазы являются метастабильными системами, что определяет значительные сложности их получения, и до настоящего времени надежные сведения о синтезе гипералмазных кристаллов отсутствуют. Основные данные о структуре и свойствах этих наноматериалов получены с использованием современных методов компьютерного материаловедения. Тем не менее эти алмазоподобные наносистемы вызывают значительный интерес, который определен следующими обстоятельствами.

Как известно, в настоящее время синтезирована большая группа кристаллических форм фуллеренов (фуллериты), наиболее известными представителями которых являются фуллериты на основе  $C_{60}$  или допированные  $C_{60}$  фуллериты (фуллериды) [1–3]. Они относятся к семейству молекулярных кристаллов, где фуллерены, располагающиеся в узлах кристаллической решетки, взаимодействуют между собой за счет слабых связей типа Ван-дер-Ваальса. Таким образом, гипералмазы представляют собой альтернативную группу ковалентно-связанных фуллеритов (*covalently-bonded fullerenes*), функциональные свойства которых должны резко отличаться от свойств «традиционных» фуллеритных материалов. К таковым относятся предсказанные эле-

ктронные, механические, сверхпроводящие характеристики гипералмазов.

Кроме того привлекательной особенностью гипералмазов является их малая плотность и высокая пористость, что позволяет предположить возможность их использования в качестве эффективных материалов – аккумуляторов легких газов, матриц для интеркаляции различными атомами или молекулами, материалов для создания катализаторов или наносит.

#### 3.1. ГИПЕРАЛМАЗ И РОДСТВЕННЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА $C_{28}$

Принципы формирования гипералмазных кристаллов рассмотрим на примере наиболее изученного [4–12] гипералмаза (ГА)  $C_{28}$ .

Как известно [13–16], фуллерен  $C_{28}$  симметрии  $T_d$  составлен из четырех гексагонов  $C_6$  и четырех групп пентагонов  $C_5$ ; этот кластер включает три группы неэквивалентных атомов  $\{C(1)-C(3)\}$  (рис. 3.1). В основном высокоспиновом состоянии  $^5A_2$  изолированный фуллерен  $T_d-C_{28}$  является радикалом с четырьмя неспаренными электронами, которые локализованы на атомах C(1), находящихся в вершинах сочленения пентагонов  $C_5$ . Это обуславливает высокую реакционную способность данной полизадрической наночастицы  $C_{28}$  [16].

Стабилизация каркаса фуллерена  $C_{28}$  за счет «связывания» четырех неспаренных электронов может быть достигнута несколькими способами. В частности, в свободном (молекулярном) состоянии фуллерен  $C_{28}$  стабилизируется вследствие

1) образования эндоэдрических металлофуллеренов  $M@C_{28}$ , т. е. при помещении внутрь углеродного каркаса четырехвалентных атомов, способных принимать конфигурации  $M^{4+}$ : например  $d$ -элементов Ti, Zr, Mo, W, Ru, Os,  $f$ -элементов U, Ce, Th, Pu или  $p$ -элементов Si, Ge [17–21];

2) замещения части атомов углерода в оболочке фуллерена на атомы других элементов, меняющих общее число электронов в системе. В частности, авторы [15, 16, 21, 22] показали, что гетерофуллерены  $C_{24}B_4$  и  $C_{24}N_4$  симметрии  $T_d$  будут устойчивыми частицами с замкнутой электронной оболочкой;

3) насыщения свободных валентностей  $C_{28}$  за счет образования новых связей с атомами водорода, галогенов, алкильными группами и др. с «внешней» стороны фуллерена, т.е. формирова-

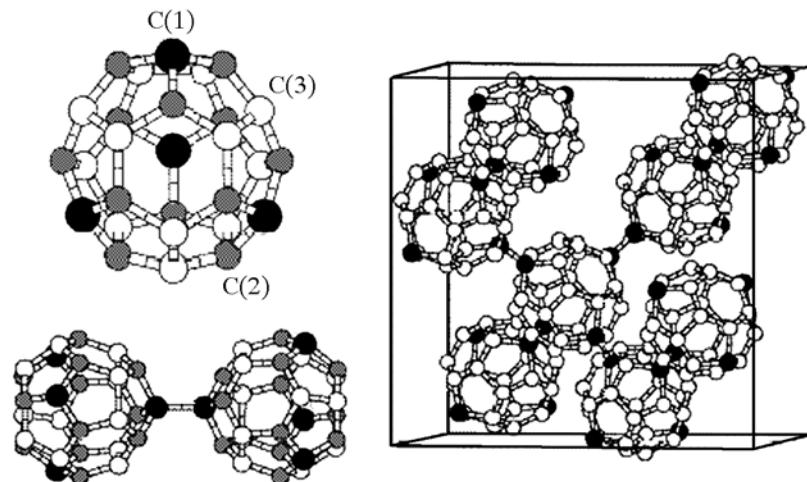


Рис. 3.1. Атомная структура фуллерена  $C_{28}$ , димера  $(C_{28})_2$  и фрагмента решетки кристаллического гипералмаза [20]. Для фуллера указаны три неэквивалентные типа атомов: C(1), C(2) и C(3)

ние экзоэдрических комплексов – экзофуллеренов, например  $C_{28}H_4$  [16, 21, 23].

Стабилизация фуллеренов  $C_{28}$  может быть достигнута также при взаимном насыщении нескомпенсированных связей при взаимодействии фуллеренов  $C_{28}$  между собой – в результате их спонтанной ассоциации в полимерные [24], пленочные или кристаллические формы [4–10].

Отметим, что еще одним вариантом стабилизации фуллеренов  $C_{28}$  является их взаимодействие с атомами углерода на поверхности алмаза [25], причем при адсорбции  $C_{28}$  могут возникать также связи между фуллеренами, которые в результате способны образовывать на поверхности алмаза различные поверхностно-связанные структуры – «островки», полимерные цепи, а также плотные пленки [26].

Поскольку по строению электронной оболочки фуллерен  $C_{28}$  формально подобен атому углерода, было естественно предположить [4], что в конденсированном состоянии фуллерен  $C_{28}$  как «суператом» углерода будет формировать решетку, подобную решетке кристаллического углерода с  $sp^3$ -электронной конфигурацией, т. е. алмаза (см. рис. 3.1). Рассмотрим структуру и свойства этого материала подробнее.

### 3.1.1. Гипералмаз $C_{28}$

Первые теоретические оценки (методом *ab initio* псевдопотенциалов) параметра решетки  $a_0$  и энергии когезии  $E_{coh}$  ГА  $C_{28}$  выполнены авторами [4], эти сведения затем неоднократно уточнялись в работах [5–10]. Согласно этим данным, для ГА  $a_0 = 15.78 \text{ \AA}$ , при этом ближайшие расстояния между соседними фуллеренами  $C_{28}$ – $C_{28}$  составляют около  $1.54 \text{ \AA}$ , т. е. практически совпадают с межатомными расстояниями С–С в алмазе.

Ряд важных физических свойств ГА предсказан в работе [9] на основе расчетов методом DFTB (табл. 3.1). Так, плотность ГА составляет  $\rho^{GA} = 1.10 \text{ г}/\text{см}^3$ , что в 3 раза меньше, чем плотность алмаза ( $\rho^a = 3.49 \text{ г}/\text{см}^3$ ), тогда как модуль объемного сжатия ГА ( $B^{GA} = 39.3 \text{ ГПа}$ ) в 11 раз меньше, чем для алмаза ( $B^a = 443 \text{ ГПа}$  [27]). Последний факт связывают [9] с отталкивающим типом взаимодействий  $\pi$ -оболочек  $sp^2$ -атомов углерода соседних фуллеренов  $C_{28}$  в узлах алмазоподобной решетки.

По своим проводящим свойствам гипералмаз относится к широкозонным полупроводникам, ширина его запрещенной щели, по оценкам разных авторов, составляет около  $1.5$ – $3.0$  эВ [4, 5, 9]. Весьма интересна зонная структура ГА (рис. 3.2). Общая валентная полоса (ширина около 9 эВ) включает три основные группы зон. Две нижние из них, расположенные в интервале от  $-11$  до  $-2$  эВ ниже уровня Ферми ( $E_F = 0$  эВ), состоят из  $C\ 2s$ - и  $C\ 2p$ -орбиталами, участвующими в формировании  $\sigma$ -,  $\pi$ -связей в фуллеренах  $C_{28}$  и между ними. Группа высших занятых зон имеет квазиплоский характер (с малой  $E(k)$ -дисперси-

Таблица 3.1. Параметры решетки, плотность, модуль объемного сжатия, ширина запрещенной щели и энергии связи молекул фуллеренов  $C_n$  и образованных на их основе кристаллических форм в сравнении с алмазом [9]

Фаза	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$B, \text{ГПа}$	$E_g, \text{эВ}$	$E_{coh}^{\text{mol}}, \text{эВ}/\text{атом}$	$E_{coh}^{\text{cr}}, \text{эВ}/\text{атом}$
оцк-Фуллерит $C_{20}$	6.897	–	2.43	201.87	3.51	8.01	8.07
Гипералмаз $C_{28}$	15.953	–	1.10	39.26	2.04	8.29	8.50
Гиперлондейлит $C_{28}$	11.277	18.415	1.10	41.20	1.99	8.29	8.50
Графитоподобный $C_{36}$	11.725	8.462	1.43	64.03	1.85	8.23	8.61
гцк-Фуллерит $C_{60}$	~ 14.1	–	~ 1.7	< 0.01	1.66	8.85	8.85
<b>Алмаз</b>	<b>0.3576</b>	–	<b>3.49</b>	<b>478.20</b>	<b>7.48</b>	–	<b>9.22</b>

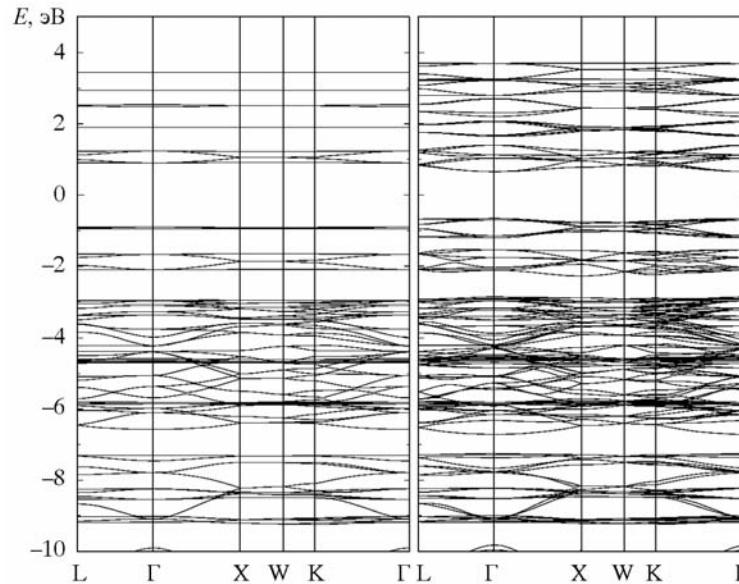


Рис. 3.2. Зонные структуры гипералмаза (слева) и автоинтэркалированного гипералмаза  $C_{28}$  (справа) [11]

ей) и сформирована в основном  $\pi$ -состояниями атомов оболочек фуллеренов, входящих в состав гексагонов  $C_6$ .

Химическая связь в ГА (в терминах заселенностей связей между отдельными атомами – ЗС) изучена авторами [8] в рамках кластерной модели методом дискретного варьирования. Основную роль в организации межатомных взаимодействий в ГА (рис. 3.3) играют эффекты перекрывания  $C\ 2s$ – $C\ 2p$ - и  $C\ 2p$ – $C\ 2p$ -орбиталей. Наиболее заселены связи ( $ZC \sim 0.83$  е/связь) между атомами углерода, образующими в каркасе  $C_{28}$ -гексагоны. Более слабые связи ( $ZC \sim 0.43$  е/связь) наблюдаются между атомами этих колец и атомами, образующими вершины трёх пентагонов. Еще менее прочные связи между атомами, через которые соединяются соседние фуллерены:  $ZC \sim 0.37$  е/связь. В то же время величины ЗС всех перечисленных типов C–C связей сравнимы, что принципиально отличает ГА от «классических» фуллеритов (например гцк- $C_{60}$ ) – молекулярных кристаллов, где, как отмечалось, слабые связи между соседними фуллеренами  $C_{60}$  осуществляются за счет сил Ван-дер-Ваальса (см. [1–3, 28–30]).

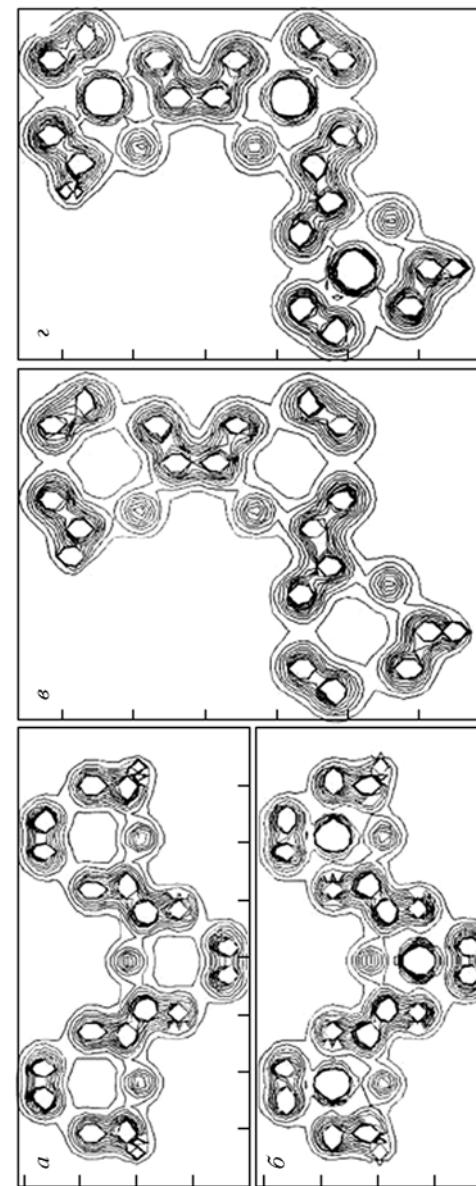


Рис. 3.3. Распределения электронной плотности для кристаллов  $C_{28}$  (a) и  $Zn@C_{28}$  (б) со структурой алмаза и  $C_{28}$  (б) и  $Zn@C_{28}$  (в) со структурой лондейлита [8]

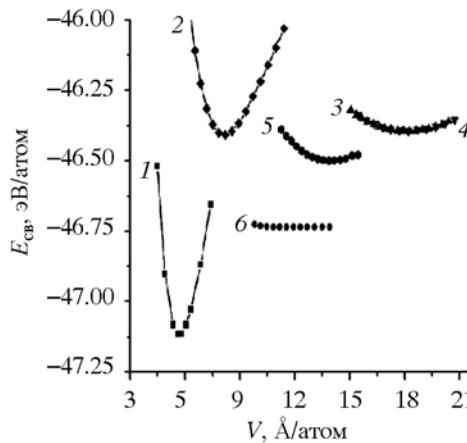


Рис. 3.4. Зависимости энергии связи от объема для различных кристаллических фаз углерода:  
1 – алмаз; 2 – оцк- $C_{20}$ ; 3 – гипералмаз  $C_{28}$ ;  
4 – гиперлондейлит  $C_{28}$ ; 5 – суперграфит  $C_{36}$ ; 6 – гцк- $C_{60}$  [9]

Непосредственно связан с оценкой возможности синтеза гипералмазы  $C_{28}$  анализ его энергетической устойчивости по сравнению с иными возможными кристаллическими фазами углерода, в т. ч. образованными на основе других фуллеренов  $C_{n\neq28}$ . Авторы [9] в рамках метода DFTB провели сравнительные исследования ряда свойств ГА в сопоставлении с некоторыми иными кристаллическими фазами различных фуллеренов: оцк- $C_{20}$ , т. н. графитоподобного  $C_{36}$  и гцк- $C_{60}$ . На рис. 3.4 приведены зависимости полных энергий ( $E_{\text{tot}}$ ) этих фаз от объемов ( $V$ ) их элементарных ячеек, в табл. 3.1 суммирован ряд их физических параметров.

Указывается [9], что стабильность и свойства таких фаз определяются двумя факторами: типом гибридизации атомов углерода в оболочке фуллеренов и типом взаимодействий между ними при конденсации в кристалл. Например, для наименее устойчивого в молекулярном состоянии фуллерена  $C_{20}$  при образовании им оцк-фазы атомы углерода принимают конфигурации, близкие к  $sp^3$ , и оцк- $C_{20}$  обладает максимальным модулем упругости среди рассмотренных фуллеритов. Свойства этого кристалла (в т. ч. энергия связи) зависят в основном от взаимодействий фуллеренов  $C_{20}$  между собой. Обратная ситуация имеет место для гцк- $C_{60}$ , где составляющие фазу фуллерены  $C_{60}$  в свободном состоянии максимально устойчивы, а слабые связи  $C_{60}-C_{60}$  играют минимальную роль в определении энергетического состояния гцк- $C_{60}$ . Это демонстрирует зависимость  $E_{\text{tot}}/V$  (рис. 3.4). Фазы на основе  $C_{28}$  и  $C_{36}$  относятся к «промежуточным», поскольку их общее энергетическое состояние определяется конкуренцией связей между атомами углерода как внутри-, так и между фуллеренами (см. табл. 3.1).

В следующем разделе рассмотрим еще один важный вопрос, связанный с оценкой возможности синтеза ГА  $C_{28}$ : является ли эта фаза единственной или наиболее устойчивой из возможных, образованных на основе фуллерена  $C_{28}$ ?

### 3.1.2. Родственные кристаллические фазы на основе фуллерена $C_{28}$

Характеристику энергетического состояния ГА  $C_{28}$  в сравнении с рядом гипотетических кристаллических фаз на основе этого фуллерена (графитоподобной г- $C_{28}$ , двухмерной гексагональной дг- $C_{28}$ , замкнутой гексагональной зг- $C_{28}$ , рис. 3.5), а также клатратной к- $C_{28}$  и аморфной системой а- $C_{28}$  провели авторы [7]. Для этого рассчитаны энергии когезии ( $E_{\text{coh}}$ ) как разницы между полной энергией кристаллической фазы  $C_{28}$  и суммой полных

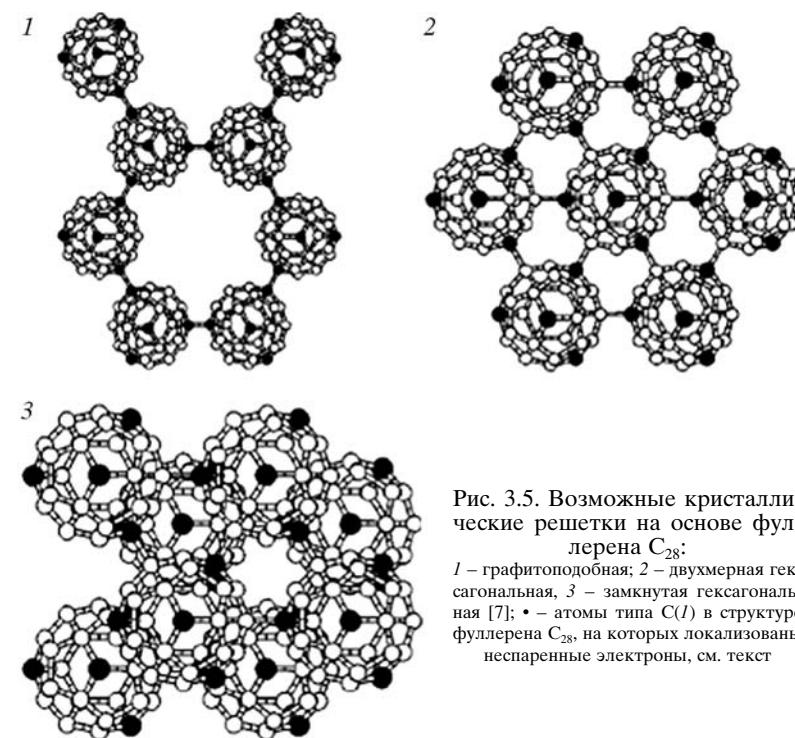


Рис. 3.5. Возможные кристаллические решетки на основе фуллерена  $C_{28}$ :  
1 – графитоподобная; 2 – двухмерная гексагональная, 3 – замкнутая гексагональная [7]; • – атомы типа C(I) в структуре фуллерена  $C_{28}$ , на которых локализованы неспаренные электроны, см. текст

Таблица 3.2. Энергия когезии, среднее координационное число фуллерена и атомов углерода для возможных конденсированных систем на основе фуллерена C<sub>28</sub> [7]

Система	$E_{coh}$ , эВ	СКЧ	КЧ
Гипералмаз	6.61	4	3.14
Графитоподобная, г-C <sub>28</sub>	6.52	3	3.11
Двухмерная гексагональная, дг-C <sub>28</sub>	6.51	6	3.21
Замкнутая гексагональная, зг-C <sub>28</sub>	6.49	7	3.21
Клатратная, к-C <sub>28</sub>	6.48	3.74	3.14
Аморфная, а-C <sub>28</sub>	6.51	3.45	3.14

энергий изолированных фуллеренов C<sub>28</sub>, входящих в ее элементарную ячейку. Результаты (табл. 3.2) указывают, что гипералмаз имеет максимальную величину  $E_{coh}$ . В то же время  $E_{coh}$  аморфного C<sub>28</sub> (содержит молекулы C<sub>28</sub> в четырех- и трехкратном окружении) отличается от таковой для ГА не более чем на 0.1 эВ. В свою очередь,  $E_{coh}$  аморфного C<sub>28</sub> очень близка  $E_{coh}$  других C<sub>28</sub>-фаз с различными типами координации фуллеренов в решетке (от 3.45 до 7) (см. табл. 3.2). На основании этих оценок подчеркивается [7], что «суператом углерода» (фуллерен C<sub>28</sub>) проявляет по сравнению с атомом углерода гораздо большую лабильность к формированию конденсированных систем с различными типами координации.

Специальное рассмотрение взаимодействий фуллеренов C<sub>28</sub> при их столкновениях (что имитировало процесс депозиции C<sub>28</sub> на субстрат) показало [7], что при определенных условиях предпочтительнее формирование аморфной C<sub>28</sub>-пленки. Этот материал можно рассматривать как «аморфный супералмаз», поскольку он содержит значительное число атомов углерода с sp<sup>3</sup>-конфигурациями. Компьютерные эксперименты (в рамках молекулярно-динамического подхода [31–33]), имитирующие осаждение ансамбля фуллеренов C<sub>28</sub> на поверхность алмаза, демонстрируют возможность образования C<sub>28</sub>-пленок, в составе которых между соседними фуллеренами образуются ковалентные связи – без разрушения атомных оболочек фуллеренов (рис. 3.6).

Еще одной гипотетической C<sub>28</sub>-фазой является гиперлондейлит (ГЛ, простр. группа P63/mmc, рис. 3.7), предложенный авторами [8, 9]. Сравнительные оценки энергий образования ГА и гиперлондейлита показали [9], что эти величины очень близки и различаются не более чем на ~0.2 ккал/моль. Близкими оказались и та-

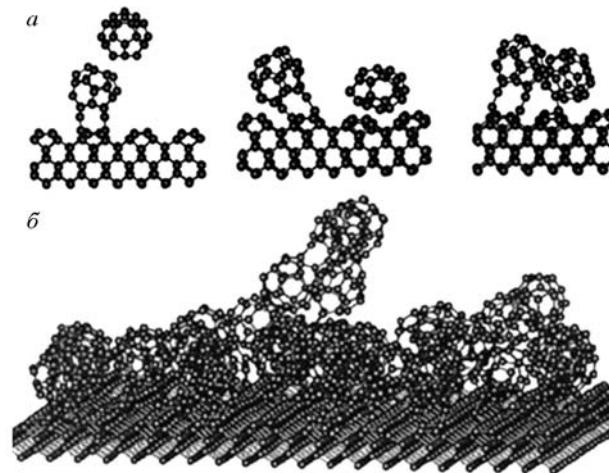


Рис. 3.6. Этапы депозиции пары фуллеренов C<sub>28</sub> на поверхность алмаза (a) и структура, образующаяся на алмазной поверхности при осаждении 35 фуллеренов C<sub>28</sub> (b). Расчеты методом МД [33]

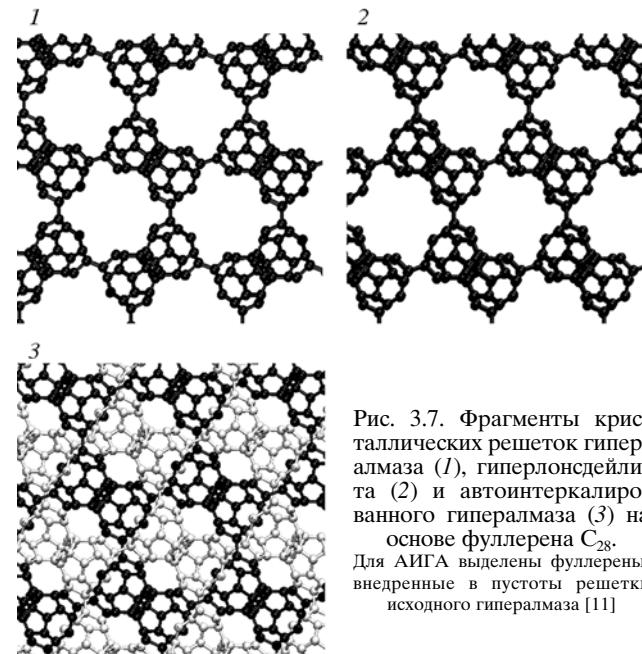


Рис. 3.7. Фрагменты кристаллических решеток гипералмаза (1), гиперлондейлита (2) и автоинтэркалированного гипералмаза (3) на основе фуллерена C<sub>28</sub>. Для АИГА выделены фуллерены, внедренные в пустоты решетки исходного гипералмаза [11]

кие свойства ГА и ГЛ, как модуль упругости и ширина ЗЩ (см. табл. 3.1). Следовательно, экспериментально получить и выделить в чистом виде указанные кристаллические  $C_{28}$ -фазы будет сложно.

Наконец, предложен [6] необычный кристалл формального состава  $C_{28}C$  со структурой сфалерита (простр. гр. F43m), который содержит в узлах решетки как фуллерены  $C_{28}$ , так и единичные атомы углерода. Расчеты показали, что  $C_{28}C$ -фаза на 0.3 эВ/атом стабильнее, чем ГА; результат объясняют присутствием в решетке  $C_{28}C$  отдельных атомов углерода, находящихся в  $sp^3$ -конфигурациях. Высказано [6] предположение о возможности образования иных «смешанных» фаз, состоящих из фуллеренов и отдельных атомов или простых молекул (таких как, например,  $C_{28}Si$ ,  $C_{28}Ge$ ,  $C_{28}Sn$  или  $C_{28}O_2$ ). Влияние неуглеродных атомов на свойства  $C_{28}$ -фаз рассмотрены далее.

### 3.1.3. Автоинтеркалированный гипералмаз $C_{28}$

Одной из наиболее привлекательных особенностей ГА  $C_{28}$  является его малая плотность и наличие больших полостей в решетке. Это дает возможность предложить ГА  $C_{28}$  в качестве матрицы для интеркаляции различными атомами или молекулами. Полагают, что в этом отношении ГА  $C_{28}$  имеет большие перспективы как новый углеродный материал – аккумулятор водорода или других легких газов [9, 10]. Более того, радиусы таких пустот ( $\sim 0.460$  нм) превышают радиусы фуллеренов  $C_{28}$  ( $\sim 0.268$  нм), образующих решетку ГА  $C_{28}$ , что позволяет предположить возможность «автоинтеркаляции» гипералмаза  $C_{28}$ , т. е. заполнение полостей его решетки дополнительными фуллеренами  $C_{28}$ .

Предложена [11] новая кристаллическая фаза фуллерена  $C_{28}$  – автоинтеркалированный гипералмаз (АИГА), образованный на основе ГА  $C_{28}$ , полости которого заполнены теми же фуллеренами  $C_{28}$ . При полном заполнении этих полостей в исходной решетке ГА  $C_{28}$  интеркалированные фуллерены располагаются так, что формируют «собственную» алмазоподобную решетку, поэтому структуру предложенного [11] автоинтеркалированного гипералмаза можно описать как две «вложенные» друг в друга решетки гипералмаза  $C_{28}$  (см. рис. 3.7).

Моделирование структуры и ряда физических свойств АИГА  $C_{28}$  проведено зонным методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB) [11]. Обнаружено, что заполнение полостей решетки ГА дополнительными фуллеренами практически не меняет параметр решетки  $a$ , который для оптимизиро-

ванных структур ГА и АИГА отличается не более чем на  $5 \cdot 10^{-3}$  нм. При этом энергия формирования ( $E_{form}$ ) АИГА оказывается на 13.6 кДж/моль (в пересчете на фуллерен  $C_{28}$ ) больше, чем  $E_{form}$  ГА. Этот факт указывает на возникновение взаимодействий между алмазоподобными «подрешетками» АИГА.

Простой расчет показывает, что расстояние между оболочками соседних фуллеренов, принадлежащих разным алмазоподобным «подрешеткам», составляющих АИГА, равно 0.304 нм. Эта величина практически совпадает с т. н. щелью Ван-дер-Ваальса – характеристическим расстоянием между графеновыми сетками в графите (или расстояниями между стенками соседних коаксиальных нанотрубок в многослойных углеродных нанотрубках или оболочками соседних концентрических фуллеренов в ононах), при котором между этими углеродными мотивами образуется связь типа Ван-дер-Ваальса. Таким образом, для АИГА реализуется нестандартный для фуллеритов **комбинированный** тип взаимодействий между составляющими его фуллеренами, когда сильные ковалентные C(1)–C(1)-связи между соседними фуллеренами  $C_{28}$  в каждой алмазоподобной «подрешетке» дополняются слабыми взаимодействиями (типа Ван-дер-Ваальса) между соседними фуллеренами, принадлежащими разным «подрешеткам».

Автоинтеркалирование ГА приводит [11] к существенным изменениям его физических свойств. В частности, в сравнении с ГА плотность АИГА возрастает вдвое. Особенно резко (в  $\sim 2.7$  раза) увеличивается модуль упругости АИГА, достигая значения  $B \sim 122.8$  ГПа. В результате АИГА по величине модуля всестороннего сжатия превосходит все известные фуллериты  $C_n$  (см. обзор в [9]), уступая только оцк-фуллериту  $C_{20}$ , для которого  $B \sim 201.9$  ГПа. Согласно данным [11], АИГА является полупроводником с величиной запрещенной щели 1.31 эВ (прямой переход в точке Г), что на 0.49 эВ меньше, чем для ГА  $C_{28}$  (см. рис. 3.2).

Расчеты [11] свидетельствуют, что энергии формирования  $E_{form}$  алмазоподобных  $C_{28}$ -фаз составляют: для гипералмаза  $-602.8$ , для гиперлонсдейлита  $-598.7$  для АИГА  $-616.4$  кДж/моль, т. е. АИГА является наиболее устойчивой системой. В то же время различия  $E_{form}$  этих алмазоподобных  $C_{28}$ -фаз достаточно невелики (не более 16 кДж/моль), т. е. в продуктах синтеза (например при депозиции фуллеренов  $C_{28}$  из газовой фазы на субстрат) может присутствовать смесь всех трех алмазоподобных  $C_{28}$  фаз. Отсюда встает задача идентификации каждой из них. Для этого считали [11] теоретические спектры рентгеновской дифракции

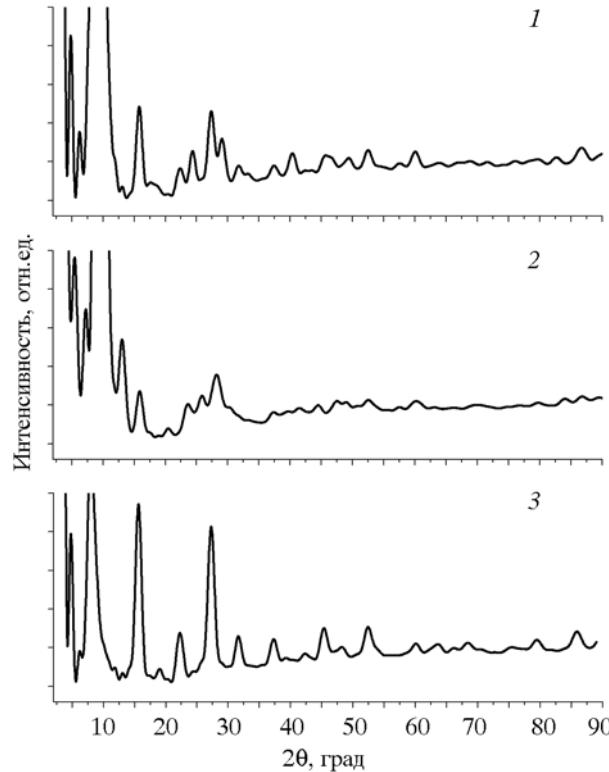


Рис. 3.8. Теоретические рентгеновские дифракционные спектры алмазоподобных  $C_{28}$  фаз:

1 – гипералмаз; 2 – гиперлондейлит; 3 – автоинтеркалированный гипералмаз [11]

(XRD) гипералмаза, гиперлондейлита и АИГА  $C_{28}$ . Интенсивность рассеяния определяется формулой Дебая

$$I(s) \sim \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}},$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ;  $f_i$  и  $f_j$  – атомные факторы рассеяния для этих атомов,  $s$  – вектор рассеяния, равный  $4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$ ;  $2\theta$  – угол дифракции;  $\lambda$  – длина волны (в расчетах [11]  $\lambda = 0.1542$  нм, никель-фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$  излучение). Сравнивая приведенные на рис. 3.8. спектры алмазоподобных фаз  $C_{28}$ , мож-

но отметить, что характеристической особенностью XRD для АИГА является четко выраженный пик при  $27.26^\circ$ , аналогично (002) пику для графита, который обусловлен наличием гексагональных  $C_6$ -кольц, располагающихся параллельно на расстоянии 0.327 нм друг от друга и принадлежащих соседним фуллеренам. Наоборот, в спектрах двух других (ГА и ГЛ)  $C_{28}$ -фаз данный пик выражен слабо и разделен на несколько рефлексов.

В заключение подчеркнем, что предложенная [11] фаза – автоинтеркалированный гипералмаз – имеет необычный для фуллеритов тип межатомных взаимодействий: фуллерены каждой из алмазоподобных решеток взаимодействуют за счет ковалентных связей, а соседние фуллерены разных подрешеток взаимодействуют за счет связей Ван-дер-Ваальса. Таким образом, АИГА  $C_{28}$  можно рассматривать как новый фуллеритовый кристалл, сочетающий оба типа межатомных взаимодействий, которые реализованы в упомянутых ранее группах фуллеритов: молекулярных кристаллах (фуллериты на основе  $C_{60}$  и  $C_{n>60}$ , связи типа Ван-дер-Ваальса) и ковалентно – связанных фуллеритах на основе  $C_{n<60}$ .

### 3.2. ДОПИРОВАННЫЕ ГИПЕРАЛМАЗЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА $C_{28}$

Перспективные возможности направленного изменения свойств ГА открывает их допирание различными примесями. Так, одной из очень интересных особенностей допированных  $C_{28}$ -фаз может стать их переход из полупроводникового состояния в сверхпроводящее.

Модельные оценки [34] температуры критического перехода в сверхпроводящее состояние  $T_C$  для  $C_{28}$ -фазы показали, что эта величина в 8 раз больше, чем  $T_C$  для кристаллов на основе фуллерена  $C_{60}$ . Основная причина заключается в особенностях электрон-фононных взаимодействий в пентагонах  $C_5$  и росте соотношения  $C_5/C_6$  в составе оболочки  $C_{28}$  по сравнению с  $C_{60}$ . Поскольку экспериментально определенная критическая температура для фуллерида  $C_{60}$  (фаза  $K_3C_{60}$ ) составляет около 19.5 К [35], делается вывод, что  $T_C$  для  $C_{28}$ -фаз может достигать  $\sim 156$  К.

Более реалистичные расчеты выполнены [36] для гипералмазной фазы, составленной из эндоэдрических допированных натрием экзофуллеренов  $C_{28}\text{H}_4$  ( $\text{Na}@\text{C}_{28}\text{H}_4$ ). Зонная структура

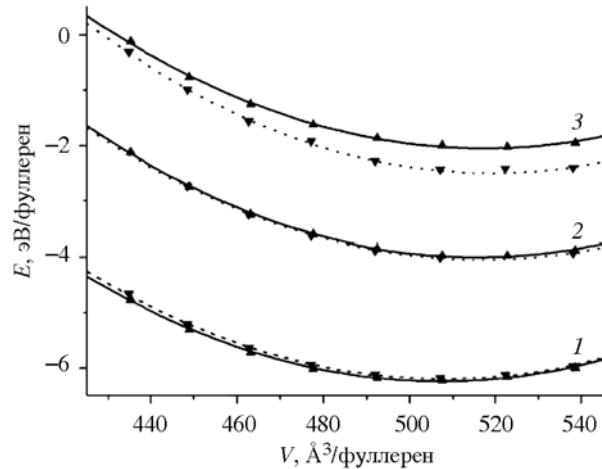


Рис. 3.9. Зависимость полной энергии от объема ячейки для гипералмазы ( $\blacktriangle$ , сплошные линии) и гиперлонсдейлита ( $\nabla$ , штриховые линии) на основе фуллерена  $C_{28}$  (1) и эндофуллеренов  $Zn@C_{28}$  (2) и  $Ti@C_{28}$  (3) [10]. Значения энергий кристаллов приведены относительно энергий соответствующих свободных фуллеренов

этой фазы оказывается в целом подобной таковой для известных сверхпроводящих фуллеридов  $A_3C_{60}$ , где  $A$  – щелочные металлы. Численные оценки приводят к значению  $T_C \sim 58$  К, гораздо меньшему, чем предполагалось в работе [35]. Тем не менее величина  $T_C$  остается больше, чем максимальная из достигнутых температур критического перехода для  $C_{60}$ -фуллеридов ( $T_C \sim 40$  К для  $Cs_3C_{60}$ ) и втрое выше, чем  $T_C$  для  $K_3C_{60}$ .

Авторы [8, 10] провели сравнительный анализ электронного строения, факторов устойчивости и упругих свойств гипералмазы и гиперлонсдейлита (ГЛ) на основе  $C_{28}$  и ряда эндофуллеренов  $M@C_{28}$ . Предполагалось, что введение инородных атомов в полость фуллерена  $C_{28}$  способно заметно изменить реакционную способность каркаса  $C_{28}$  и в результате сместить равновесие реакции в сторону образования той или иной кристаллической модификации.

В качестве эндофуллеренов выбраны  $M@C_{28}$ , где  $M = Zn$  или  $Ti$ . Известно, что цинк не относится к металлам-стабилизаторам малого фуллера, т. е. свойства эндофуллерена  $Zn@C_{28}$  и  $C_{28}$  во многом подобны. Наоборот, присутствие в объеме  $C_{28}$  атомов титана за счет образования ковалентных связей  $Ti-C$  существенно меняет энергетическое состояние фуллерена  $C_{28}$ , приводя к существованию устойчивого эндофуллерена  $Ti@C_{28}$  [21].

Основные результаты [10] суммированы на рис. 3.9 и в табл. 3.3. В частности, обнаружено, что относительная энерге-

Таблица 3.3. Энергии формирования, параметры решетки, плотность, модули объемного сжатия, ширины запрещенной щели для гипералмазы (ГА) и гиперлонсдейлита (ГЛ) на основе фуллеренов  $C_{28}$ ,  $Zn@C_{28}$  и  $Ti@C_{28}$ . Расчеты методами DFTB и ABINIT [10]

Фаза	$-E_f$ , кДж/моль	$a$ , Å	$c$ , Å	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$B$ , ГПа	$E_g$ , эВ
ГА $C_{28}$	602.8	15.955	–	1.10	45.54	1.80
ГЛ $C_{28}$	598.7	11.286	18.429	1.10	45.90	1.76
ГА $Zn@C_{28}$	386.8	16.037	–	1.29	47.59	0
ГЛ $Zn@C_{28}$	391.0	11.349	18.532	1.29	46.47	0.22
ГА $Ti@C_{28}$	197.9	16.055	–	1.23	46.57	0
ГЛ $Ti@C_{28}$	241.7	11.365	18.560	1.23	51.00	0.35

тическая устойчивость двух фаз  $C_{28}$  (ГА > ГЛ) при введении в оболочку фуллерена Zn или Ti меняется: ГЛ > ГА, причем разность энергий формирования ГЛ и ГА оказывается максимальной (около 44 кДж/моль) для  $Ti@C_{28}$ -фаз. В ряду кристаллов  $C_{28} \rightarrow Zn@C_{28} \rightarrow Ti@C_{28}$  с ослаблением связей между фуллеренами заметно уменьшается их общая устойчивость, растут параметры решетки, а также принципиально меняются электронные свойства: в отличие от ГА  $C_{28}$  (широкозонный полупроводник) изоструктурные фазы  $Zn@C_{28}$  и  $Ti@C_{28}$  являются металлоподобными.

Как отмечалось, малая плотность  $C_{28}$ -фаз и наличие значительного пространства между соседними фуллеренами позволяет предположить возможность введения атомов не только в оболочку каждого фуллера, но и в промежутки между ними. В частности, рассмотрен случай [10] «функционализации» ГА  $C_{28}$  атомами калия – электронными донорами, помещаемыми в тетрагемдоузлия решетки гипералмазы, что приводит к образованию интеркалированной фазы формального состава  $KC_{28}$ . Структура и параметры решетки ГА  $KC_{28}$  при этом остались неизменными (относительно ГА  $C_{28}$ ), а основной эффект введения калия сводится, за счет электронного переноса в направлении  $K \rightarrow C_{28}$ , к заполнению нижних энергетических зон полосы проводимости гипералмазы  $C_{28}$  (см. рис. 3.2) и переходу системы из полупроводникового состояния в металлоподобное. Отмечается [10], что в заполнении «пустот» решетки гипералмазы  $C_{28}$  могут участвовать малые молекулы, в частности водорода, что может представить интерес при поиске новых углеродных материалов – аккумуляторов водорода (и других легких газов).

### 3.3. ГИПЕРАЛМАЗЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА $C_{40}$

Среди малых фуллеренов  $C_{n<60}$  фуллерен  $C_{40}$   $T_d$ -симметрии оказывается по своим структурным и электронным свойствам наиболее близким к фуллерену  $T_d$ - $C_{28}$  – «структурному блоку» рассмотренных алмазоподобных фаз. Фуллерен  $T_d$ - $C_{40}$  также имеет [15, 16, 37–39] четыре неспаренных электрона, локализованных на атомах C(1) (рис. 3.10). В работе [40] предложены атомные модели гипералмаза, гиперлонсдейлита и автоинтеркалированного гипералмаза (АИГА)  $C_{40}$  в рамках метода DFTB проведен расчет ряда свойств этих гипотетических кристаллов (табл. 3.4).

Как и в случае алмазоподобных кристаллов на основе фуллерена  $T_d$ - $C_{28}$  (см. раздел 3.1), фазы  $C_{40}$  располагаются в следую-

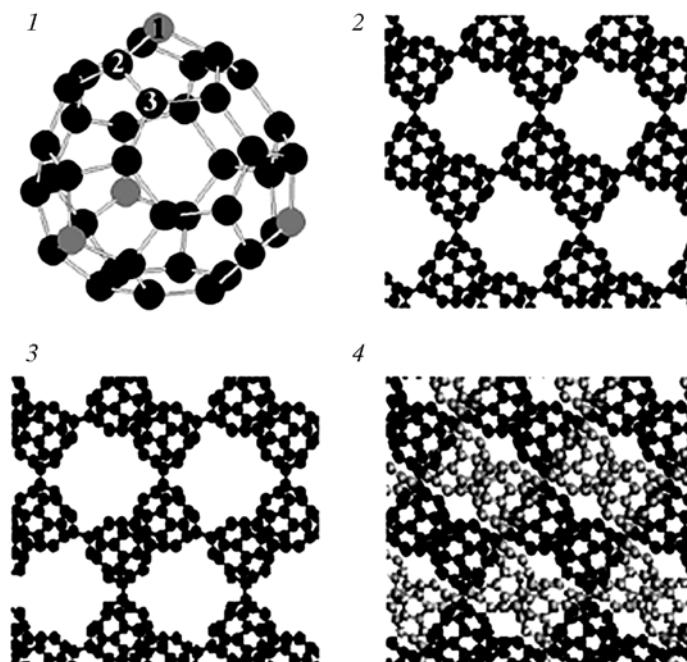


Рис. 3.10. Атомная структура фуллерена  $C_{40}$  (1) и фрагментов решетки кристаллического гипералмаза (2), гиперлонсдейлита (3) и автоинтеркалированного гипералмаза (4) [40].

Для фуллерена  $C_{40}$  указаны три неэквивалентные типы атомов: C(1–3)

Таблица 3.4. Энергии формирования, постоянные решетки, плотность, модули упругости и ширины запрещенной щели для гипералмаза, гиперлонсдейлита и автоинтеркалированного гипералмаза  $C_{40}$  по данным DFTB-расчетов [40]

Кристалл	$-E_f$ , кДж/моль	$a$ , нм	$c$ , нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$B$ , ГПа	$E_g$ , эВ
ГА $C_{40}$	427.04	1.8924	–	0.94	29.22	1.01
ГЛ $C_{40}$	422.83	1.3386	2.1860	0.78	30.25	1.01
АИГА $C_{40}$	427.59	1.8922	–	1.88	60.31	0.94

щий ряд стабильности: АИГА( $C_{40}$ ) > ГА( $C_{40}$ ) > ГЛ( $C_{40}$ ). Автоинтеркалирование гипералмаза  $C_{40}$  приводит к заметному (в 2.1 раза) увеличению модуля упругости кристалла. Все алмазоподобные кристаллы  $C_{40}$  являются полупроводниками с величиной запрещенной щели около 1 эВ.

### 3.4. РОДСТВЕННЫЕ ФУЛЛЕРИТЫ С $sp^3$ -ГИБРИДИЗАЦИЕЙ

Кроме гипералмазов (фуллеритов с алмазоподобной структурой, где взаимодействия между отдельными фуллеренами осуществляются за счет образования сильных ковалентных  $sp^3$ -связей) известно много родственных систем с различным типом упаковок фуллеренов  $C_n$  в решетки разной симметрии, где между фуллеренами  $C_n$  также образуются ковалентные  $sp^3$ -связи. Как и гипералмазы, они относятся к «смешанным» ( $sp^2 + sp^3$ )-наноаллотропам. Представителей этих систем мы уже упоминали ранее; это оцк-кристалл  $C_{20}$ , или графитоподобный кристалл  $C_{36}$ . Большой ряд иных  $sp^2 + sp^3$ -гибридных углеродных фаз (углеродные пены или хонекомб, глиттер, фуллереновые и нанотрубуллярные полимеры, клесрит и др.) будет представлен в главе 4. Здесь же мы обсудим семейство кристаллов на основе малых фуллеренов  $C_{n<60}$ , которые образуются за счет  $sp^3$  гибридизации этих каркасных частиц. В отличие от **молекулярных** (например фуллерит  $C_{60}$ ) и **молекулярно-ковалентных** (например автоинтеркалированные гипералмазы  $C_{28,40}$ ) эта группа кристаллов получила название **ковалентных фуллеритов**.

Как известно, фуллерены могут полимеризоваться вершинами, ребрами или гранями, в результате часть связей оболочек  $C_n$  из  $sp^2$ -типа трансформируется в  $sp^3$ -связи. Поэтому такие кристаллы иногда называют также **алмазоподобными фуллеритами**.

Таблица 3.5. Полное число изомеров малых фуллеренов  $C_n$  ( $n = 20\text{--}58$ ) [16]

$C_n$	$N_i$	$C_n$	$N_i$	$C_n$	$N_i$	$C_n$	$N_i$
$C_{20}$	1	$C_{30}$	3	$C_{40}$	40	$C_{50}$	271
$C_{22}$	0	$C_{32}$	6	$C_{42}$	45	$C_{52}$	437
$C_{24}$	1	$C_{34}$	6	$C_{44}$	89	$C_{54}$	580
$C_{26}$	1	$C_{36}$	15	$C_{46}$	116	$C_{56}$	924
$C_{28}$	2	$C_{38}$	17	$C_{48}$	199	$C_{58}$	1205

Из значительного числа ( $N_i = 3958$  [16]) малых фуллеренов (и их изомеров, табл. 3.5) наиболее плотноупакованные кристаллы можно получить [41] из **кристаллообразующих полиэдров** (рис. 3.11) при их полимеризации гранями. Такие полиэдры должны состоять только из четных 4, 6, 8, 10-членных колец и обладать рядом других особенностей [41]. Имеется ограниченный класс кристаллообразующих [41, 42] полиэдров, например  $C_{24}$ ,  $C_{48}$  и родственных гетероатомных кластеров  $X_{n12}Y_{n12}$ ,  $n = 1, 2, 3\dots$ . При образовании кристаллов за счет их полимеризации гранями формируются сильные  $sp^3$ -связи, стабилизирующие эти кристаллы.

Полимеризация гранями может привести к случаю, когда все атомы в кристалле будут связаны  $sp^3$ -взаимодействиями, т. е. к образованию **алмазных фуллеритов**. Примерами может служить фуллерит с простой кубической решеткой пк- $C_{24}$ , с гранецентрированной кубической решеткой гцк- $C_{48}$ , и др.

Додекаэдрический кластер  $C_{20}$  представляет собой [16] фуллерен минимального размера, атомный каркас которого составлен 12 пентагонами  $C_5$  (см. рис. 3.11). Высокая реакционная активность  $C_{20}$  способствует спонтанной полимеризации этих молекул с образованием разнообразных 1D–3D-структур, включаящих как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -атомы [16]. К таким структурам относятся фуллериты с орторомбической ( $o$ ) и тетрагональной ( $t$ ) решетками:  $o\text{-}C_{20}$  и  $t\text{-}C_{20}$  соответственно (рис. 3.12).

Интерес к поиску конденсированных фаз  $C_{20}$  мотивирован, в частности, тем, что электрон-фононные взаимодействия для фуллерена  $C_{20}$  гораздо более сильные, чем для  $C_{60}$  [44, 45]. Предполагают, что фазы на основе  $C_{20}$  могут проявлять сверхпроводящие свойства [44, 46]. Расчеты [43, 46, 47] показали, что 1D-структуры (в составе которых число  $sp^3$ -атомов может достигать  $\sim 80\%$ ), а также кристалл  $C_{20}$  с простой кубической ре-

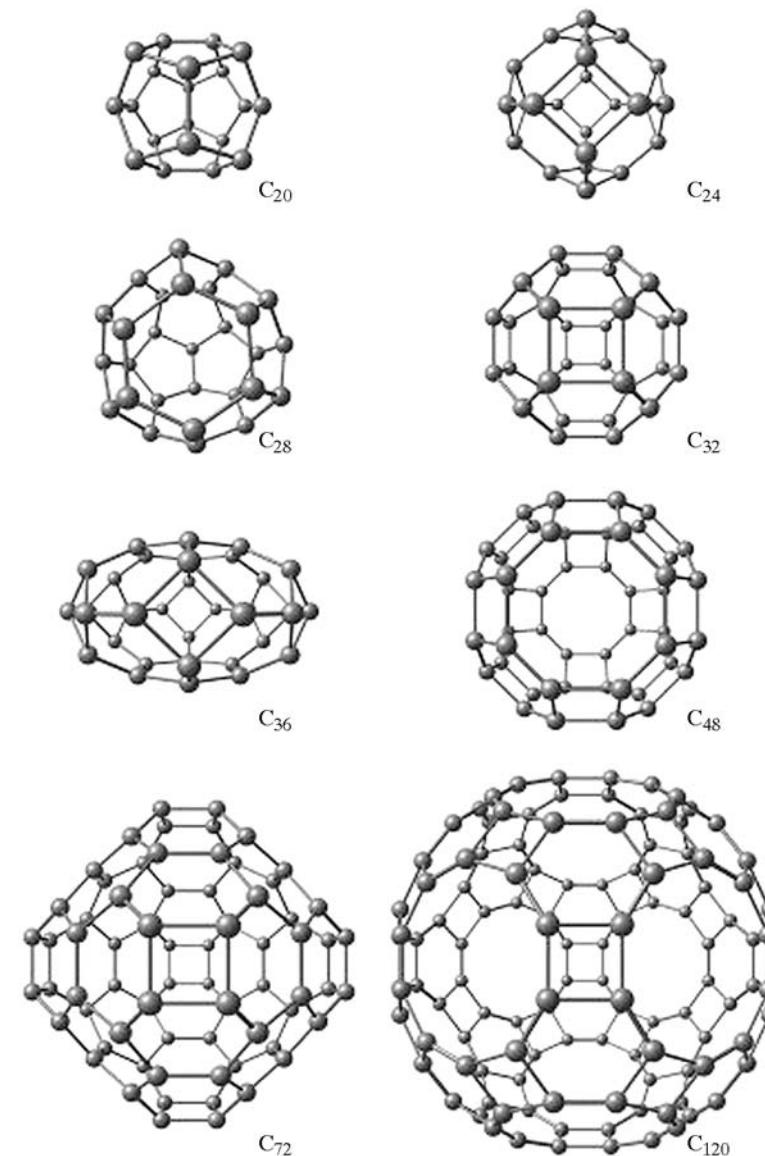


Рис. 3.11. Оптимизированные конфигурации кристаллообразующих кластеров-полиэдров  $C_{2n}$

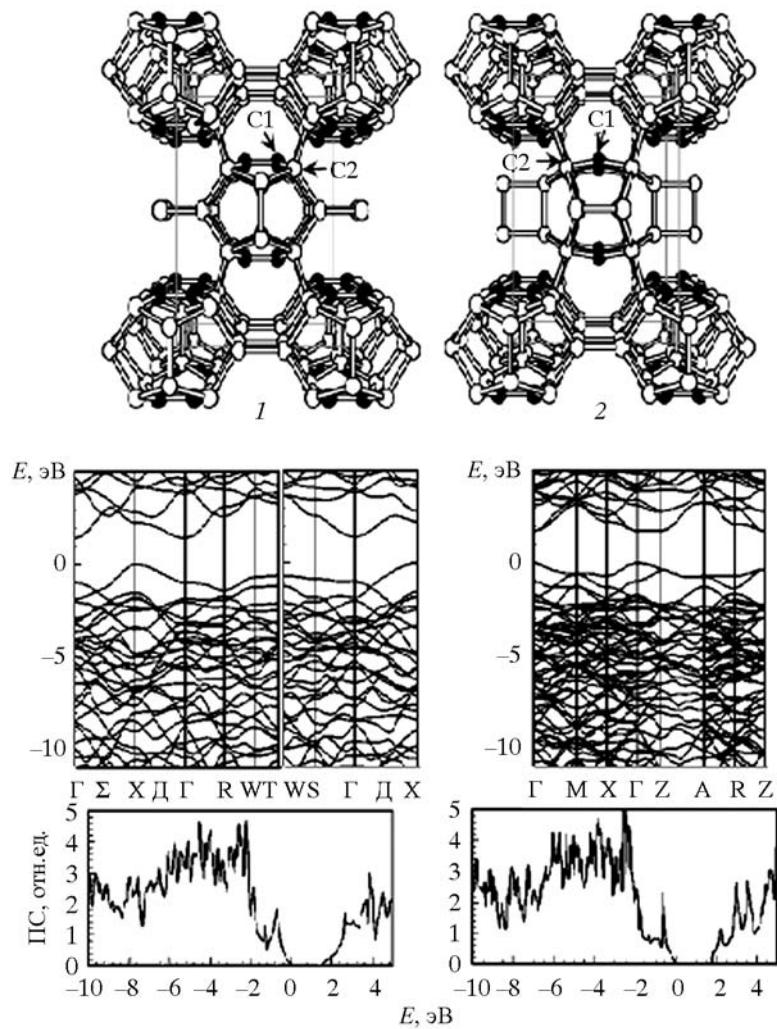


Рис. 3.12. Фрагменты кристаллической структуры (вверху), энергетические зоны (средняя панель) и плотности электронных состояний (внизу) орторомбической ОФ- $C_{20}$  (1) и тетрагональной ТФ- $C_{20}$  (2) фаз  $C_{20}$  [43].  
Выделены  $sp^3$  (C1, ●)- и  $sp^2$  (C2, ○)-атомы

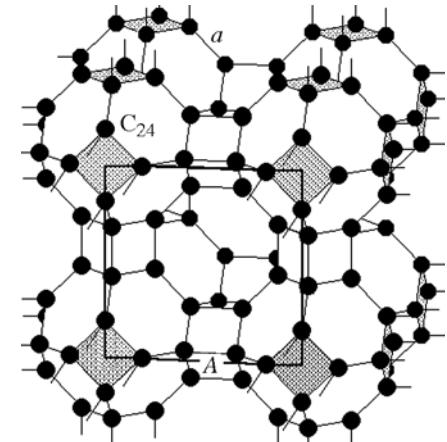
Рис. 3.13. Элементарная ячейка простой кубической решетки из молекул фуллерена  $C_{24}$  ( $A$  — постоянная решетки) [48]

шеткой ПКФ- $C_{20}$  имеют высокие плотности состояний вблизи уровня Ферми, что благоприятствует возникновению сверхпроводимости. Однако эти структуры по отношению к о- $C_{20}$  и т- $C_{20}$  метастабильны. Так, энергия когезии ПКФ- $C_{20}$  составляет около 8.6 эВ — в сравнении с 14.0 и 14.9 эВ для о- $C_{20}$  и т- $C_{20}$  соответственно. Последние фазы являются полупроводниками с ширинами запрещенных щелей около 1.4–1.8 эВ.

Предложен [48] кубический кристалл на основе малого фуллерена  $C_{24}$ . Это наименьший из многогранников, обладающий числом граней (6 квадратов и 8 гексагонов), достаточным для образования кубических решеток. В их числе простая кубическая, где молекулы  $C_{24}$  взаимодействуют за счет ковалентных связей, возникающих между смежными квадратными гранями (рис. 3.13). Такая упомянутая ранее система названа простым кубическим фуллеритом — ПКФ- $C_{24}$ . Согласно расчетам [48], ПКФ- $C_{24}$  является алмазоподобным полимерным полупроводником, который имеет нулевую поляризуемость и высокую пористость, а также должен быть механически прочным и химически инертным, и может быть предложен в качестве низкодиэлектрического материала для интерконнекторов. Кроме того структура ПКФ- $C_{24}$  включает двухмерную решетку цилиндрических нанопор диаметром  $D = 0.41$  нм, которая может быть использована в качестве молекулярных сит.

Ряд других предложенных форм 1D–3D ( $sp^2 + sp^3$ )  $C_{n < 60}$ -полимеров обсуждается в обзоре [16]. В качестве примера на рис. 3.14 демонстрируются возможные кристаллические формы фуллерена  $C_{36}$ .

В неравновесных условиях в рамках одной синтетической процедуры одновременно могут быть получены различные кластеры  $C_n$ , которые затем могут формировать структуры, состо-



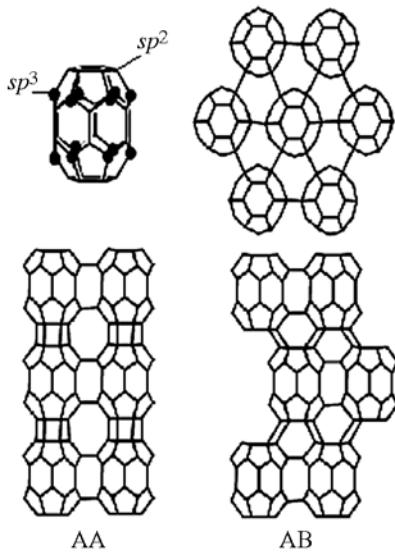


Рис. 3.14. Кристаллы из фуллеренов  $C_{36}$ .  
Вверху – единичный фуллерен  $C_{36}$  (указаны  $sp^3$ - и  $sp^2$ -атомы) и монослои из этих фуллеренов; Внизу – два типа упаковок монослоев  $C_{36}$  в кристалл

ящие из комбинации различных молекул. Например, при осаждении на подложку кластеры  $C_n$  могут образовывать либо неупорядоченные (аморфные) пленки, либо различные плотноупакованные решетки [49, 50]. В качестве примера на рис. 3.15 приводится структура типа клатрата на основе кластеров  $C_{20}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{46}$  [51]. Характерной чертой таких решеток являются большое число атомов в элементарной ячейке, большие параметры решетки и значительные молекулярные пустоты. Например, элементарная ячейка глу-решетки, построенная из молекул  $C_{120}$  и  $C_{48}$ , содержит 168 атомов углерода. Такие решетки по структуре схожи с цеолитами, клат-

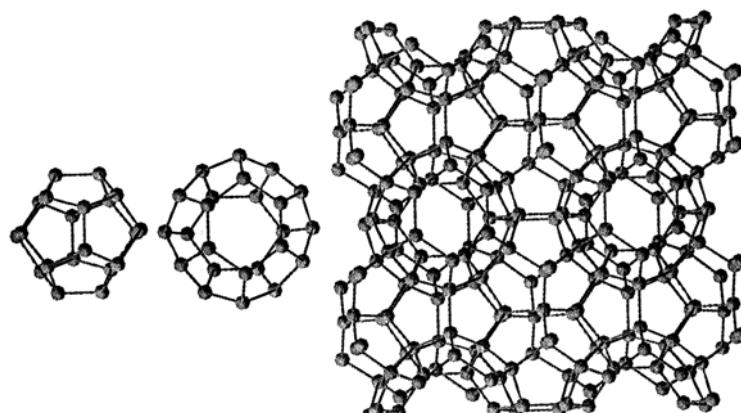


Рис. 3.15. Гипотетические наноаллотропы углерода типа клатрата на основе кластеров  $C_{20}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{46}$  [51]

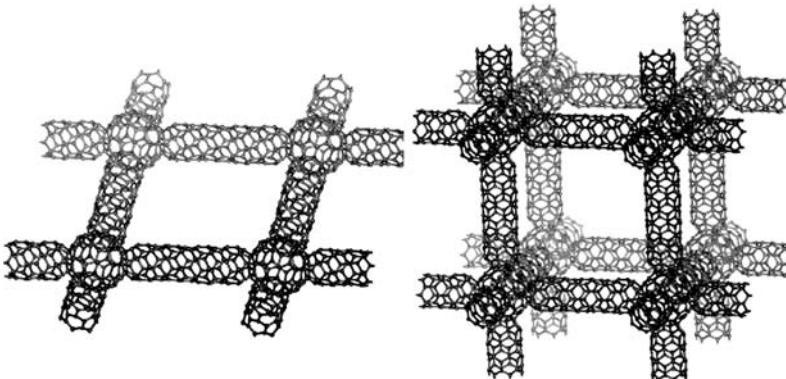


Рис. 3.16. Фрагменты квадратной и кубической «решеток из трубок и фуллеренов» – модельных  $(sp^2 + sp^3)$ -структур [52]

ратами и другими минералами, также состоящими из атомных полиэдров.

Следует упомянуть любопытные «гибридные»  $(sp^2 + sp^3)$ -структуры – теоретически сконструированные ковалентные решетки, которые составлены [52] из фрагментов углеродных нанотрубок, а «узлами» этих решеток являются фуллерены  $C_{n=60,70,80}$  (рис. 3.16). Данные структуры помимо  $sp^2$ -атомов, формирующих оболочки фуллеренов и стенки трубок, содержат четырехкоординированные  $sp^3$ -атомы углерода в области «состыковки». Энергетические оценки [52] показывают, что такие композиты, в принципе, могут оказаться стабильными при комнатной температуре. Примеры других ковалентно-связанных гибридов фуллерен + нанотрубка приводятся в главе 4.

В заключение настоящей главы кратко рассмотрим результаты моделирования кристаллических фаз со структурой типа алмаза на основе неуглеродных фуллеренов.

### 3.5. НЕУГЛЕРОДНЫЕ ГИПЕРАЛМАЗЫ

Наряду с углеродными фуллеренами известно большое семейство неуглеродных каркасных частиц, которые также могут выступать [53] как «строительные блоки» различных конденсированных фаз, в том числе со структурой типа алмаза. Недавно начаты работы [54, 55] по поиску неуглеродных гипералмазных фаз, образованных на основе фуллеренов  $B_{12}N_{12}$ . Гипералмаз об-

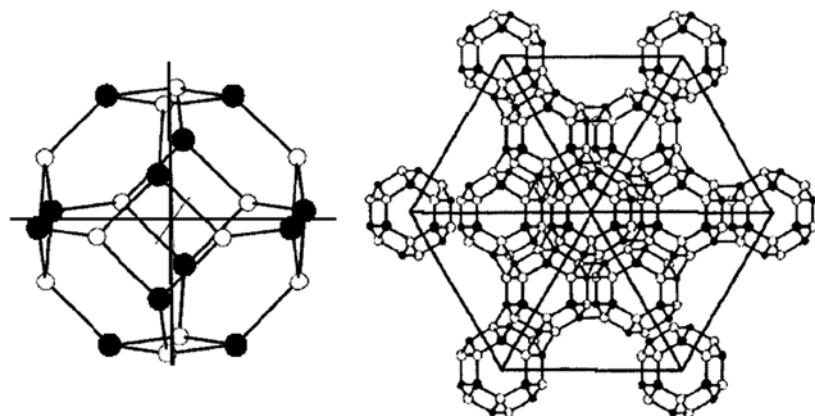


Рис. 3.17. Атомные структуры фуллерена  $B_{12}N_{12}$  и фрагмента решетки гипералмаза  $B_{12}N_{12}$  (в проекции на плоскость (111)) [55]

разуется [54, 55] при тетраэдрической упаковке этих фуллеренов; при этом гексагональные  $B_3N_3$ -границы соседних фуллеренов ориентированы параллельно друг другу так, что между ними образуются гетерополярные B–N-связи (рис. 3.17). В результате каждый атом получает четырехкратное окружение ( $BN_4$  или  $NB_4$ ), т. е. переходит в  $sp^3$ -конфигурацию. Таким образом, для гипералмаза  $B_{12}N_{12}$  достигается максимальная плотность  $sp^3$ -связей (в пересчете на атом), совпадающая с таковой для «обычного» алмазоподобного (кубического) BN. Это принципиально отличает борнитридный гипералмаз от рассмотренного ранее ГА  $C_{28}$ , где  $sp^3$ -конфигурацию принимают лишь четыре из 28 атомов оболочки каждого фуллерена.

Расчеты ГА  $B_{12}N_{12}$  [54, 55] показали, что равновесный параметр этой фазы  $a = 11.91 \text{ \AA}$ , плотность  $\rho = 2.823 \text{ г/см}^3$ , ширина запрещенной щели составляет около 3 эВ. Наиболее примечательным результатом [54, 55] является оценка модуля упругости ГА  $B_{12}N_{12}$ :  $B = 658 \text{ ГПа}$ , который оказался в 1.5 раза больше, чем для алмаза ( $B = 443 \text{ ГПа}$ ) и значительно больше, чем для кубического нитрида бора ( $B = 369\text{--}400 \text{ ГПа}$ ). Этот необычный результат объясняют [54] тем фактом, что углы между B–N-связями в гипералмазе  $B_{12}N_{12}$  ( $90^\circ$  и  $120^\circ$ ) отличаются от равновесных ( $109.47^\circ$ ) в структуре «обычного» алмазоподобного BN, т. е. связи в решетке ГА  $B_{12}N_{12}$  являются напряженными. Под действием внешней нагрузки структура ГА деформируется, переходя в бо-

лее равновесное состояние, когда энергия внутренних напряжений компенсируется внешней нагрузкой.

В целом, рассмотренные гипералмазные кристаллы и родственные фуллериты представляют интересную группу конденсированных фаз, которые относятся к аллотропам углерода со смешанными ( $sp^{2+\delta} + sp^3$ ) электронными конфигурациями. В отличие от «традиционных» молекулярных фуллеритов, основным типом связывания фуллеренов в их решетках является ковалентный тип взаимодействий. Как отмечалось, наиболее привлекательные материаловедческие перспективы этих систем связаны с их малой плотностью и высокой пористостью, что придает им интерес в качестве материалов для аккумуляции легких газов или матриц для интеркаляции различными атомами или молекулами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Popov M., Koga Y., Fujiwara S. et al. // New Diamond Frontier Carbon Technol., 2002. V. 12. P. 229.
- Fisher J.E., Bendele G., Dinnebier R. et al. // J. Phys. Chem. Solids, 1995. V. 56. P. 1445.
- Rao A.M., Eklund P.C. // Mater. Sci., 1996. V. 232. P. 173.
- Blyander D.M., Kleinman L. // Phys. Rev., 1993. V. B47. P. 10967.
- Kaxiras E., Zeger L., Antonelli A., Juan Y. // Phys. Rev., 1994. V. B49. P. 8446.
- Zeger L.M., Juan Y., Kaxiras E., Antonelli A. // Phys. Rev., 1995. V. B52. P. 2125.
- Kim J., Galli G., Wilkins J.W., Canning A. // J. Chem. Phys., 1998. V. 108. P. 2631.
- Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // ФТТ, 2004. Т. 46. С. 1522.
- Seifert G., Enyashin A.N., Heine Th. // Phys. Rev., 2005. V. B72. P. 012102.
- Enyashin A.N., Gemming S., Heine Th. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2006. V. 8. P. 3320.
- Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // Письма в ЖЭТФ, 2008. Т. 87. С. 373.
- Еняшин А.Н., Бекенев В.Л., Овсянникова Л.И. и др. // Российские нанотехнологии, 2008. Т. 3. С. 79.
- Guo T., Diener M.D., Chai Y. et al. // Science, 1992. V. 257. P. 1661.
- Kroto H.W., Walton D.R.M. // Chem. Phys. Lett., 1993. V. 214. P. 353.
- Chen Z., Jiao H., Buehl M. et al. // Theor. Chem. Acc., 2001. V. 106. P. 352.
- Lu X., Chen Z. // Chem. Rev., 2005. V. 105. P. 3643.

17. Dunlap B.I., Haeberlen O.D., Roesch N. // J. Phys. Chem., 1992. V. 96. P. 9095.
18. Pederson M.R., Laouini N. // Phys. Rev., 1993. V. B48. P. 2733.
19. Jackson K., Kaxiras E., Pederson M.R. // Phys. Rev., 1993. V. B48. P. 17556.
20. Ивановский А.Л., Макурин Ю.Н., Софронов А.А. // Коорд. химия, 2000. Т. 26. С. 763.
21. Makurin Y.N., Sofronov A.A., Gusev A.I., Ivanovsky A.L. // Chem. Phys., 2001. V. 270. P. 293.
22. Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // Коорд. химия, 2000. Т. 26. С. 431.
23. Макурин Ю.Н., Софронов А.А., Ивановский А.Л. // Коорд. химия, 2003. Т. 26. С. 496.
24. Choho K., Van der Woude G., Van Lier G., Geerlings P. // J. Mol. Struct. Theochem, V. 417. P. 265.
25. Canning A., Galli G., Kim J. // Phys. Rev. Lett., 1997. V. 78. P. 4442.
26. Galli G. // Comput. Mater. Sci., 1998. V. 12. P. 242.
27. Menon M., Richter R. // Phys. Rev., 1999. V. B60. P. 13322.
28. Diederich F., Gomez-Lopez M. // Chem. Soc. Rev., 1999. V. 28. P. 263.
29. Geckeler K.E., Samal S. // Polym. Int., 1999. V. 48. P. 743.
30. Prato M. // Top. Curr. Chem., 1999. V. 199. P. 173.
31. Paillard V., Mélinon P., Dupuis V. et al. // Phys. Rev. Lett., 1993. V. 71. P. 4170.
32. Paillard V., Mélinon P., Dupuis V. et al. // Phys. Rev., 1994. V. B49. P. 11433.
33. Zhu W., Pan Z., Ho Y., Wang Y. // J. Appl. Phys., 2000. V. 88. P. 6836.
34. Breda N., Broglia R.A., Colo G. et al. // Phys. Rev., 2000. V. B62. P. 130.
35. Gunnarsson O. // Rev. Mod. Phys., 1997. V. 69. P. 575.
36. Romero N.A., Kim J., Martin R.M. // Phys. Rev., 2004. V. B70. P. 140504.
37. Salcedo R., Sansores L.F. // J. Mol. Struct. (Theochem), 1998. V. 422. P. 245.
38. Albertazzi E., Domene C., Fowler P.W. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys., 1999. V. 1. P. 2913.
39. Cui M., Zhang H., Ge M. et al. // Chem. Phys. Lett., 1999. V. 309. P. 344.
40. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // Phys. Rev., 2008. V. B77. P. 113402.
41. Покропивный В.В., Овсянникова Л.И., Ковригин С.В. // ФТТ, 2007. Т. 49. С. 2224.
42. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V., Oleinik G.S. et al. // J. Solid State Chem., 2000. V. 54. P. 212.
43. Okada S., Miyamoto Y., Saito M. // Phys. Rev., 2001. V. B64. P. 245405.
44. Adams G.B., Sankey O.F., Page J.B., O'Keeffe M. // Chem. Phys., 1993. V. 176. P. 61.
45. Devos A., Lannoo M. // Phys. Rev. B, 1998. V. 58. P. 8236.
46. Miyamoto Y., Saito M. // Phys. Rev. B, 2001. V. 63. P. 161401.
47. Chen Z., Heine T., Jiao H. et al. // Chem. Eur. J., 2004. V. 10. P. 963.
48. Покропивный В.В., Покропивный А.В. // ФТТ, 2004. V. 46. P. 380.
49. Zeger L.M., Juan Yu.M., Kaxiras E., Antonelli A. // arXiv:cond-mat/950205/1995.
50. Perotton C.A., Jornada J.A. // Phys. Rev. B., 2002. V. 65. P. 224208.
51. Demkov A.A., Windl W., Sankey O.F. // Phys. Rev. B., 1996. V. 53. P. 11288.
52. Lin Y., Cai W., Shao X. // Chem. Phys., 2006. V. 331. P. 85.
53. Alexandre S.S., Nunes R.W., Chacham H. // Phys. Rev., 2002. V. B66. P. 085406.
54. Покропивный В.В., Бекенев В.Л. // Физ. техника полупроводников, 2006. Т. 40. С. 656.
55. Покропивный В.В., Смоляр А.С., Покропивный А.В. // ФТТ, 2007. Т. 49. С. 562.

## Глава 4

### ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ФАЗЫ И НАНОСТРУКТУРЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ $sp^3$ -АТОМЫ УГЛЕРОДА В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИИ

Гибридные углеродные наноструктуры и фазы образуют большой класс углеродных материалов, в которых атомы углерода находятся в состояниях с различной степенью гибридизации. Структурно классифицировать такие материалы можно по соотношению атомов, имеющих по два, три или четыре атома в первой координационной сфере и образующих с этими атомами ковалентные связи; конечно, при этом надо учитывать также степень гибридизации, в которой находятся составляющие их атомы (см. главу 1). Степень гибридизации атомов, в которых находятся в этих фазах атомы, не обязательно должна быть дискретна, и, в общем случае, материал может состоять из атомов, находящихся в десятках различных гибридных состояний.

В более простой классификации все эти материалы можно разделить на четыре упомянутые ранее подтипа:  $sp-sp^2$ ,  $sp-sp^3$ ,  $sp^2-sp^3$  и  $sp-sp^2-sp^3$ , с оговоркой, что в системах могут присутствовать не только дискретные  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -, но и промежуточные  $sp^{1+\delta}$ -,  $sp^{2+\delta}$ - и  $sp^{3+\delta}$ -состояния, которые в зависимости от степени их близости к дискретным считаются примерно им соответствующим.

Далее приведем описание углеродных фаз и наноструктур, содержащих  $sp^3$ - или  $sp^{3+\delta}$ -гибридизированные атомы, относимых к различным подтипам.

#### 4.1. КАРБИНОАЛМАЗНЫЕ ФАЗЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ $sp^3 + sp^1$ -АТОМОВ

Рассмотрим особенности структуры и возможные механизмы формирования гибридных  $sp-sp^3$ -углеродных фаз, в которых  $sp^3$ -гибридизированные атомы соединяются атомами в состоянии  $sp$ -гибридизации. Первой из теоретически предсказанных

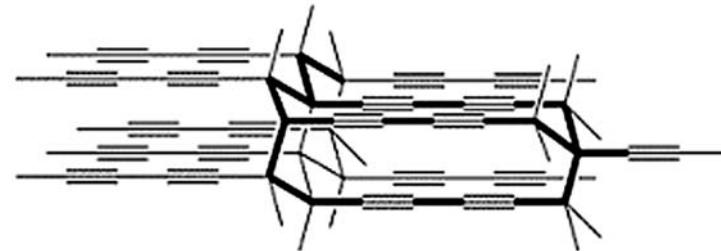


Рис. 4.1. Структура слоисто-цепочечного углерода [1]

фаз такого типа является карбино(полиино)алмаз, или слоисто-цепочечный углерод [1]. Его структура состоит из алмазоподобных слоев  $sp^3$ -гибридизированных атомов, которые связаны друг с другом короткими углеродными полииновыми цепочками из  $sp^1$ -гибридизированных атомов так, что эти цепочки перпендикулярны слоям (рис. 4.1). Такая фаза была предложена в качестве переходной при превращении графита в алмаз под действием ударных волн [1].

Другой гипотетической структурой, предложенной в работе [2], является супералмаз. Его структура такова, что каждый атом углерода, находящийся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, соединяется с другими  $sp^3$ -атомами посредством цепочек из четырех  $sp^1$ -атомов (рис. 4.2) [2, 3]. Возможный способ синтеза супералмаза предполагается в результате полимеризации углеводородных молекул в виде углеродного каркаса, из которых возможно сконструировать супералмазную структуру [2, 3].

Теоретически возможно получение большого числа веществ с  $sp-sp^3$ -гибридной структурой на основе уже известных материалов, состоящих из  $sp^3$ -атомов. Рассмотрим закономерности формирования таких структур и схему их классификации. При этом ограничимся рассмотрением только таких структур, в

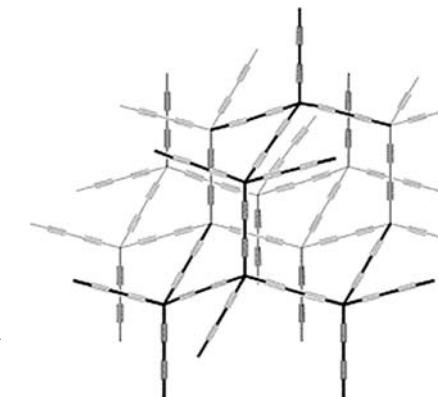


Рис. 4.2. Структура супералмаза [2]

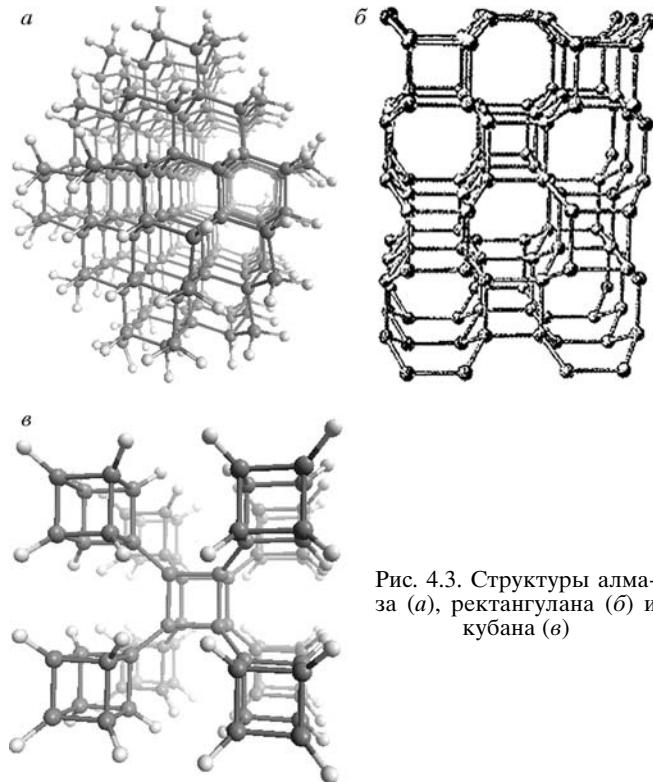


Рис. 4.3. Структуры алмаза (а), ректангулана (б) и кубана (в)

которых все  $sp^3$ -атомы находятся в одинаковых структурных состояниях [4, 5].

Наиболее подходящим критерием, который можно положить в основу классификационной схемы этих материалов, может служить степень отличия структур  $sp-sp^3$ -фаз от структуры исходных фаз, состоящих только из  $sp^3$ -атомов [5]. Количественно этот критерий может быть выражен отношением атомов, находящихся в состояниях  $sp$ - и  $sp^3$ -гибридизации. Получение нового  $sp-sp^3$ -гибридного материала можно модельно представить как результат «вставки» в структуру «чистого»  $sp^3$ -материала карбоновых цепочек, состоящих из  $sp$ -атомов. Структура получаемой в результате  $sp-sp^3$ -фазы будет наследовать особенности структуры исходной фазы – алмаза, ректангулана или суперкубана (рис. 4.3).

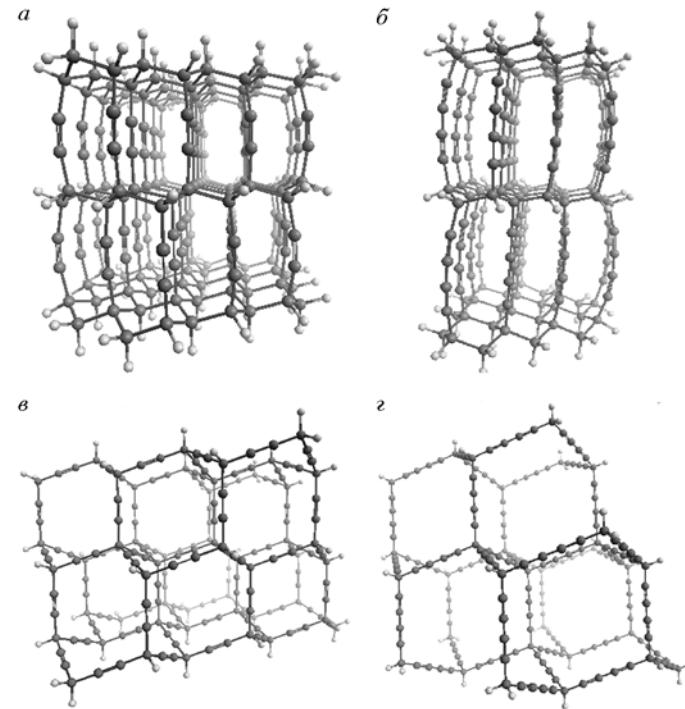


Рис. 4.4. Геометрически оптимизированные кластеры  $\alpha$ -карбиноалмаза-1 (а),  $\alpha$ -карбиноалмаза-2 (б),  $\delta$ -карбиноалмаза-1 (в) и  $\delta$ -карбиноалмаза-2 (г)

Рассмотрим первый класс возможных карбиноалмазных фаз для случая, когда исходной является структура алмаза. Для этих фаз для каждого  $sp^3$ -атома одна из четырех ковалентных связей с другими  $sp^3$ -атомами заменена на связь с  $sp$ -атомом. Это ведет к образованию структуры супералмаза, в которой все карбиновые цепочки, находящиеся между  $sp^3$ -гибридизированными атомами, расположены вдоль одной оси [2, 3]. Для этого типа структуры вводится обозначение  $\alpha$ -карбиноалмаз (рис. 4.4, а, б) [5].

Другой тип  $sp-sp^3$ -гибридных структур можно получить заменой двух связей каждого  $sp^3$ -гибридизированного атома в структуре алмаза на связи с атомами, находящимися в состоянии  $sp$ -гибридизации. Структуры такого типа впервые были предложены в работах [4, 5] и названы  $\beta$ -карбиноалмазными фазами.

Следующий тип карбиноалмазов образуется заменой трех углерод-углеродных связей между  $sp^3$ -гибридизированными атомами на связи с  $sp$ -атомами. Предлагаемое название для такого типа структур  $\gamma$ -карбиноалмаз [5].

Еще один тип  $sp-sp^3$ -гибридных структур можно получить, если каждый  $sp^3$ -атом все четыре связи будет образовывать с  $sp$ -атомами. Такой тип карбиноалмазов был предложен в работе [1] и носит название слоисто-цепочечного углерода согласно описываемой схеме классификации обозначение для этого структурного типа  $\delta$ -карбиноалмаз (рис. 4.4, в, г) [5].

Следующий критерий, по которому можно дифференцировать типы карбиноалмазов, длина карбиноевых цепочек, образованных  $sp$ -гибридизированными атомами. Так, различают структуры супералмаза-1, супералмаза-2, супералмаза-3 и т. д. (или  $\alpha$ -карбиноалмаз-1,  $\alpha$ -карбиноалмаз-2 и т. д.), где коэффициенты 1, 2, 3... обозначают число пар  $sp$ -гибридизированных атомов, образующих карбиноевые цепочки, (см. рис. 4.4) [4, 5].

Еще один критерий, пользуюсь которым можно оценить различные типы карбиноалмазов, заключается во взаимной ориентации осей, вдоль которых направлены карбиноевые цепочки, образующие структуру карбиноалмазов, и ковалентные связи между  $sp^3$ -гибридизированными атомами. Однако перебор всех возможных комбинаций для  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ -алмазов показывает, что получаемые для каждого из подтипа фазы имеют эквивалентные структуры и новых структурных разновидностей нет.

Второй класс карбиноалмазных фаз может быть сконструирован на основе структуры суперкубана [6], которая получается в результате полимеризации кубановых  $C_8H_8$  молекул [7, 8]. В суперкубане углеродные атомы должны 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  $90^\circ$  (см. рис. 4.3) [6]. Тогда, пользуясь описанной выше методологией, на основе суперкубана возможно получение четырех видов структурных разновидностей  $sp-sp^3$ -углеродных фаз [5].

Первая из них –  $\alpha$ -карбинокубан – образуется при замене одной из четырех связей каждого  $sp^3$ -атома на связь с  $sp$ -гибридизированным атомом. Анализ этого типа карбинокубана показал, что в зависимости от того, какие из связей заменяются на карбиноевые цепочки, можно получить две различные фазы:  $\alpha 1$ - или  $\alpha 2$ -карбинокубан. Для  $\alpha 1$ -карбинокубана у каждого  $sp^3$ -атома на

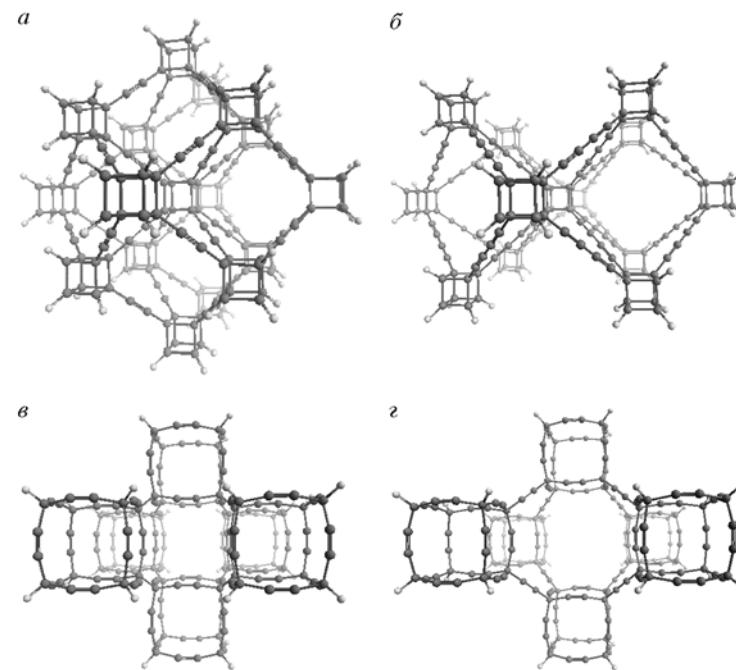


Рис. 4.5. Геометрически оптимизированные кластеры  $\alpha$ -карбинокубана-1 (а),  $\alpha$ -карбинокубана-2 (б),  $\gamma$ -карбинокубана-1 (в) и  $\delta$ -карбинокубана-1 (г)

карбиноевую цепочку заменяется одна из трех связей, углы между которыми составляют  $90^\circ$ . В  $\alpha 2$ -карбинокубане заменяется та связь, угол между которой и всеми прочими составляет  $125.26^\circ$ . Структурно эти фазы отличаются тем, что в  $\alpha 1$ -карбинокубане карбиноевые цепочки располагаются под углами  $90^\circ$  друг к другу, тогда как в  $\alpha 2$ -карбинокубане все они ориентированы вдоль одной оси (рис. 4.5, а, б).

Вторая  $sp-sp^3$ -структура, которую можно построить на основе кубана –  $\beta$ -карбинокубан, образуется заменой двух связей у каждого  $sp^3$ -атома на связи с карбиновыми цепочками. Для данного типа карбинокубана возможно всего шесть способов замены связей на карбиноевые цепочки, но большинство из них эквивалентные и в результате различных структурных разновидностей получается только две –  $\beta 1$ -карбинокубан и  $\beta 2$ -карбинокубан. Для  $\beta 1$ -карбинокубана заменяются две связи, формирую-

щие ребра куба, а в  $\beta$ 2-карбинокубане – одна из связей на ребре куба и связь, соединяющая кубы. В результате в обеих структурных разновидностях половина карбиноевых цепочек ориентирована вдоль одной оси, а вторая половина – вдоль другой. Различие состоит в том, что угол между этими осями в  $\beta$ 1-карбинокубане составляет  $90^\circ$ , а в  $\beta$ 2-карбинокубане  $125.26^\circ$  [5].

Третий тип карбинокубановых фаз возможно получить заменой трех из четырех  $sp^3$ -связей на  $sp$ -связи. Такие структуры называются  $\gamma$ -карбинокубановыми фазами. Для них возможно существование двух разновидностей –  $\gamma$ 1- и  $\gamma$ 2-карбинокубанов, различающихся взаимной ориентацией карбиноевых цепочек и  $sp^3$ - $sp^3$ -связей, рис. 4.5, в.

Четвертый тип карбинокубана, можно построить заменой всех четырех связей у всех  $sp^3$ -атомов на связи с атомами, находящимися в состоянии  $sp$ -гибридизации ( $\delta$ -карбинокубан) рис. 4.5, г [5]. Кроме того в зависимости от длины карбиновой цепочки возможны разновидности описанных структур карбинокубанов, например  $\alpha$ -карбинокубан-1,  $\alpha$ -карбинокубан-2 и др.

Еще одной структурой, на основе которой возможно получение карбиноалмазных структур, ректангулан (*fully rectangulated carbon phase*) (см. рис. 4.3) [9]. Возможно формирование  $\alpha$ ,  $\beta$ 1,  $\beta$ 2,  $\gamma$  и  $\delta$ -карбиноректангуланов (рис. 4.6) [5].

В работе [5] выполнены расчеты параметров структуры супералмаза-1, супералмаза-2,  $\alpha$ 1-карбинокубана-1,  $\alpha$ 1-карбинокубана-2,  $\gamma$ -карбинокубана-2,  $\delta$ -карбинокубана-1,  $\beta$ 1-карбиноректангулана-1,  $\gamma$ -карбиноректангулана-1,  $\gamma$ -карбиноалмаза-2,  $\delta$ -карбиноалмаза-1. Для расчета параметров структуры карбиноалмазных фаз на первом этапе были построены кластеры рассмотренных структур, которые содержали примерно одинаковое количество атомов углерода. Оборванные углерод-углеродные связи, находящиеся на границе кластера, были скомпенсированы присоединением атомов водорода.

Так, для структуры  $\alpha$ -карбиноалмаз-1 число атомов углерода составило 208, а для структуры  $\alpha$ -карбиноалмаз-2 – 189, при этом общее число атомов составило 296 и 255 соответственно. Далее была проведена геометрическая оптимизация полученных кластеров для каждой исследованной структуры методами молекулярной механики (MM+). В результате расчетов установлена возможность устойчивого существования гибридных  $sp$ - $sp^3$ -структур, представленных на рис. 4.4–4.6. В табл. 4.1 приведены параметры элементарных ячеек  $sp$ - $sp^3$ -фаз, найденные

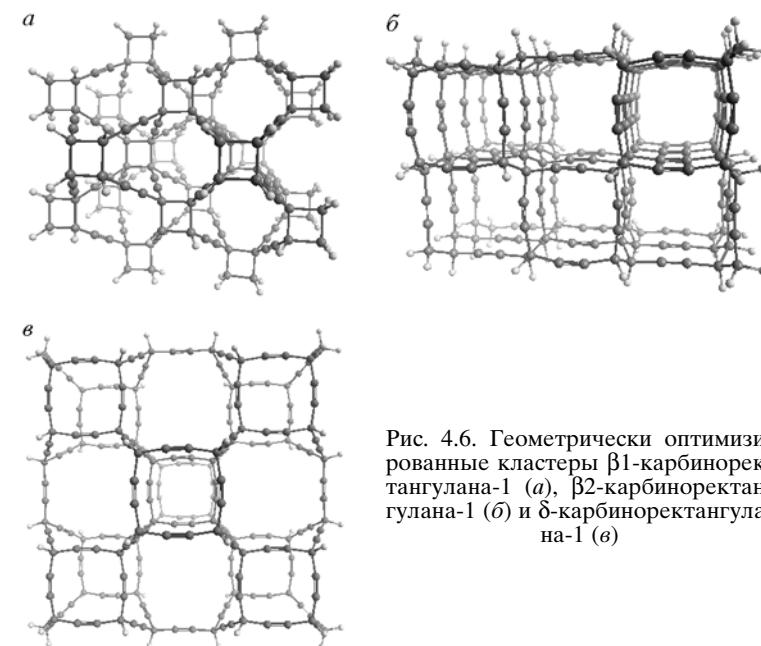


Рис. 4.6. Геометрически оптимизированные кластеры  $\beta$ 1-карбиноректангулана-1 (а),  $\beta$ 2-карбиноректангулана-1 (б) и  $\delta$ -карбиноректангулана-1 (в)

по той же методике параметры ячеек в кластерах алмаза и ректангулана, а также энергетические характеристики оптимизированных кластеров различных карбиноалмазов. Удельная энергия, приходящаяся на один атом кластера ( $E_C$ ), вычислена расширенным методом Хюккеля. Сравнительный анализ энергетических характеристик показал, что все исследованные гибридные структуры менее энергетически выгодные, чем алмаз.

Наиболее энергетически выгодна (после алмаза) структура  $\delta$ -карбиноректангулана-1, для которой  $E_C$  на 2.5 % больше, чем для алмаза. Менее энергетически выгодны по сравнению с предыдущей супералмаз-1, для которого  $E_C$  на 4.7 % меньше, чем для алмаза. Дальнейший ряд структур по убыванию энергетической выгодности выглядит так: супералмаз-2,  $\beta$ -карбиноалмаз-1,  $\alpha$ -кубан-1, карбиноалмаз-1,  $\alpha$ -кубан-2, карбиноалмаз-2,  $\gamma$ -кубан-1 и  $\delta$ -кубан-1. Для всех рассчитанных структур наблюдается следующая закономерность: величина  $E_C$  в одной и той же разновидности карбиноалмаза увеличивается с увеличением доли  $sp$ -атомов в ней.

Таблица 4.1. Структурные и энергетические параметры  $sp-sp^3$ -фаз, алмаза и ректангулана.  $M = sp/sp^3$

Фаза	$M$	$a$ , нм	$c$ , нм	Сингония	$E_{ya}$ , ккал/моль
Алмаз	—	0.356	—	Куб.	−1875.37
Ректангулан	—	0.417	0.267	Тетра.	—
$\delta$ -карбиноректангулан-1	0.80	1.120	0.717	—“—	−1829.66
$\alpha$ -карбиноалмаз-1	0.50	0.252	0.930	Гекса.	−1788.77
$\alpha$ -карбиноалмаз-2	0.67	0.252	1.447	—“—	−1766.78
$\beta$ -карбиноректангулан-1	0.67	0.601	0.717	Тетра.	−1734.07
$\alpha_1$ -карбинокубан-1	0.75	0.739	—	Куб.	−1732.88
$\delta$ -карбиноалмаз-1	0.75	0.956	—	—“—	−1726.46
$\alpha_1$ -карбинокубан-2	0.83	1.105	—	—“—	−1725.37
$\delta$ -карбиноалмаз-2	0.86	1.553	—	—“—	−1708.49
$\gamma$ -карбинокубан-1	0.64	1.037	—	—“—	−1697.19
$\delta$ -карбинокубан-1	0.73	1.354	—	—“—	−1692.66

Один из наиболее вероятных путей синтеза  $sp-sp^3$ -углеродных фаз может заключаться в полимеризации углеводородных молекул, имеющих структуру, близкую к таковой фрагментов, из которых может быть сформирована та или иная гибридная фаза. Обязательным для таких молекул должно быть требование, чтобы в их составе присутствовали углеродные атомы в разных гибридизированных состояниях ( $sp$  и  $sp^3$ ). Например, формирование супералмаза ( $\alpha$ -карбиноалмаза) возможно из углеводородных молекул  $C_9H_4$ , в которых один углеродный атом находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, а восемь остальных – в  $sp$ -состоянии [2, 3]. Формирование  $sp-sp^3$ -фаз путем конденсации углеродного пара, представляется маловероятным, так как углеродные атомы при одинаковых термодинамических условиях будут стремиться конденсироваться в состояниях с одинаковой гибридизацией.

Поиск путей синтеза  $sp-sp^3$ -фаз может иметь большое практическое значение, поскольку такие фазы обладают структурой с большим числом пор нанометровых размеров, причем в различных фазах геометрические размеры пор могут варьироватьсь в широких пределах. Поэтому  $sp-sp^3$ -фазы могут найти применение как молекулярные сита для селекции молекул жидкостей и газов. Их преимуществом по сравнению с материалами, используемыми в качестве молекулярных сит в настоящее время (например по сравнению с цеолитами), заключается в том, что

ковалентный характер связей в  $sp-sp^3$ -углеродных фазах будет препятствовать образованию химических связей между решеткой и адсорбируемыми в нее атомами газов или жидкостей.

#### 4.2. $sp^2-sp^3$ -ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ФАЗЫ

В  $sp^2-sp^3$ -гидридных углеродных материалах атомы находятся в состояниях  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации. К таким структурам можно отнести алмазоподобные нанокристаллы, икосаэдрические наноалмазы, алмазоподобные нановолокна и нанотрубки, рассмотренные в главе 2, а также гипералмазы и родственные им структуры (см. главу 3).

В этом разделе рассмотрим другие известные  $sp^2-sp^3$ -гидридные углеродные материалы: углеродную пену, или хонекомб, глиттер, фуллереновые полимеры, ковалентно-связанные ассоциаты нанотрубок и фуллеренов [10–15, 18–25, 27–30].

Первый из  $sp^2-sp^3$ -гидридных углеродных материалов, известный как углеродная пена (*carbon foam*), или хонекомб (сотовая структура), был предложен в теоретических работах [10, 11]. В дальнейшем выполнен тщательный теоретический анализ структуры, электронных и механических свойств углеродной пены [12–15].

Сотовая структура углеродной пены получается в результате сшивки фрагментов графеновых слоев из  $sp^2$ -гидризованных атомов в трехмерную структуру  $sp^3$ -гидризованными атомами (рис. 4.7). Соединение графеновых слоев в трехмерную структуру осуществляется так, что угол между плоскостями составляет  $120^\circ$ , и они замыкаются в шестиугольные призмы. В зависимости от ориентации углерод-углеродных связей относительно оси призм различают *zigzag* (рис. 4.7, *a–в*) и *armchair* (рис. 4.7, *в, г*) структурные разновидности углеродной пены [15]. Также возможно формирование политипов, отличающихся шириной графеновых слоев, из которых состоят призмы хонекомба. Для обозначения таких политипов используется пара индексов (*N, M*), задающих ширину соседних фрагментов графеновых слоев в призмах. Ширина графенового слоя составляет *N* или *M* гексагонов. Для политипов, в которых *N = M*, все грани призм имеют одинаковые размеры (рис. 4.7, *b, в, г*).

Соотношение  $sp^2:sp^3$  атомов в различных политипах углеродной пены тем больше, чем больше значение индексов *N* и *M*. Уменьшение последних *N* и *M* до нуля приводит к трансформа-

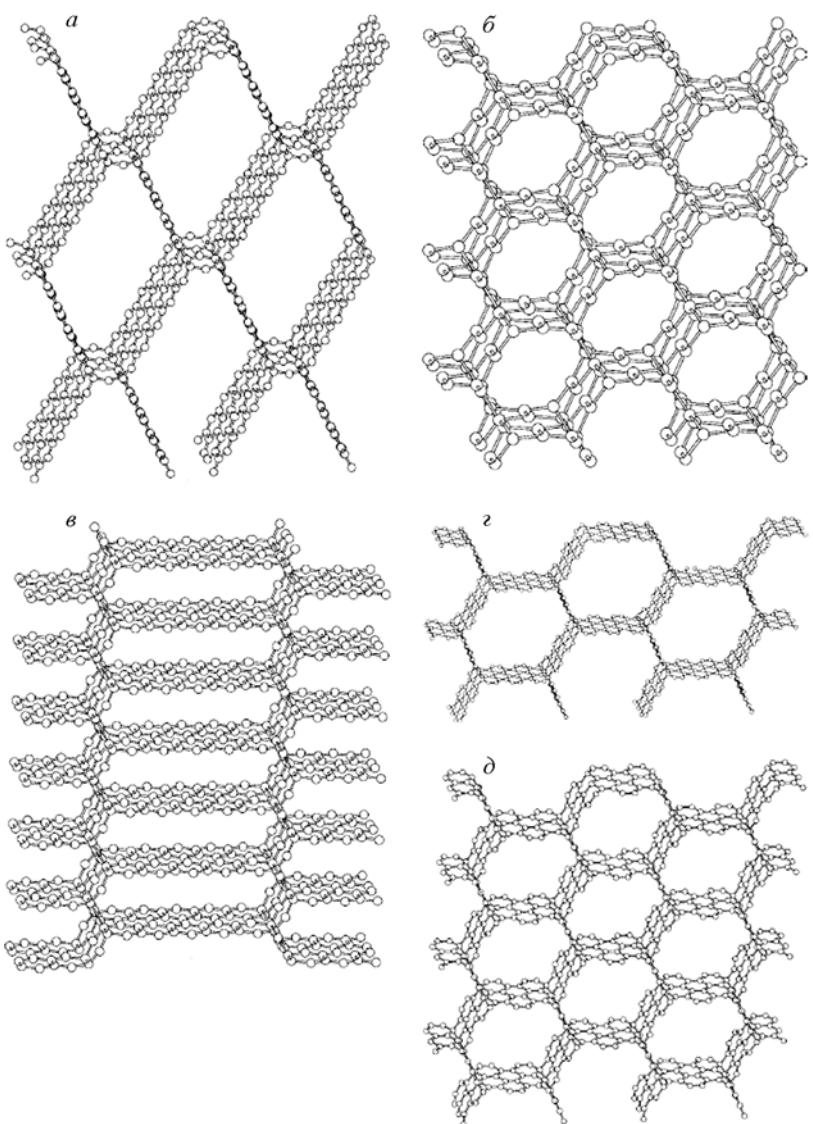
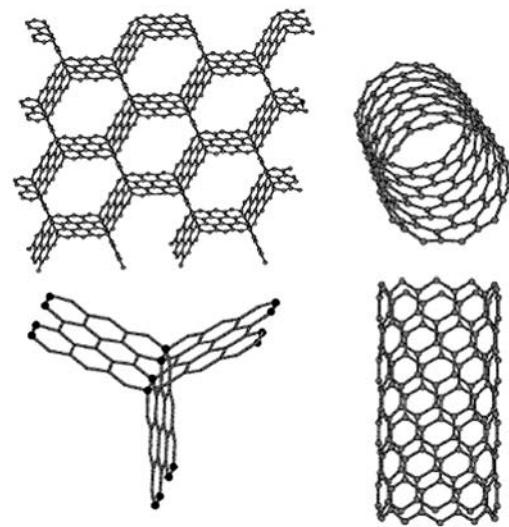


Рис. 4.7. Углеродная пена (*carbon foam*) со структурой: а–в *zigzag* (1.5) (1.1) и (5.1) соответственно; г, д – *armchair* (5.5) и (3.3) соответственно [15]

Рис. 4.8. Соответствие структуры *zigzag* (3.3) углеродной пены структуре *zigzag* углеродной нанотрубки (10.0) [15]



ции структуры углеродной пены в алмазную, так что *zigzag*-хонекомб-структура трансформируется в гексагональный алмаз, а *armchair*-хонекомб-структура – в алмазную структуру с кубической элементарной ячейкой. Плотность углеродных пен варьируется в широком диапазоне, но не превышает плотность графита. Единственным исключением является *zigzag* хонекомб (1,1), плотность которого составляет  $2.42 \text{ г}/\text{см}^3$  [15]. Низкая плотность углеродных пен и большой объем пор их структуры делает эти материалы перспективными для использования в качестве молекулярных сит или для хранения водорода [16, 17]. Углеродные пены можно использовать также в качестве конструкционных материалов, так как, согласно теоретическим оценкам механические характеристики хонекомб-структур варьируются в интервале значений, характерных для графита и алмаза, и изменяются пропорционально соотношению углеродных атомов в различных гибридизированных состояниях [15].

Электронные свойства углеродных пен [15] близки к таким для углеродных нанотрубок. Структура углеродных пен (N, N) соответствует структуре углеродных нанотрубок (например структура *zigzag*-(3,3)-хонекомба близка к структуре *zigzag* углеродной нанотрубки (10.0), рис. 4.8), поэтому углеродные пены с *armchair*-структурой должны обладать металлическими свойствами, в то время как для *zigzag*-хонекомбов в зависимости от ширины графеновых слоев свойства могут быть как металлическими, так и полупроводниковыми.

Еще одна  $sp^2$ – $sp^3$ -гибридная углеродная фаза, названная глиттером (*glitter*), предложена в 1994 г. Бакнумом и Хоффманом [18].

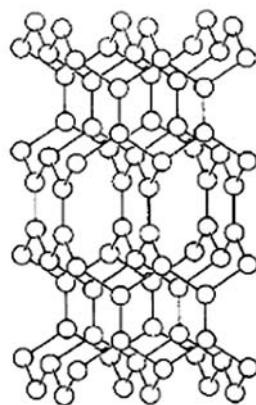


Рис. 4.9. Структура глиттера (*glitter*) [19]

Кристаллическая решетка глиттера представляет собой аналог кристаллической решетки фаз  $B_2C$  и  $CN_2$ , и построена из  $sp^2$ - и  $sp^3$ -атомов углерода (рис. 4.9) [18–20]. Соотношение атомов  $sp^3:sp^2$  в данной структуре составляет 1:2. Пространственная группа  $P4_2/mmc$ , параметры решетки  $a = 0.253$  нм и  $c = 0.598$  нм, расчетная плотность  $3.12$  г/см $^3$  [19]. Теоретические оценки модуля Юнга глиттера показывают, что его значение должно быть близким к таковому для алмаза [20].

Кроме теоретических исследований  $sp^2-sp^3$ -гибридных углеродных фаз имеются многочисленные экспериментальные работы, посвященные поиску путей синтеза таких соединений [21–25, 27–29]. Одним из способов получения  $sp^2-sp^3$ -гибридных углеродных материалов является обработка фуллеритов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  высокими давлениями [21–23]. При этом, по-видимому, происходит полимеризация фуллеренов, в результате которой часть атомов переходит из состояния  $sp^{2+\delta}$ - в состояние  $sp^3$ -гибридизации и между фуллеренами образуются прочные ковалентные связи. Эта возможность подтверждается экспериментально наблюдаемым формированием молекул  $C_{120}$  и  $C_{180}$ , которые образуются из двух и трех молекул  $C_{60}$  соответственно [26]. Механизм образования таких  $sp^2-sp^3$ -наноструктур рассмотрен в раздел 4.5.

Протекание реакций полимеризации между фуллеренами делает возможным синтез фуллереновых полимеров, в которых связи между исходными молекулами осуществлялись бы ковалентными  $sp^3$ -взаимодействиями (см. главу 3).

Теоретические и экспериментальные работы в этом направлении ведутся уже более 10 лет; впервые 3D-полимеры  $C_{60}$  были синтезированы путем нагревания конденсата  $C_{60}$  под давлением 9.5; 12.5; 13 ГПа в 1995 г. [21, 27]. Структура 3D-полимеров  $C_{60}$  кубическая гранецентрированная с периодом решетки, варьирующимся в интервале 1.16–1.417 нм в зависимости от степени полимеризации. Формирование полностью полимеризованной структуры происходит при давлении 12.5 ГПа. Для частично полимеризованной структуры соотношение атомов  $sp^2:sp^3$  составляет 24:36, в полностью полимеризованной стадии доля  $sp^3$ -гибидизированных атомов углерода достигает 80 % [27]. Возможно формирование различных фуллереновых полимеров; предложено много возможных структурных форм 3D-фуллереновых полимеров, свойства которых близки к наблюдаемым для реально синтезированных систем [21–25, 27, 28].

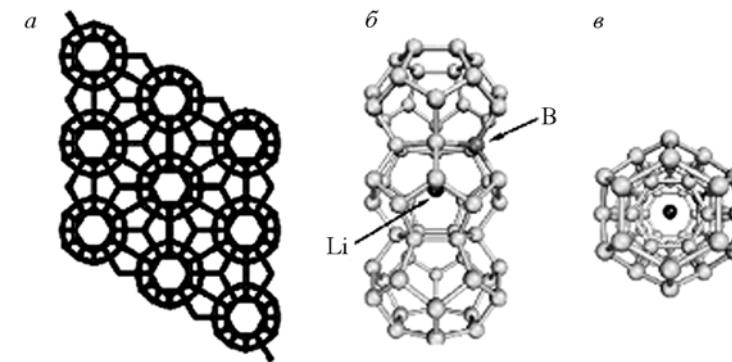


Рис. 4.10. Структура клесрита hex-40 [29]:  
а – вид плоскости, перпендикулярной к оси  $c$ ; б –  $C_{24}$  – формируют каналы вдоль оси  $c$ , указано положение атома лития в центре одной из  $C_{24}$  молекулы и наиболее вероятная позиция для замены углеродного атома на бор; в – вид канала с торца

Примером теоретически исследованных полимерных  $sp^2-sp^3$ -структур могут быть клатраты (*clathrate*) – углеродные фазы, основной структурный элемент которых фуллерены (см. гл. 3). Особенность этой теоретически предложенной структуры в том, что в отличие от реальных 3D-полимерных структур здесь углеродные атомы в месте контакта фуллеренов принадлежат одновременно обоим контактирующим фуллеренам. На рис. 4.10 приведена клатрат-hex-40-структура, являющаяся производной от фуллеренов  $C_{40}$ . Прогнозируется возникновение интересных проводящих свойств этих материалов в результате их допирования атомами лития или бора [29].

Кроме фуллереновых полимерных  $sp^2-sp^3$ -фаз с трехмерной структурой могут образовываться слоевые  $sp^2-sp^3$ -углеродные фазы [30], например, в результате воздействия на  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  конденсат высокого давления. Элементарная ячейка такой фазы [30] содержит 24 атома углерода. Параметры ее кристаллической структуры:  $a = b = 0.51$  нм,  $\alpha = \beta = 82^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Это слоистая структура, в которой (как в графите) между слоями нет жестких ковалентных связей. Каждый слой состоит из углеродных

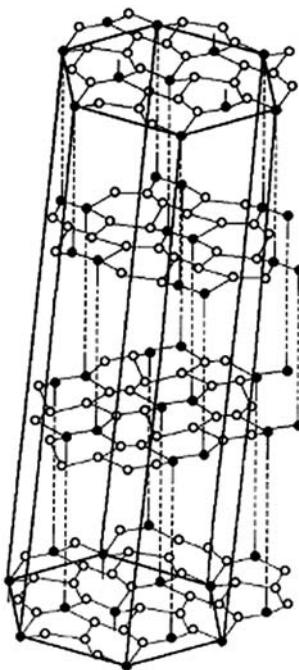


Рис. 4.11. Кристаллическая структура  $sp^2$ - $sp^3$ -гибридной углеродной фазы [30].  
○ – атомы в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, ● – в состоянии  $sp^3$

атомов, находящихся в вершинах гексагонов, однако, в отличие от графита, часть атомов (1–2 в каждом гексагоне) находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. В результате слой получается гофрированным, а составляющие его гексагоны имеют разные длины сторон (рис. 4.11) [30].

Предпринимались попытки синтезировать теоретически предсказанную углеродную пену [24, 25]. Мезофазную смолу подвергали карбонизации при высокотемпературной обработке, в результате получался многофазный углеродный материал с гибридной структурой. Хотя описанные ранее идеальные структуры синтезировать не удалось, принципиальная возможность получить  $sp^2$ - $sp^3$ -гибридные углеродные фазы была успешно продемонстрирована [24, 25].

Особую группу нанотубуллярных 2D-, 3D-материалов (наноаллотропов углерода со смешанным ( $sp^2 + sp^3$ ) конфигурационным типом) составляют ковалентно-связанные ассоциаты нанотрубок. Возникновение ковалентных  $sp^3$ -взаимодействий между соседними трубками определяется рядом условий (внешним давлением, температурой, размерами трубок, наличием в их стенах структурных вакансий), которые достаточно подробно изучены для пар контактирующих нанотрубок [31–33]. Примеры таких «полимеризованных» НТ показаны на рис. 4.12.

Как известно, энергия ковалентных C–C  $sp^2$ -связей в стенке трубы (~ 0.2 эВ/атом) выше, чем энергия взаимодействия соседних трубок между собой (~ 15 мэВ/атом) [34, 35]. Предполагалось, что возникновение дополнительных ковалентных  $sp^3$ -связей между стенами соседних трубок в их пучке (как и между соседними стенками многослойных НТ [35]), наряду с изменением электронных свойств, будет оказывать значительное влияние на их когезионные и механические характеристики, подобно тому,

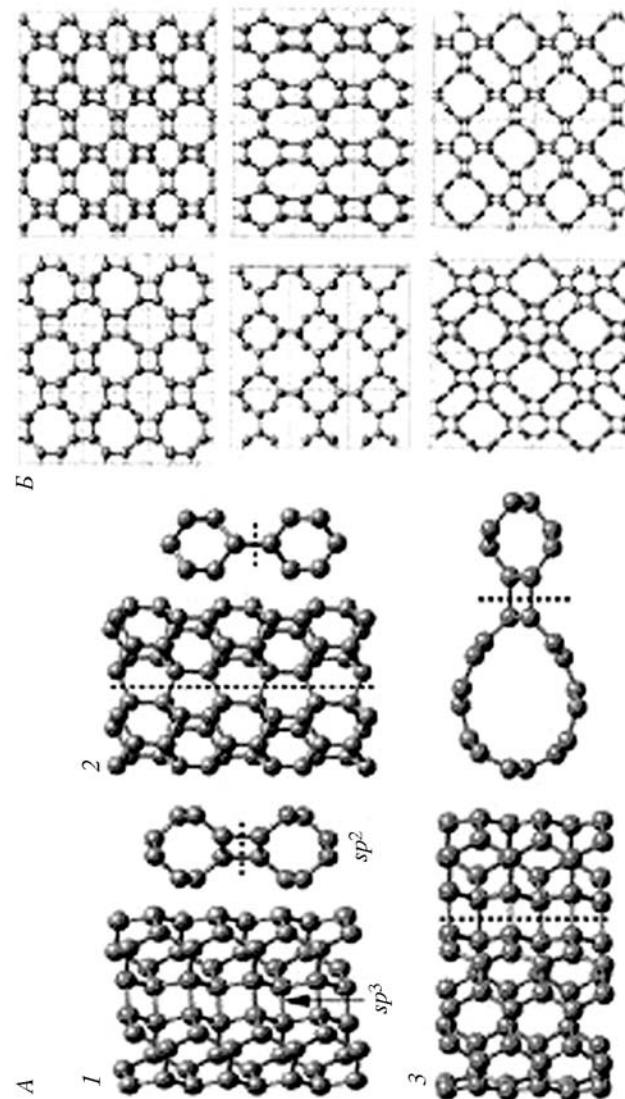


Рис. 4.12. «Димеры»  $sp^3$ -ковалентно-связанных нанотрубок:  
1 – (2,2)/(2,2); 2 – (3,0)/(3,0), 3 – (4,0)/(2,2) НТ (A) и возможные типы кристаллических решеток на основе этих нанотрубок (B) [32]

как возникновение [36] межслоевых  $sp^3$ -связей в графите (например за счет его облучения нейтронами) приводит к росту его модуля сдвига [37].

Моделирование [38, 39] (в рамках молекулярно-динамического подхода) возникновения ковалентных  $sp^3$ -связей в пучке нанотрубок при их сжатии и нагреве показало, что активнее полимеризуются наименее стабильные НТ минимальных диаметров, которые могут стать вероятными кандидатами для получения сверхтвердых тубулярных 2D-, 3D-материалов. Существует [38] критическая величина внешнего давления, выше которой трубы большого диаметра превращаются в свиткообразныеnanoструктуры, а для связок НТ малого диаметра наблюдается их графитизация. В таких ансамблях формируются различные типы искажения нанотрубок и конфигурации  $sp^3$ -межтубулярных С–С-связей (рис. 4.13).

Возникновение дополнительных ковалентных связей между трубками в их пучках может быть следствием [40] ионной бомбардировки С–НТ. Моделирование этого процесса показывает, что на первом этапе возникают дефекты в стенках нанотрубок, а «оборванные связи» могут инициировать возникновение межтубулярных  $sp^3$ -ковалентных С–С-связей (рис. 4.14).

Предложен [22, 41–43] ряд регулярных 3D-структур, составленных из ковалентно-связанных нанотрубок (см. рис. 4.12, 4.15). Расчеты их электронной структуры показали, что ширина запрещенной щели для этих материалов зависит от типа полимеризации (циклогипсоединения) отдельных нанотрубок, увеличиваясь с ростом числа межтубулярных  $sp^3$ -связей. Весьма любопытной представляется структура «нанотубулярного клатрата» на основе (6,6)-трубок [43], где все атомы имеют КЧ = 4 и  $sp^3$ -конфигурацию. Оценки [42] показывают, что все предложенные регулярные кристаллы ковалентно-связанных нанотрубок менее устойчивы, чем графит или изолированные нанотрубки.

Вариантом рассматриваемых ( $sp^2 + sp^3$ )-наноаллотропов являются [32] ковалентно-связанные ансамбли нанотрубок и фуллеренов (рис. 4.16). Недавно подобные гибридные (0D + 1D)-углеродные nanoструктуры, которые названы «нанопочками» (*nano-buds*), синтезированы [44] (рис. 4.17). Эти структуры представляют собой однослойные нанотрубки, покрытые с внешней стороны фуллеренами типа C<sub>42</sub> и C<sub>60</sub>, или выращенные на месте (*in place*) в реакции совместного синтеза нанотрубок и фуллеренов.

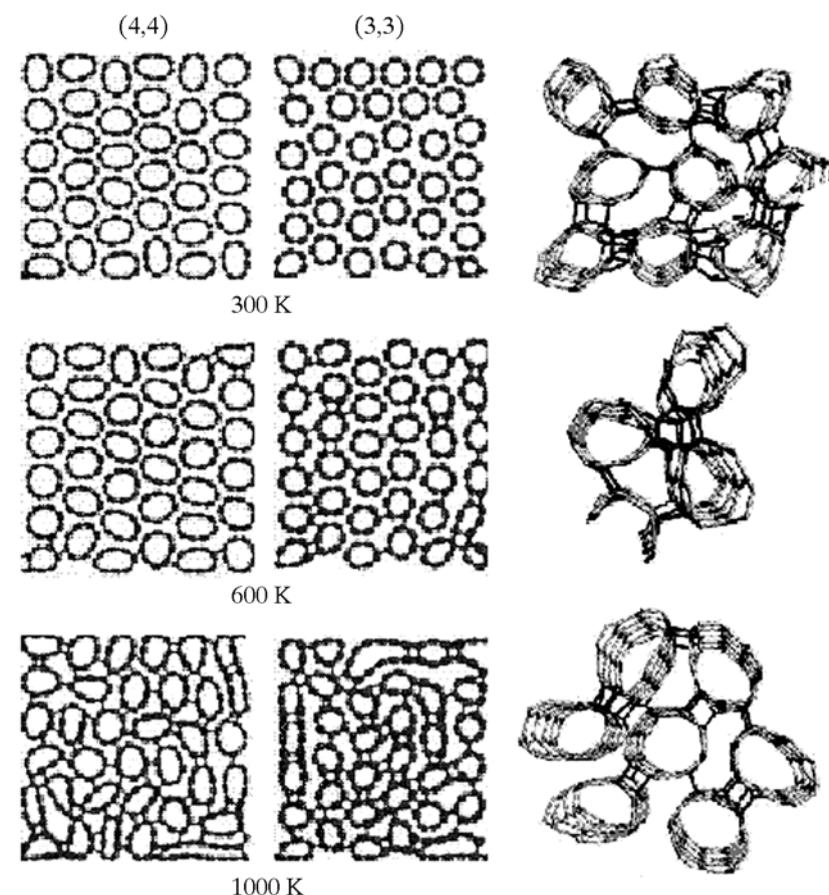


Рис. 4.13. Полимеризация ансамблей углеродных (3,3) и (4,4)-нанотрубок при сжатии и нагреве [38].

Справа – некоторые типы образующихся межтубулярных ковалентных  $sp^3$ -связей

В зависимости от условий синтеза можно достигать [44] плотности фуллеренов на трубках более 1 фуллерен/нм. Фуллерены оказываются прочно связанными с НТ: они не растворяются в органических растворителях, не смешиваются при воздействии иглы СТМ, электронного пучка просвечивающего микроскопа или при нагревании вплоть до температуры 700 °С. Предполагается, что такая устойчивость этих (0D + 1D)-структур обеспечи-

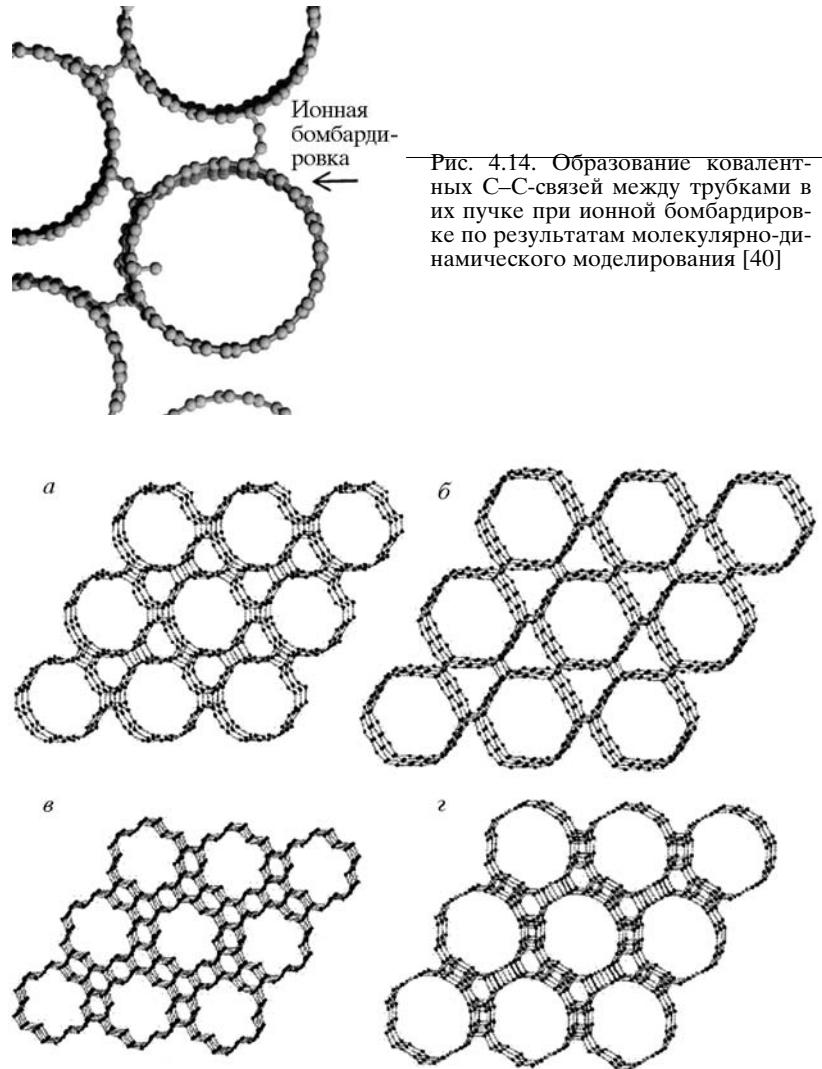
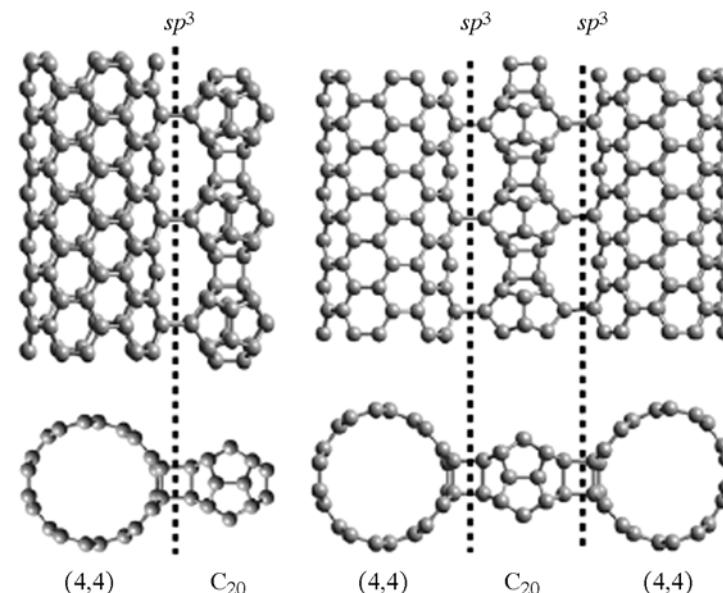


Рис. 4.14. Образование ковалентных C–C-связей между трубками в их пучке при ионной бомбардировке по результатам молекулярно-динамического моделирования [40]



вается возникновением дополнительных ковалентных связей  $sp^3$  между фуллеренами и трубкой. Материаловедческую привлекательность «нанопочек» видят [44] в наличии большого числа искривленных «поверхностей» этих (0D + 1D)-структур, что способствует автоэлектронной эмиссии и возрастанию тока эмиссии (по сравнению с «гладкими» трубками). Значительная неоднородность распределения электронных состояний вдоль оси трубок, входящих в состав этих композитов, также может быть полезным фактором при их использовании в наноэлектронике (устройства памяти, декодеры, квантовые точки). По сравнению с нанотрубками нанопочки имеют значительно более развитую внешнюю поверхность, поэтому могут служить эффективными адсорбентами и катализаторами.

Все возможные  $sp^2$ – $sp^3$ -гибридные фазы можно классифицировать подобно тому, как это сделано ранее для  $sp$ – $sp^3$ . В основу классификационной схемы необходимо полу-

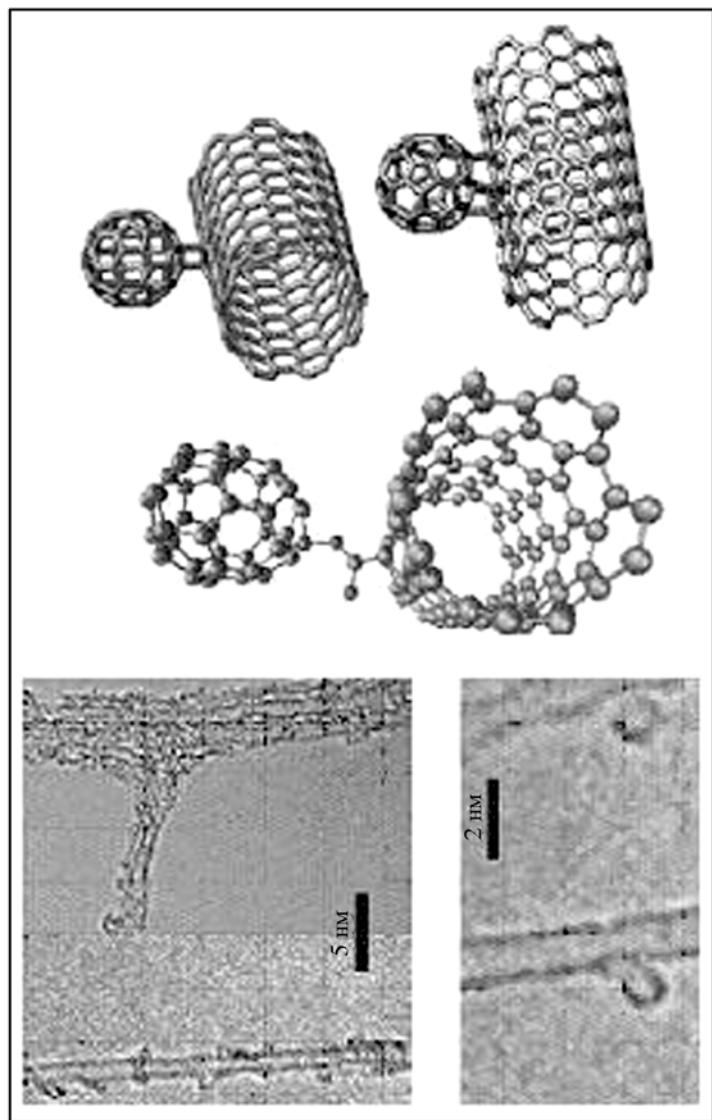


Рис. 4.17. «Нанопочки» – углеродные нанотрубки с прикрепленными к ним фуллеренами и их атомные модели [44]

жить степень отличия  $sp^2-sp^3$ -структур от структуры алмаза. Переход от нее к графитовой в гибридных углеродных фазах – это постепенное увеличение доли  $sp^2$ -атомов и замены ими  $sp^3$ -атомов. Если допустить, что в  $sp^2-sp^3$ -структурах каждый из  $sp^3$ -атомов находится в одинаковом состоянии и образует связи с тремя соседними, то возможны только четыре случая, соответствующие четырем структурным разновидностям углеродных  $sp^2-sp^3$ -фаз: когда из четырех ближайших атомов каждого  $sp^3$  заменяются на  $sp^2$  гибридизированные один, два, три или четыре. Это т. н.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ -графитоалмазные фазы. В рамках этой схемы описанные углеродная пена и фуллереновые и НТ полимеры являются разновидностями  $\gamma$ -графито-алмазных фаз, а глиттер- $\delta$ -графитоалмазной фазой.

Теоретически возможно также существование огромного количества графитоалмазных материалов, где  $sp^3$ -атомы находились бы не в одинаковых, а в различных состояниях. Однако вероятность их синтеза по сравнению с  $sp^2-sp^3$ -фазами, содержащими  $sp^3$ -атомы в эквивалентных состояниях, представляется низкой. Возможным способом получения  $sp^2-sp^3$ -фаз, как и для  $sp-sp^3$ -фаз, представляется их синтез при полимеризации углеводородных и(или) углеродных молекул (в т. ч. фуллереновых).

#### 4.3. ГИБРИДНЫЕ ФАЗЫ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ В СОСТОЯНИЯХ $sp^3+sp^2+sp^1$ -ГИБРИДИЗАЦИИ

Число структурных разновидностей углерода, которые могут быть получены в результате формирования из атомов углерода в трех различных гибридизированных состояниях, на порядок превосходит число возможных  $sp^3+sp^2$ - или  $sp^3+sp^1$ -гибридных фаз. Такие  $sp^3+sp^2+sp^1$ -фазы до сих пор не стали предметом систематического теоретического анализа, схемы их классификации отсутствуют. В первую очередь, это связано с тем, что вероятность синтеза  $sp^3+sp^2+sp^1$ -углеродных материалов оценивается как более низкая по сравнению с  $sp^3+sp^2$ - или  $sp^3+sp^1$ -гибридными фазами. Тем не менее в результате теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность устойчивого существования при нормальных условиях ряда гибридных фаз, которые состоят из атомов углерода в состояниях  $sp^{3\pm\delta}$ ,  $sp^{2\pm\delta}$  и  $sp^{1+\delta}$ -гибридизации.

К теоретически предсказанным структурам такого типа относятся нано-бусы [45–48], к синтезированным гибридным

$sp^3+sp^2+sp^1$ -материалам – нанотрубки, декорированные фрагментами графеновых слоев и карбиновыми цепочками [49, 50], наноцветы [51], а также стеклоуглерод [52–55], природным аналогом которого является шунгит [56, 57].

**Нанобусы.** Термином нанобусы (или «жемчужное ожерелье» (*pearl necklace*)) в литературе обозначают ряд достаточно разнородных квазиодномерныхnanoструктур, имеющих характерную морфологию, напоминающую бусины, нанизанные на нитку. Наиболее многочисленная группа линейных структур с морфологией нанобус образована на основе фуллеренов  $C_n$ , в частности малых фуллеренов  $C_{n<60}$  (см. обзор [45]). Полимеризация этих химически-активных фуллеренов в цепи происходит, как правило, за счет взаимодействия части атомов их стенок, которые образуют между фуллеренами различные циклы (рис. 4.18). Набором, высшие фуллерены (с устойчивыми оболочками) могут быть объединены [46–48] в линейные цепи с помощью «дополнительных» фрагментов карбиноевых цепей (рис. 4.19). В результате в терминах электронных конфигураций такие полимеры можно описать как  $(sp^2 + sp^3)$ - и  $(sp^1 + sp^2 + sp^3)$ -гибриды соответственно.

Заметим, что линейные структуры (нанобусы) часто используют для поиска на их основе новых пленочных (2D) или кристаллических (3D) углеродных структур. Примеры гипотетических пленки и кристалла, построенных [48] на основе  $C_{60} + [C_2]$  «нанобус», приведены на рис. 4.19. В отличие от фуллеритов, в которых фуллерены связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, в 2D- и 3D-кристаллах из нанобус фуллерены взаимодействуют за счет ковалентных  $sp^3$ - и (или)  $sp^1+sp^3$ -связей. Эти связи возникают при участии одинарных, двойных, тройных и многоатомных цепочек атомов углерода, соединяющих вершины, ребра и грани соседних фуллеренов. Икосаэдрическая симметрия 5-го порядка не позволяет плотной упаковки истыковки фуллеренов  $C_{60}$  всеми гранями, поэтому они связаны вершинами и ребрами, и частично гранями. Поскольку вариантов и типов комбинаций этих связей много ( $\sim 3C_n$ ), то каждый из них будет альтернативным каналом реакции образования кристалла из нанобус.

**Нанотрубки-нанопластины.** Одна из главных причин поиска экзо-функционализированных нанотрубок связана с разработкой углеродных наноматериалов – эффективных аккумуляторов водорода и других легких газов. Поскольку водород конденсируется на поверхности нанотрубки (или в ее полости), то

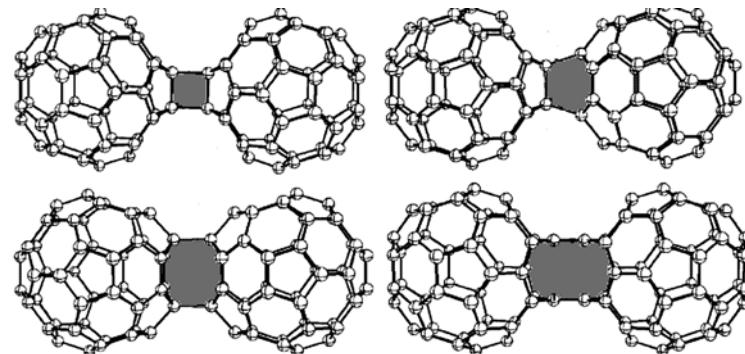


Рис. 4.18. Возможные способы полимеризации малых фуллеренов  $C_{50}$  как фрагментов нанобус [45]

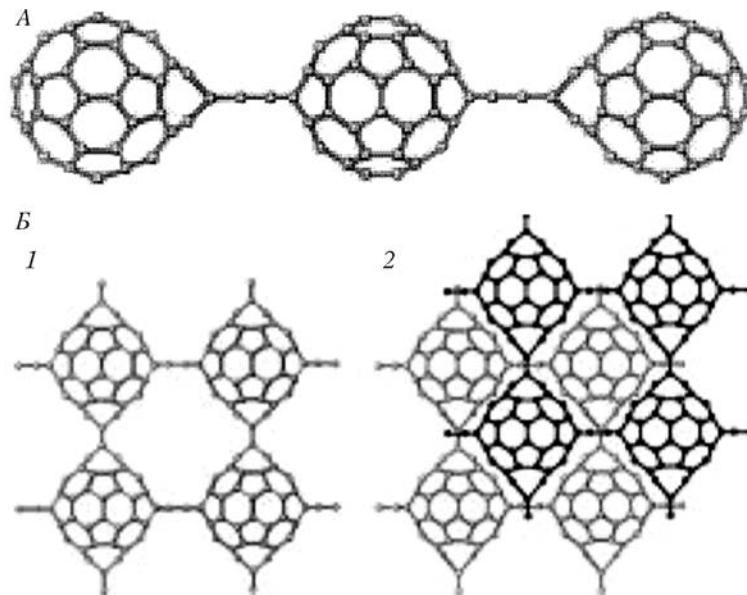


Рис. 4.19. Фрагмент периодической квазиодномерной структуры (нанобусы) из фуллеренов  $C_{60}$ , связанных цепочками из атомов углерода (A) и гипотетические 2D- и 3D-структуры на основе нанобус (B):  
1 – фрагмент планарной сетки; 2 – фрагмент кристалла [48]

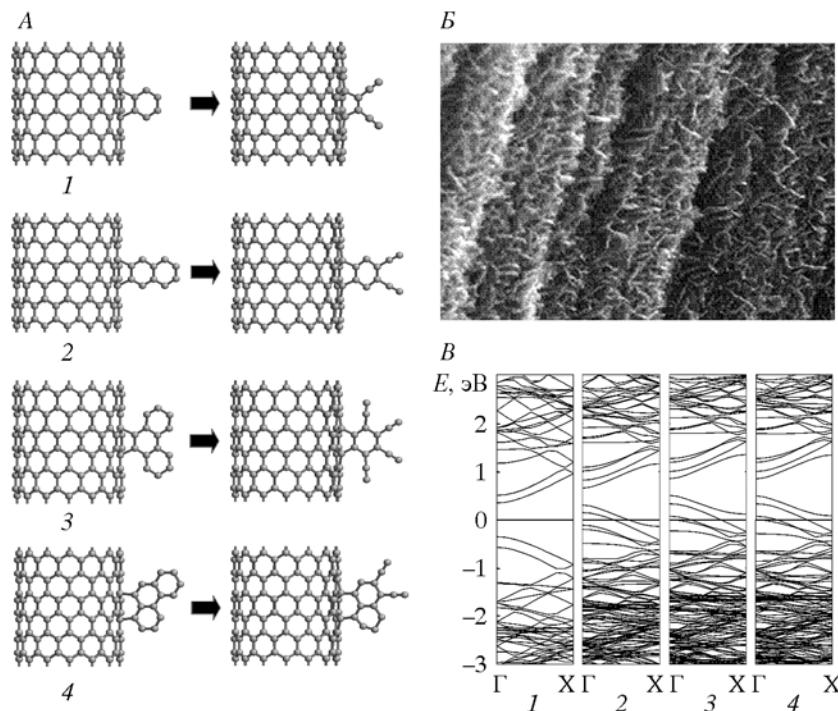


Рис. 4.20. Атомные модели [50] исходных (слева) и оптимизированных (справа) структур (14,0)-трубки с ковалентно-связанными графитовыми пластинками (1–4) (A), углеродная нанотрубка, покрытая графитовыми нанопластинками [5]. (Б) и зонные структуры изолированной (14,0)-УНТ (1) и этой же трубки, модифицированной пластинками по типам 2, 3, и 4. Уровень Ферми 0.0 эВ (B)

очевидным путем повышения адсорбционной емкости углеродных материалов по водороду представляется создание новых тубулярных структур с большей площадью поверхности. Такая возможность реализована [49] при осаждении ансамбля графитовых нанопластинок на стенках НТ (рис. 4.20). В результате площадь поверхности углеродных трубок (около 90 м<sup>2</sup>/г) для композитного материала графитовые нанопластины – НТ возросла до 131 м<sup>2</sup>/г. Такие углеродные материалы, имеющие высокую площадь поверхности, могут быть использованы также [49] для катализаторов с повышенной активностью или электродов топливных элементов. Альтернативными «матрицами»

для функционализации графитовыми нано-пластинками могут стать фуллерены.

Построены [50] атомные модели этих композитов и изучены их стабильность и электронные свойства в зависимости от типов углеродных нанотрубок (хиральных или нехиральных); графитовых пластинок и возможных вариантов адсорбции пластинки на внешних стенках трубок (см. рис. 4.20). Установлено, что эти композиты (пластинки – НТ), благодаря сильным ковалентным  $sp^3$ -связям С–С, сохраняют общую структуру (т. е. не разделяются на исходные элементы: пластины и НТ). После структурной релаксации структура трубок остается практически неизмененной, в то время как структуры прикрепленных графитовых пластинок значительно отличаются от их начальных моделей: часть С–С-связей в гексагональных кольцах пластинок разрывается, и соответствующие атомы формируют фрагменты атомных цепей (см. рис. 4.20).

Таким образом, композиты (пластинки – НТ) включают три типа углеродных атомов: четырех-, трех- и двухкоординированные. Большинство углеродных атомов (в гексагонах С<sub>6</sub>, формирующих стенки трубок и пластины) имеют КЧ = 3, т. е. находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Четырехкратно координированными атомами ( $sp^3$ -конфигурация) являются атомы стенок трубы, которые осуществляют ковалентные связи с пластинаами. Наконец, двухкратно координированными ( $sp$ -конфигурация) являются атомы карбиноподобных цепочек. Следовательно, в терминах электронной конфигурации эти композиты (пластины – УНТ) могут быть описаны как новые аллотропы углерода со смешанной электронной конфигурацией ( $sp + sp^2 + sp^3$ ). В этом смысле данные НК оказываются сходными с рассмотренными нанобусами.

Согласно расчетам [50], имеется ряд преимущественных конфигураций в соединении разных нанопластинок и трубок. Тип упорядочения пластиинок на поверхности трубок зависит от типа (размера и геометрии) графитовых пластинок и типа (хиральности) углеродной нанотрубки. Следовательно, варьирование упомянутых факторов для исходныхnanoструктур (пластиинок и трубок) может стать эффективным способом для регулирования типа декорирования НТ и направленного изменения свойств таких композитов. Наконец, расчеты зонной структуры (см. рис. 4.20) композитов (пластинки – НТ) показали, что для всех композитов возникают частично заполненные зоны вокруг уровня Ферми. В результате все композиты становятся металлоподобными.

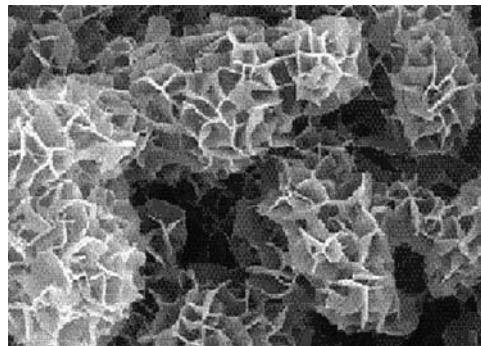


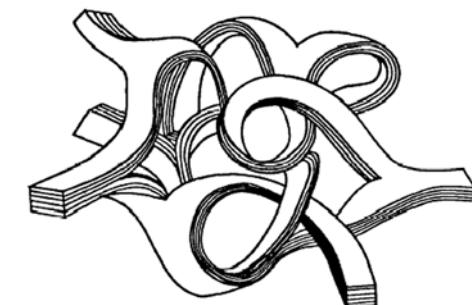
Рис. 4.21. Углеродные наноцветы [51]

**Наноцветы.** В качестве родственных упомянутым композитам (пластинки – НТ) можно рассматривать т. н. «наноцветы» (*nano-flowers*), образцы [51] которых представляют собой сферы диаметром от 200 до 600 нм, составленные множеством графитоподобных «чешуек» (лепестков) с толщиной менее 5 нм каждая, определенным образом сшитых между собой (рис. 4.21). Сердцевина образцов – полая. Предполагают [51], что «наноцветы» могут найти применение в качестве материалов для катализаторов, а также будут интересны для создания электрических и магнитных наноустройств. Более детальных сведений об атомной структуре и характере межатомных взаимодействий в этих материалах пока нет.

**Стеклоуглероды.** Стеклоуглероды (*vitreous (or glassy) carbon*) получают в результате карбонизации и последующей графитации полимеров при высокотемпературной обработке, поэтому иногда в литературе стеклоуглерод называют также полимерным углеродом (*polymeric carbon*) [54, 55]. Полимеры, из которых возможно получение стеклоуглерода, могут быть различными [52, 53]. Главные требования к полимерам: обязательное наличие трехмерно связанных полимерных цепочек, отсутствие мезофазной стадии при карбонизации и высокая степень ароматичности [54, 55].

Несмотря на то что макроскопические свойства стеклоуглерода изотропны, его локальные микро- и нанообъемы существенно различаются структурой и содержанием углеродных атомов в различных гибридизированных состояниях. Основная часть углеродных атомов в стеклоуглероде находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Существует несколько моделей, описывающих структуру областей, состоящих преимущественно из  $sp^2$ -атомов [53, 56, 58, 59]. Согласно модели [53], в стеклоуглероде имеются фрагменты узких слоев-лент с графитоподобной структурой, упорядоченные в стопки толщиной в несколько слоев. Слои ленты образуют сеть, схематически изображенную

Рис. 4.22. Модель стеклоуглерода, состоящего из графитоподобных  $sp^2$ -фрагментов [53]



на рис. 4.22. Согласно другой модели [56], стеклоуглерод имеет глобуллярную структуру. При этом в искусственных стеклоуглеродах глобулы имеют почти одинаковые размеры и их расположение упорядоченное, тогда как в природном стеклоуглероде размеры глобул варьируются в широком диапазоне и некоторые глобулы имеют несферическую (вытянутую) форму. Глобулы стеклоуглеродов имеют луковичное строение – состоят из сферических графитоподобных слоев углерода, вложенных друг в друга так же, как в многослойных углеродных нанотрубках и фуллеренах (онионах). Глобулы состоят преимущественно из атомов углерода в состояниях, близких к  $sp^2$  [56]. Еще одна модель представляет [60] стеклоуглерод как систему из дискретных фрагментов графеноподобных листов, включающих кроме гексагонов  $C_6$  также пентагоны  $C_5$ . За счет присутствия последних эти листы оказываются искривленными и напоминают фрагменты фуллеренов (рис. 4.23).

Кроме того, по данным оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в стеклоуглероде имеется значительное количество атомов в состоянии  $sp$ - или  $sp^{1+\delta}$ -гибридизации [61, 62]. Часть углеродных атомов находится в состояниях с промежуточной гибридизацией  $sp^n$  ( $n$  от 1.66 до 1.83), причем значение степени гибридизации  $n$  зависит от температуры синтеза. Имеются данные о наличии в стеклоуглероде атомов в состоянии, близ-

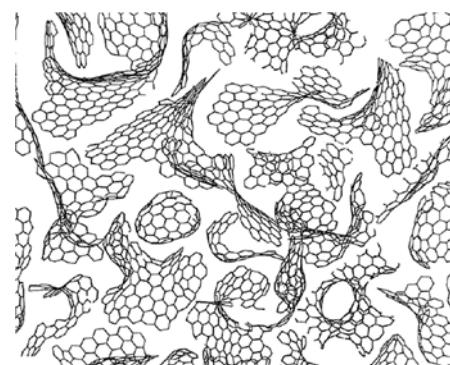


Рис. 4.23. Модель стеклоуглерода, состоящего из фуллереноподобных  $sp^2$ -фрагментов [60]

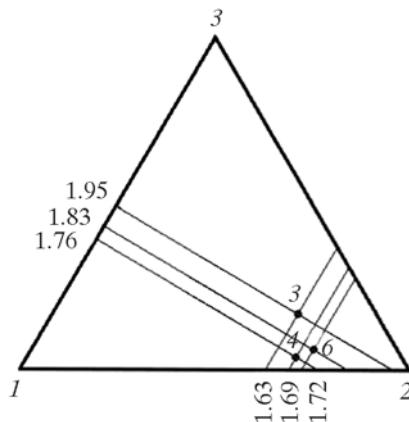


Рис. 4.24. Соотношение атомов углерода в состояниях  $sp^1$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации для трех образцов стеклоуглерода [62]

ком к  $sp^3$  (рис. 4.24) [63, 64]. Атомы углерода в  $sp^{1+\delta}$ - и  $sp^{3\pm\delta}$ -состояниях заполняют пространство между структурными элементами из  $sp^{2\pm\delta}$ -гибридизированных атомов (рис. 4.25), но не полностью – значительную часть объема стеклоуглерода занимают закрытые микропоры [59, 62].

В результате плотность стеклоуглерода невысока:  $\rho \sim 1.5$  г/см<sup>3</sup>, что в 1.5 раза меньше плотности графита. При этом стеклоуглерод отличается изотропией свойств, высокой химической стойкостью и низкой газопроницаемостью [53–55].

Экспериментальный синтез ряда  $sp^1+sp^2+sp^3$ -углеродных материалов (стеклоуглеродов и др.), состоящих из атомов углерода в различных гибридизированных состояниях, свидетельствует о возможности устойчивого существования гибридных углеродных фаз и демонстрирует актуальность исследований, связанных с поиском закономерностей их формирования и разработкой способов экспериментального синтеза.

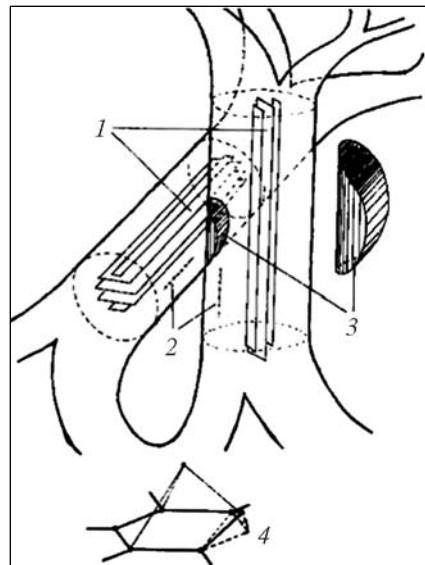


Рис. 4.25. Модель стеклоуглерода [62]:

1 – графитоподобные фибрillы; 2 – карбино-подобные цепочки; 3 – области неколлинеарного расположения цепочек; 4 – схема гофрирования графенового слоя из-за взаимодействия с интеркалированным атомом

#### 4.4. КАРКАСНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Формирование каркасных гибридных углеродных наноструктур должно происходить подобно тому, как образуются обычные фуллерены и нанотрубки – за счет изменения степени гибридизации углеродных атомов. Действительно, если в графеновых слоях углеродные атомы находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, то атомы в составе фуллеренов и нанотрубок принимают состояние  $sp^{2+\delta}$ . В каркасных гибридных наноструктурах углеродные атомы имеют промежуточные состояния:  $sp^{1+\delta}$ ,  $sp^{2+\delta}$ ,  $sp^{3\pm\delta}$ .

Рассмотрим закономерности формирования углеродных гибридных наноструктур, содержащих  $sp^{3\pm\delta}$ -гибридизированные атомы. В дальнейшем эти наноструктуры будем обозначать как  $C_{N/N_1/N_2/N_3}$ , где  $N$  – общее число атомов, а  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  – число  $sp^{1+\delta}$ -,  $sp^{2+\delta}$ - и  $sp^{3\pm\delta}$ -атомов, соответственно.

#### 4.5. КАРКАСНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ $sp^3+sp^1$ -АТОМОВ

Как показывает выполненный нами теоретический анализ, каркасные  $sp^3+sp^1$ -наноструктуры должны получаться на основе  $\gamma$ - и  $\delta$ -карбиноалмазных фаз (см. раздел 4.1), аналогично тому, как обычные фуллерены и нанотрубки получаются в результате деформации фрагментов  $sp^2$ -слоев графита – в присутствии топологических дефектов. В  $\gamma$ - $sp^1-sp^3$ -наноструктурах пары  $sp^{3-\delta}$ -гибридизированных атомов связаны карбиновыми цепочками. В  $\delta$ - $sp^1-sp^3$ -наноструктурах карбиноевые цепочки связывают отдельные  $sp^{3-\delta}$ -атомы.

Примеры геометрически оптимизированных (молекулярно-механическим методом MM+)  $\gamma$ - $sp^1-sp^3$ -наноструктур представлены на рис. 4.26. Кластер  $C_{14/12/0/2}$ , состоящий из наименьшего количества атомов, содержит одну пару  $sp^{3-\delta}$ -гибридизированных атомов и три карбиноевые цепочки по 4 атома каждая (см. рис. 4.26). Наноструктура меньшего размера (где карбиноевые цепочки содержат по паре атомов) оказывается неустойчивой. Кластеры  $\gamma$ - $sp^1-sp^3$ , содержащие более 14 атомов, образуются при увеличении числа атомов в карбиноевых цепочках, соединяющих пару  $sp^{3-\delta}$ -атомов.

Формально  $\gamma$ - $sp^1-sp^3$ -наноструктуры можно рассматривать как совокупность трех карбиноевых наноколец, соединенных вместе парой  $sp^{3-\delta}$ -атомов. Углеродные атомы в карбиноевых

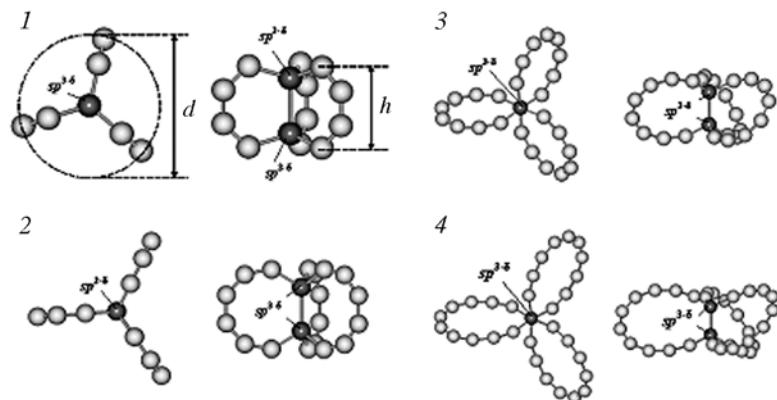


Рис. 4.26. Структура  $\gamma$ - $sp^1$ - $sp^3$ -кластеров:  
1 –  $C_{14/12/0/2}$ ; 2 –  $C_{20/18/0/2}$ ; 3 –  $C_{26/24/0/2}$ ; 4 –  $C_{32/30/0/2}$  (вид вдоль осей  $z$  и  $x$ ). Выделены углеродные атомы, находящиеся в состоянии гибридизации  $sp^{3-\delta}$ .

нанокольцах находятся в  $sp^{1+\delta}$ -гибридизированном состоянии. Геометрическая форма  $\gamma$ - $sp^1$ - $sp^3$ -кластеров характеризуется диаметром ( $d$ ), толщиной ( $h$ ) и углом ( $\phi$ ) между плоскостями карбоновых колец и осью, соединяющей пару  $sp^{3-\delta}$ -атомов (см. рис. 4.26). Наноструктура  $C_{14/12/0/2}$  минимального размера имеет диаметр 4.73 Å и толщину 2.83 Å (табл. 4.2). С увеличением числа  $sp^{1+\delta}$ -атомов увеличивается диаметр и толщина структуры. Так, кластер  $C_{32/30/0/2}$  имеет диаметр 10.61 и толщину 3.62 Å (см. табл. 4.2). Увеличение размеров наноструктур в зависимости от количества атомов происходит нелинейно. Это связано с тем, что если у кластеров малого размера  $C_{14/12/0/2}$  и  $C_{20/18/0/2}$  карбоновые нанокольца ориентированы так, что проходящие через них плоскости включают ось, проходящую через  $sp^{3-\delta}$ -атомы и угол  $\phi = 0$ , то в кластере  $C_{26/24/0/2}$  плоскости карбоновых наноколец оказываются развернутыми на 30° относительно прямой, соединяющей пару  $sp^{3-\delta}$ -атомов, а в кластере  $C_{26/24/0/2}$  угол  $\phi$  увеличивается до 34° (см. рис. 4.26, табл. 4.2). Сравнение удельной энергии связей  $E_{уд}$ , приходящейся на один атом, показывает, что эта величина уменьшается с увеличением количества атомов в наноструктуре (см. табл. 4.2), т. е. устойчивость кластеров  $\gamma$ - $sp^{1+\delta}$ - $sp^{3-\delta}$  повышается с ростом числа атомов. Это обусловлено тем, что с увеличением размеров кластеров отклонение степени гибридизации  $\delta$  составляющих их атомов ста-

Таблица 4.2. Структурные и энергетические характеристики углеродных  $\gamma$ - $sp^1$ - $sp^3$ -кластеров

Нанодиск	$N$	$M (sp:sp^3)$	$d, \text{Å}$	$h, \text{Å}$	$\phi, \text{град}$	$E_{\text{доли}}, \text{ккал/моль}$	$E_{\text{уд}}, \text{ккал/моль}$
$C_{14/12/0/2}$	14	6	4.73	2.83	0	-22646.38	-1617.60
$C_{20/18/0/2}$	20	9	6.71	3.42	0	-32424.98	-1621.25
$C_{26/24/0/2}$	26	12	8.57	3.29	30	-42406.84	-1631.03
$C_{32/30/0/2}$	32	15	10.61	3.62	34	-52326.63	-1635.21

новится меньше и в пределе при бесконечных размерах стремится к нулю. Условия, в которых возможно было бы синтезировать  $sp^1$ - $sp^3$ -наноструктуры, по-видимому, должны быть близки к тем, в которых формируются углеродные нанокольца; т. е. возможные пути их синтеза – это образование углеродных кластеров из углеродного пара, полученного при испарении графита различными способами или в результате полимеризации углеводородных молекул [2, 3].

#### 4.6. СТРУКТУРА НАНОДИСКОВ И НАНОБАТОНОВ ИЗ $sp^2+sp^3$ -АТОМОВ

Следующий класс гибридных углеродных наноструктур – каркасные наноструктуры (КНС), которые названы нанодисками и нанобатонами [64], можно рассматривать как кластеры, образующиеся на основе  $sp^2$ - $sp^3$ -фаз, описанных в разделе 4.2, или как модифицированные аналоги графитоподобных фуллеренов и углеродных нанотрубок соответственно. В отличие от последних, состоящих исключительно из  $sp^{2+\delta}$ -атомов, образующих по три ковалентные связи, каркасные  $sp^2$ - $sp^3$ -наноструктуры, включают группы  $sp^2$ - и  $sp^3$ -атомов, образующих три и четыре связи соответственно.

Каркасные  $sp^2$ - $sp^3$ -наноструктуры могут возникать при условии, что пары атомов, располагающихся на противоположных стенках фуллеренов или нанотрубок, образуют между собой прямые ковалентные связи, т. е. переходят из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -состояние. Следовательно, структурным элементом таких наноструктур должна быть зонтообразная группа атомов, включающая пару  $sp^3$ -атомов (рис. 4.27). Тогда формирование подобных каркасных структур можно представить как результат сшивки двух  $sp^2$ -атомных слоев связями – по их краям и в центре.

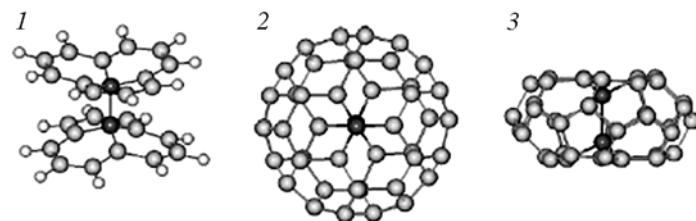


Рис. 4.27. Зонтообразная группа атомов  $C_{26}H_{18}$  – структурный элемент нанодисков (по краям – атомы водорода) (1) и структура простейшего нанодиска  $C_{44/0/42/2}$ , вид вдоль осей  $z$  (2) и  $x$  (3). Выделены углеродные атомы в состоянии  $sp^3$ -гибридизации

Конструирование каркасных  $sp^2$ – $sp^3$ -nanoструктур возможно по алгоритму, сходному с таковым для графитоподобных фуллеренов. Как известно, оболочки фуллеренов состоят из 12 пентагональных  $C_5$  и  $n/2-10$  ( $n \geq 20$ ) гексагональных  $C_6$  колец  $sp^2$ -атомов [65–67]. Простейшие  $sp^2 + sp^3$ -КНС будут включать два  $sp^3$ -атома и варьируемое число  $sp^2$ -атомов. Минимальное число последних можно определить, если учесть, что в любой замкнутой КНС должны присутствовать 12 пентагонов  $C_5$  и зонтообразная структурная группа атомов, обеспечивающая С–С–связь между стенками (см. рис. 4.27). Все остальные структурные элементы (для выпуклых nanoструктур) – гексагоны  $C_6$ . Из-за наличия центральной связи форма таких молекул отличается от сферической и будет подобна диску. Нанодиск минимального размера, построенный согласно указанным условиям, содержит 44 атома (см. рис. 4.27).

В дальнейшем нанодиски будем обозначать как  $C_{N/N}$ , где  $N$  – общее число, а  $N'$  – число  $sp^3$ -атомов, образующих центральные связи.

В качестве разновидности  $sp^2 + sp^3$ -КНС, содержащих более двух  $sp^3$ -атомов, предложены т. н. нанобатоны [64]. Их образование можно представить схемой, используемой для иллюстрации получения из фуллеренов нанотрубок (см., например, [68–70]). Нанобатоны можно получить, разрезав нанодиски на две половинки и вставив между ними один или несколько дополнительных фрагментов, каждый из которых содержит пару  $sp^3$ -атомов. Подобно НТ, нанобатоны могут отличаться ориентацией С–С–связей относительно оси, т. е. принимать *zigzag* или *armchair* типы конфигураций (рис. 4.28, 4.29).

В работе [64] определены геометрические характеристики оптимизированных (методом молекулярной механики MM+) струк-

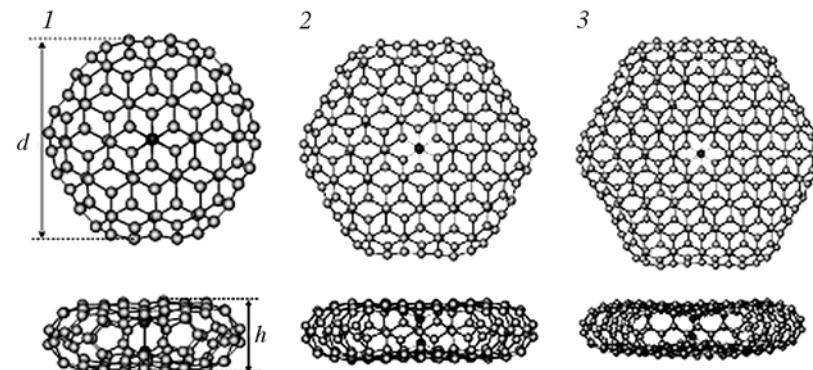


Рис. 4.28. Структура нанодисков:  
1 –  $C_{104/2}$ ; 2 –  $C_{188/2}$ ; 3 –  $C_{296/2}$ ; вид вдоль осей  $z$  (вверху) и  $x$  (внизу)

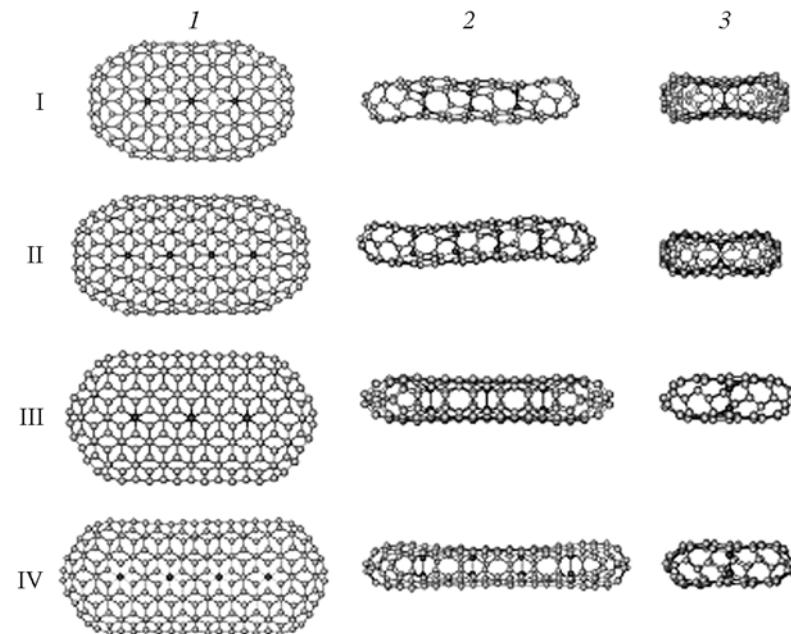


Рис. 4.29. Структуры нанобатонов:  
I – *zigzag*  $C_{192/6}$ ; II – *zigzag*  $C_{236/4}$ ; III – *armchair*  $C_{200/5}$ ; IV – *armchair*  $C_{248/8}$ ; вид вдоль осей  $z$  (1),  $y$  (2) и  $x$  (3)

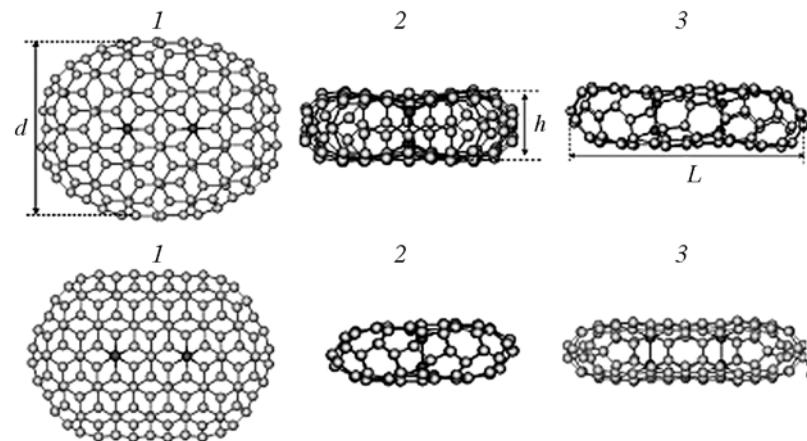


Рис. 4.30. Структуры нанобатонов: *zigzag*  $C_{148/0/144/4}$  (вверху) и *armchair*  $C_{152/0/148/4}$  (внизу). Вид вдоль осей  $z$  (1),  $x$  (2) и  $y$  (3)

тур нанодисков и нанобатонов и рассчитаны энергетические характеристики, для оценки которых использован метод Хюкеля. Полученные результаты представлены на рис. 4.28–4.31 и в табл. 4.2. Все изученные КНС можно разделить на три группы.

Первая группа включает нанодиски с двумя  $sp^3$ -атомами. Оптимизированная структура нанодиска  $C_{44/0/42/2}$  представлена на рис. 4.27. В этой (и следующих) структурах порядок связи  $sp^3$ -атомов близок к единице, всех остальных  $\sim 1.5$ . Ряд дисков большего размера, содержащих 104, 188, 296 атомов ( $C_{104/0/102/2}$ ,

$C_{188/0/186/2}$  и  $C_{296/0/294/2}$ ), образуется при спшивке пропорционально увеличиваемых  $sp^2$ -слоев (см. рис. 4.28). Общее число атомов  $N$  для возможных дисков с двумя  $sp^3$ -атомами ( $N' = 2$ ) составляет:  $N = 44 + 48i + 12i^2$  (где  $i = 0, 1, 2, \dots$ ).

Геометрическую форму дисков удобно описывать с

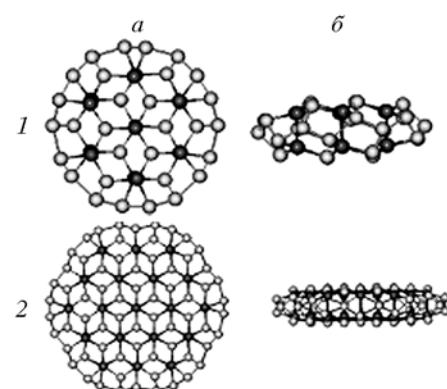
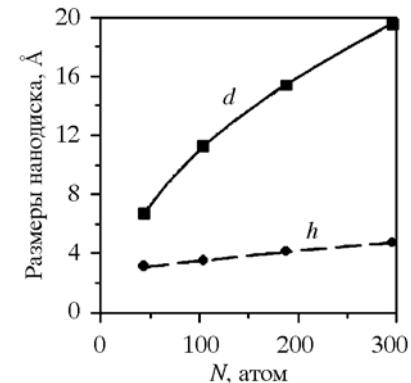


Рис. 4.31. Структура нанодисков: 1 –  $C_{44/14}$ ; 2 –  $C_{104/38}$ ; вид вдоль осей  $z$  (а) и  $x$  (б)

Рис. 4.32. Зависимость диаметра  $d$  и толщины  $h$  углеродных нанодисков от количества содержащихся в них атомов



помощью их диаметра и толщины (см. рис. 4.28 и табл. 4.2). Например, диаметр самого малого диска  $C_{44/0/42/2}$  составляет 6.75, его толщина – 3.07 Å. Для самого большого из рассчитанных дисков  $C_{296/0/294/2}$  эти параметры составляют 19.52 и 4.72 Å соответственно. Интересно, что с увеличением  $N$  толщина дисков увеличивается линейно, а диаметр – нелинейно (рис. 4.32). С увеличением размеров дисков длина центральной связи, связывающей противоположные стороны нанодисков, сокращается: от 1.84 в  $C_{44/0/42/2}$  до 1.76 Å в  $C_{296/0/296/2}$ . Соответственно повышается прочность этой связи.

Вторую группу  $sp^2 + sp^3$ -КНС составляют нанодиски с несколькими парами  $sp^3$ -атомов в отличие от описанных ранее дисков с двумя  $sp^3$ -атомами и с одной связью, обеспечивающей спшивку двух половинок каркаса. Можно предложить сходные структуры содержащие несколько пар  $sp^3$ -атомов, которые будут иметь две основные разновидности. Первая сохраняет дискообразную форму, но такие структуры имеют большее число спшивок, которые распределены по всей поверхности стенок. Расчеты этих структур указывают на возможность их устойчивого существования. В качестве примеров на рис. 4.31 приведены оптимизированные структуры диска  $C_{44/0/30/14}$  (с максимально возможным числом  $sp^3$ -атомов – 14) и диска  $C_{104/0/66/38}$ . Для этой группы дисков общее число атомов  $N = 44 + 48i + 12i^2$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ), но количество  $sp^3$ -атомов ( $N'$ ) может меняться от 4 до  $N'_{\max} = 14 + 18i + 6i^2$ . Увеличение числа центральных связей приводит к увеличению  $d$  и уменьшению толщины дисков (см. табл. 4.2). Так, для диска  $C_{44/0/30/14}$  величина  $d = 7.58$ ,  $h = 2.53$  Å, что на  $\sim 12$  и 21 % больше и меньше соответствующих параметров для диска  $C_{44/0/42/2}$ .

Третью разновидность  $sp^2 + sp^3$ -КНС, включающую несколько линейно расположенных пар  $sp^3$ -атомов, представляют упомянутые выше нанобатоны. Простейшие нанобатоны *zigzag*

Таблица 4.3. Состав и структурные ( $\text{\AA}$ ) параметры углеродных нанодисков (НД) и нанобатонов (НБ)

Наноструктура	$N^*$	$M^{**}$	$d$	$h$	$L$
СНД $C_{44/2}$	44	21	6.75	3.07	—
НД $C_{104/2}$	104	51	11.24	3.52	—
НД $C_{188/2}$	188	93	15.40	4.12	—
НД $C_{296/2}$	296	147	19.52	4.72	—
НД $C_{44/14}$	44	2.14	7.58	2.53	—
НД $C_{104/38}$	104	1.74	12.28	2.42	—
НБ $C_{152/4}$ armchair	152	37	10.78	3.49	15.77
НБ $C_{200/6}$ armchair	200	32.33	10.89	3.47	20.43
НБ $C_{248/8}$ armchair	248	30	11.29	3.56	26.21
НБ $C_{148/4}$ zigzag	148	36	11.54	3.52	15.36
НБ $C_{192/6}$ zigzag	192	31	11.56	3.56	19.41
НБ $C_{236/8}$ zigzag	236	28.5	11.56	3.59	23.60

Примечание.  $N^*$  – общее число атомов;  $M^{**}$  – отношение чисел атомов  $sp^2/sp^3$ .

$C_{148/0/144/4}$  и armchair  $C_{152/0/148/4}$ , полученные вставкой в соответствующие диски по одному фрагменту, содержащему пару  $sp^3$ -атомов, приведены на рис. 4.30. Изображения zigzag ( $C_{192/0/188/4}$  и  $C_{236/0/230/6}$ ) и armchair ( $C_{200/0/195/5}$  и  $C_{248/0/240/8}$ ) нанобатонов больших размеров, получаемых из нанодиска  $C_{104/0/102/2}$  вставкой двух и трех фрагментов, приводятся на рис. 4.29. Форму таких КНС можно описать с помощью их ширины, толщины и длины (см. рис. 4.30). Численные значения этих параметров приведены в табл. 4.3. Видно, что толщина и ширина нанобатонов близки к соответствующим величинам исходного диска: для рассмотренных нанобатонов величина  $h$  меняется от 3.49 до 3.59  $\text{\AA}$ ,  $d$  – от 10.78 до 11.56  $\text{\AA}$  (для исходного диска  $h = 3.52$  и  $d = 11.24 \text{\AA}$ ). Длина растет пропорционально увеличению числа составляющих КНС атомов.

Особый интерес представляет сравнительный анализ некоторых энергетических характеристик  $sp^2 + sp^3$ -каркасных структур. На рис. 4.33 представлена зависимость удельной энергии  $sp^2 + sp^3$ -КНС ( $E_{\text{уд}}$ , расчеты методом Хюккеля) от числа атомов  $N$ . Видно, что для нанодисков с ростом  $N$  энергия уменьшается, т. е. устойчивость дисков повышается с увеличением их размера. Вместе с тем нанобатоны менее стабильны, чем соответствующие диски, причем наименее устойчивы нанобатоны zigzag-типа.

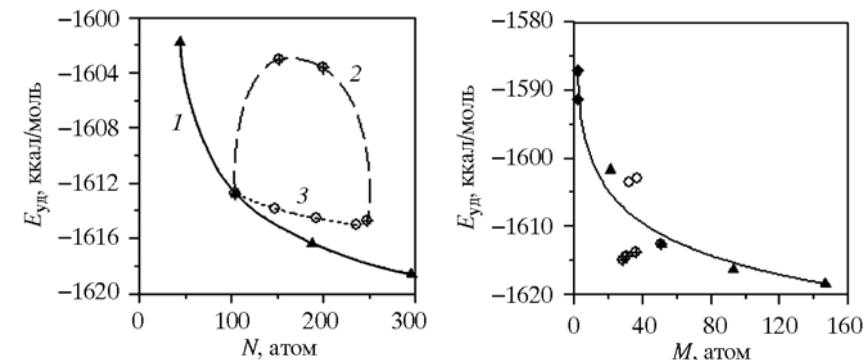


Рис. 4.33. Зависимость удельной энергии связи  $E_{\text{уд}}$  от количества атомов  $N$  в нанодисках (1) и нанобатонах armchair- (2) и zigzag- (3) хиральности

Рис. 4.34. Зависимость удельной энергии связей  $E_{\text{уд}}$  от количества атомов в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, приходящихся на каждый  $sp^3$ -атом

Удельная энергия  $sp^2 + sp^3$ -КНС зависит от соотношения числа атомов в различных состояниях гибридизации  $M = sp^2/sp^3$  (см. табл. 4.3). Из рис. 4.34 видно, что стабильность КНС падает с уменьшением  $M$ , т. е. с увеличением относительного числа  $sp^3$ -атомов, и в пределе  $E_{\text{уд}}$  стремится к энергии «классических» каркасных структур – графитоподобных фуллеренов и нанотрубок, где  $sp^3$ -атомы отсутствуют. В этом отношении ситуация для гибридных  $sp^2 + sp^3$ -КНС подобна таковой для другого класса «смешанных» КНС – графиноподобных  $sp + sp^2$ -фуллеренов и нанотрубок [71–75], оказывающихя менее устойчивыми, чем «чистые»  $sp^2$ -наноструктуры.

Можно предположить, что вероятным способом синтеза предлагаемых  $sp^2 + sp^3$ -КНС станет барическая (или термобарическая) обработка графитоподобных фуллеренов и коротких нанотрубок, что приведет к деформации их стенок (см. [76–78]) и создаст условия для ковалентной «сшивки».

#### 4.7. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ $sp^1 + sp^2 + sp^3$ -АТОМОВ

Количество различных углеродных гибридных наноструктур, которые могут быть получены в результате комбинированного углеродных атомов в трех гибридизированных состояний,

огромно. Ограничимся рассмотрением только каркасных разновидностей  $sp^1+sp^2+sp^3$ -гибридныхnanoструктур.

Во-первых, это  $sp^1+sp^2+sp^3$ -нанодиски, в которых, подобно  $sp^2+sp^3$ -нанодискам, основным элементом являются фрагменты графенового слоя из атомов в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Отличие заключается в том, что сшивка фрагментов графеновых слоев в каркасную nanoструктуру происходит не за счет топологических дефектов, а при помощи карбоновых цепочек из атомов в  $sp^{1+\delta}$ -гибридизированном состоянии, а также за счет  $sp^{3-\delta}$ -гибридизированных атомов.

Нанодиск  $sp^1+sp^2+sp^3$  минимального размера содержит 44 атома, его оптимизированная (методом молекулярной механики MM+) структура изображена на рис. 4.35. Диски большего размера получаются за счет увеличения или размеров фрагментов слоев из  $sp^2$ -атомов, или длины карбоновых цепей, сшивающих слои (см. рис. 4.35). Геометрическая форма дисков характеризуется диаметром и толщиной. Эти структурные характеристики для оптимизированных  $sp^1+sp^2+sp^3$ -нанодисков приведены в табл. 4.4. Нанодиск минимального размера  $C_{44/18/24/2}$  имеет диаметр 6.41 и толщину 3.62 Å. Для самого большого из рассчитанных нанодисков  $C_{188/42/144/2}$  диаметр составляет 15.42, а толщина 4.75 Å.

Интересной особенностью  $sp^1+sp^2+sp^3$ -нанодисков является возможность существования их различных изомеров, в которых соотношение атомов в различных гибридизированных состояниях одинаково, однако их структура неодинакова. Возможны две основные разновидности изомеров, различающихся взаимной ориентацией графеновых фрагментов (см. рис. 4.35). Однако разница в геометрической форме изомеров, характеризуемых величинами  $d$  и  $h$ , незначительна. Причем чем больше размеры нанодисков, тем эта разница становится менее заметной (см. табл. 4.4). Поэтому в дальнейшем будут рассматриваться нанодиски без учета их  $s$ - или  $p$ -типа.

Толщины  $h$  в  $sp^1+sp^2+sp^3$ -дисках варьируются незначительно: от 3.62 до 4.85 Å. Увеличение этого параметра за счет увеличения длины цепочек из  $sp^1$ -атомов делает КНС неустойчивой, ограничения на толщину дисков и соответственно длины карбоновых цепочек накладываются геометрическими размерами жесткой ковалентной сшивки плоских графеновых листов, состоящей из пары  $sp^3$ -атомов.

Удельная энергия  $sp^1+sp^2+sp^3$ -нанодисков уменьшается с увеличением доли  $sp^2$ -атомов (см. табл. 4.4). Следовательно, наноди-

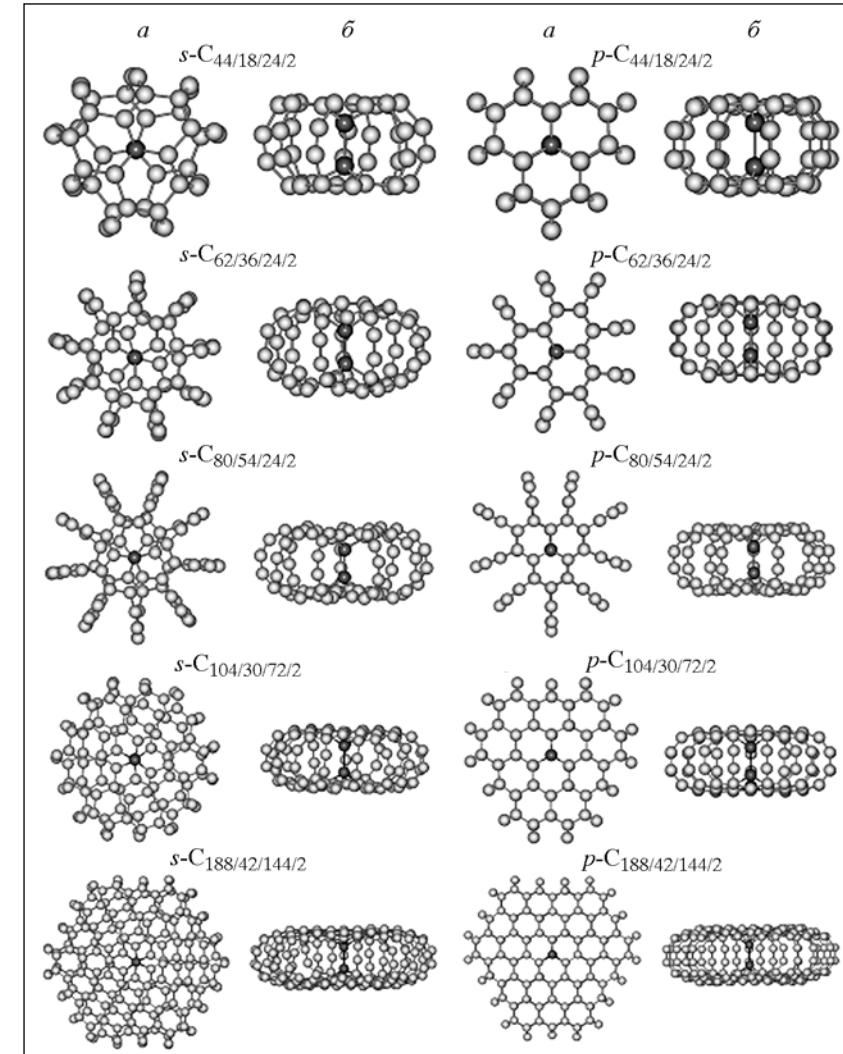


Рис. 4.35. Структура  $s$ - и  $p$ -нанодисков; вид вдоль осей  $z$  (а) и  $x$  (б)

Таблица 4.4. Структурные и энергетические характеристики углеродных  $sp^1-sp^2-sp^3$ -нанодисков

Нанодиск	N	M			$D, \text{ \AA}$	$h, \text{ \AA}$	$E_{\text{уд}}, \text{ ккал/моль}$
		$sp:sp^2$	$sp:sp^3$	$sp^2:sp^3$			
C <sub>44s</sub> /18/24/2	44	0.75	9	12	6.41	3.62	-1598,83
C <sub>44p</sub> /18/24/2	44	0.75	9	12	6.60	3.33	-1597,42
C <sub>104s</sub> /30/72/2	104	0.42	15	36	10.97	3.95	-1606,06
C <sub>104p</sub> /30/72/2	104	0.42	15	36	10.74	4.04	-1606,00
C <sub>188s</sub> /42/144/2	188	0.29	21	72	15.42	4.75	-1609,09
C <sub>188p</sub> /42/144/2	188	0.29	21	72	15.40	4.85	-1608,94

Таблица 4.5. Структурные и энергетические характеристики углеродных  $sp^1-sp^2-sp^3$ -нанобатонов

Нанодиск	N	M			$L, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$	$h, \text{ \AA}$	$E_{\text{уд}}, \text{ ккал/моль}$
		$sp:sp^2$	$sp:sp^3$	$sp^2:sp^3$				
C <sub>104p</sub> /30/72/2	104	0.42	15	36	10.74	10.74	4.04	-1606.00
C <sub>148p</sub> /38/106/4Z	148	0.36	9.5	26.5	14.96	10.82	4.21	-1610.75
C <sub>192p</sub> /46/140/6Z	192	0.33	7.67	23.33	19.42	10.84	4.28	-1610.73
C <sub>236p</sub> /54/174/8Z	236	0.31	6.75	21.75	23.77	10.89	4.40	-1610.70
C <sub>152p</sub> /38/1110/4A	152	0.35	9.5	27.5	15.93	10.55	4.40	-1612.03
C <sub>200p</sub> /46/148/6A	200	0.31	7.67	24.67	20.85	10.57	4.42	-1612.63
C <sub>248p</sub> /54/186/8A	248	0.29	6.75	23.25	25.76	10.57	4.42	-1613.00

ски, содержащие большую долю  $sp^2$ -гибридизированных атомов, устойчивее, чем нанодиски с большим числом  $sp^1$ - и  $sp^3$ -атомов. Уменьшение удельной энергии при увеличении размеров нанодисков обусловлено ростом доли  $sp^2$ -гибридизированных атомов, а не собственно размерным эффектом (см. табл. 4.4). Действительно, описанные ограничения на длину карбиноновых цепочек задают единственный способ увеличения размеров нанодисков за счет их диаметра, при этом количество  $sp^2$ -атомов увеличивается пропорционально квадрату диаметра, количество  $sp$ -атомов растет линейно, а число  $sp^3$ -атомов остается постоянным.

Второй разновидностью каркасных  $sp^1+sp^2+sp^3$ -наноструктур являются нанобатоны. Так же как  $sp^2+sp^3$ -нанобатоны, эти КНС могут образовываться путем «разрезания»  $sp^1+sp^2+sp^3$ -нанодиска  $p$ -типа на две половинки и вставки между ними одного

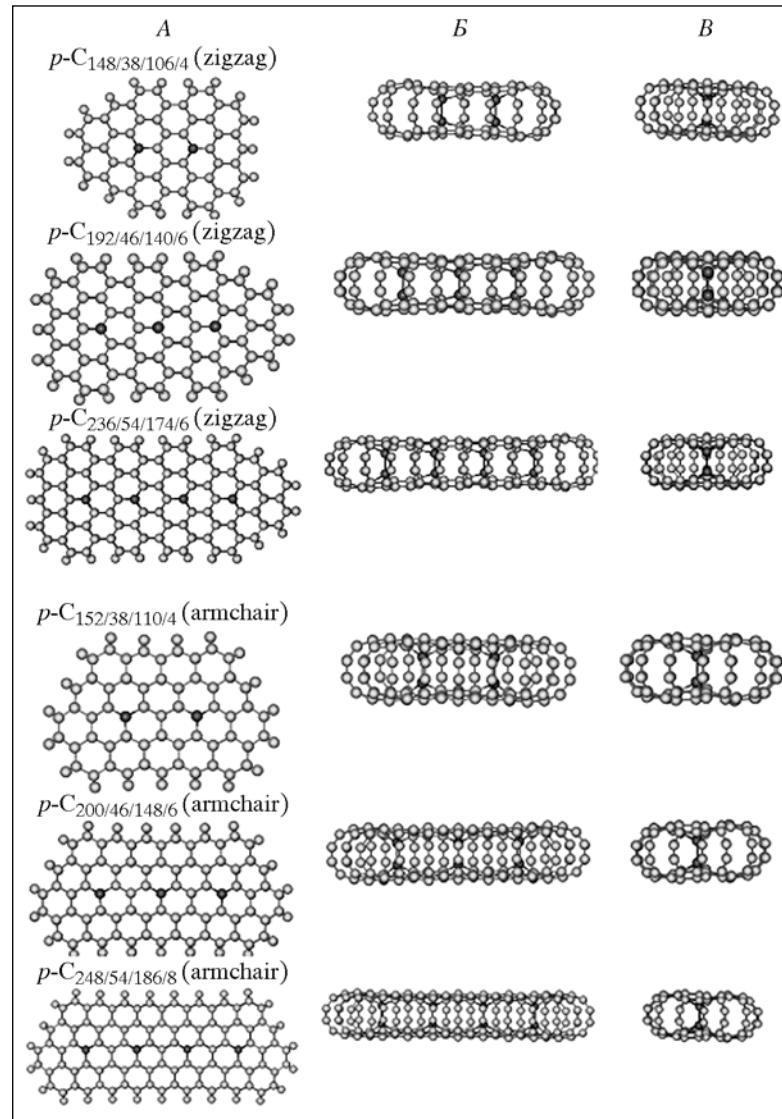


Рис. 4.36. Структура  $s$ -,  $p$ -нанобатонов с zigzag- и armchair-хиральностью; вид вдоль осей  $z$  (A),  $x$  (B) и  $y$  (B)

или нескольких фрагментов, каждый из которых содержит пару  $sp^3$ -атомов. Важной отличительной особенностью нанобатонов, так же как и всех каркасных  $sp^1+sp^2+sp^3$ -наноструктур, является отсутствие колец  $C_5$ , их роль по замыканию структуры играют  $sp$ -гибридизированные цепочки углеродных атомов.

Нанобатоны  $sp^1+sp^2+sp^3$  могут быть различной хиральности. Примеры оптимизированных структур нанобатонов наименьшего размера *zigzag*  $C_{148/38/106/4}$  и *armchair*  $C_{152/38/110/4}$  приведены на рис. 4.36. Данные нанобатоны получены путем разрезания  $C_{104/30/72/2}$  нанодиска и вставкой фрагмента, содержащего одну пару  $sp^3$ -атомов. Нанобатоны *zigzag*-хиральности, полученные из  $C_{104/30/72/2}$  нанодиска путем вставки соответственно двух и трех фрагментов ( $C_{192/46/140/6}$ ,  $C_{236/54/174/8}$ ), и аналогичные нанобатоны с *armchair* хиральностью ( $C_{200/46/148/6}$ ,  $C_{248/54/186/8}$ ) также представлены на рис. 4.36. Геометрическую форму нанобатона удобно описывать тремя структурными параметрами – шириной, толщиной и длиной. Численные значения этих параметров приведены в табл. 4.5. Анализ данных показывает, что толщина и ширина нанобатонов близки к соответствующим величинам исходного диска: для рассмотренных нанобатонов величины  $h$  меняются от 4.21 до 4.42 Å,  $d$  – от 10.82 до 10.89 Å (для исходного диска  $h = 4.04$  и  $d = 10.74$  Å). Длина растет пропорционально увеличению количеству вставок и числа составляющих КНС-атомов (см. табл. 4.5).

Закономерности зависимости удельных энергий от количества содержащихся в  $sp^1+sp^2+sp^3$ -нанобатонах атомов и от соотношения атомов в разных гибридизированных состояниях аналогичны отмеченным ранее для  $sp^1+sp^2+sp^3$ -нанодисков. Удельная энергия уменьшается с увеличением размеров нанобатонов и доли  $sp^2$ -гибридизированных атомов. Это свидетельствует о том, что нанобатоны большого размера, содержащие большую долю  $sp^2$ -гибридизированных атомов, устойчивее, чем нанобатоны малого размера. Тем не менее все рассчитанные КНС устойчивы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко В.М., Никулин Ю.Н., Сладков А.М. // Природа, 1984. № 7. С. 22.
2. Diederich F., Rubin Y. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1992. V. 31. P. 1101.
3. Diederich F. // Nature, 1994. V. 369. P. 199.
4. Мавринский В.В., Беленков Е.А. // Тез. докл. XXXI Междунар. зимней школы физиков-теоретиков. Екатеринбург; Челябинск, 2006. С. 82.
5. Беленков Е.А., Мавринский В.В., Гречняков В.А. Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Махачкала, 2007. С. 501.
6. Burdett K., Lee S. // J. Am. Chem. Soc., 1985. V. 107. P. 3063.
7. Eaton P.E., Cole Jr. T.W. // J. Am. Chem. Soc., 1964. V. 86. P. 962.
8. Eaton P.E., Cole Jr. T.W. // J. Am. Chem. Soc., 1964. V. 86. P. 3157.
9. Baughmann R.H., Liu A.Y., Cui C., Shields P.J. // Synth. Met., 1997. V. 86. P. 2371.
10. Karfunkel H.R., Dressler T. // J. Am. Chem. Soc., 1992. V. 114. P. 2285.
11. Balaban T., Klein D.J., Folden C.A. // Chem. Phys. Lett., 1994. V. 217. P. 266.
12. Park N., Ihm J. // Phys. Rev., 2000. V. B 62. P. 7614.
13. Umemoto K., Saito S., Berber S., Tomanek D. // Phys. Rev. B, 2001. V. 64. P. 193409.
14. Telling R.H., Ewels C.P., El-Barbary A.A., Heggie M.I. // Nat. Mater., 2003. V. 2. P. 333.
15. Kuc A., Seifert G. // Phys. Rev. B, 2006. V. 74. P. 214104.
16. Zhechkov L., Heine T., Patchkovskii S. et al. // J. Chem. Theory Comput., 2005. V. 1. P. 841.
17. Patchkovskii S., Tse J.S., Yurchenko S.N. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2005. V. 102. P. 10439.
18. Bucknum M.J., Hoffmann R. // J. Am. Chem. Soc., 1994. V. 116. P. 11456.
19. Bucknum M.J. // Carbon, 1997. V. 35. P. 1.
20. Bucknum M.J., Castro E.A. // J. Chem. Theory Comput., 2006. V. 2. P. 775.
21. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R. et al. // Phys. Lett. A, 1995. V. 205. P. 208.
22. Serebryanaya N.R., Blank V.D., Ivdenko V.A., Chernozatonskii L.A. // Solid State Commun., 2001. V. 118. P. 183.
23. Talyzin V., Dubrovinsky L.S., Oden M. et al. // Phys. Rev. B, 2002. V. 66. P. 165409.
24. Klett J.W., McMillan A.D., Gallego N.C., Walls C.A. // J. Mater. Sci., 2004. V. 39. P. 3659.
25. Klett J., Hardy R., Romine E. et al. // Carbon, 2000. V. 38. P. 953.
26. Komatsu K., Fujiwara K., Tanaka T., Murata Y. // Carbon, 2000. V. 38. P. 1529.
27. Brazhkin V.V., Lyapin A.G. // Phys. Rev. Lett., 2000. V. 85. P. 5671.
28. Okada S., Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett., 1999. V. 83. P. 1986.
29. Bernasconi M., Gaito S., Benedek G. // Phys. Rev. B, 2000. V. 61. P. 12689.
30. Blank V.D., Kulnitsky B.A., Tatyannin Ye.V., Zhigalina O.M. // Carbon, 1999. V. 37. P. 549.
31. Yildirim T., Güleren O., Kilic C., Ciraci S. // Phys. Rev. B, 2000. V. 62. P. 12648.

32. Domingos H.S. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004. V. 16. P. 9083.
33. Dag S., Senger R.T., Ciraci S. // *Phys. Rev. B*, 2004. V. 70. P. 205407.
34. Louie S.G. // *Topics Appl. Phys.*, 2001. V. 80. P. 113.
35. Xia Z.H., Guduru P.R., Curtin W.A. // *Phys. Rev. Lett.*, 2007. V. 98. P. 245501.
36. Tanabe T. // *Phys. Scr.*, 1996. V. 64. P. 7.
37. Seldin J., Nezbeda C.W. // *J. Appl. Phys.*, 1970. V. 41. P. 3389.
38. Braga S.F., Galvao D.S. // *J. Comput. Chem.*, 2007. V. 28. P. 1724.
39. Braga S.F., Galvao D.S. // *Chem. Phys. Lett.*, 2006. V. 419. P. 394.
40. Salonen E., Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 2002. V. 193. P. 603.
41. Chernozatonskii L.A. // *Chem. Phys. Lett.*, 1998. V. 297. P. 257.
42. Chernozatonskii L., Richter E., Menon M. // *Phys. Rev. B*, 2002. V. 65. P. 241404.
43. Гальперн Е.Г., Сабиров А.Р., Станкевич И.В. и др. // ФТТ, 2002. Т. 44. С. 599.
44. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H. et al. // *Nature Nanotechnology*, 2007. V. 2. P. 156.
45. Lu X., Chen Z. // *Chem. Rev.*, 2005. V. 105. P. 3643.
46. Dragoe N., Nakahara K., Shimotani H. et al. // *Fullerene Sci. Technol.*, 2000. V. 8. P. 545.
47. Сабиров А.Р., Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А. // Письма в ЖЭТФ, 2004. Т. 79. С. 153.
48. Ren T., Sun B., Chen Z.L. et al. // *J. Chem. Phys. B*, 2007. V. 111. P. 6344.
49. Chen C.C., Chen C.F., Lee I.H., Lin C.L. // *Diamond Related Mater.*, 2005. V. 14. P. 1897.
50. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // *Mendeleev Commun.*, 2007. V. 17. P. 199.
51. Du J.M., Liu Z.M., Li Z.H. et al. // *Mater. Lett.*, 2005. V. 59. P. 456.
52. Fitzer E., Schaefer W., Yamada S. // *Carbon*, 1969. V. 7. P. 643.
53. Jenkins G.M., Kawamura K. *Polymeric carbon – carbon fibre, glass and char.* L.: Cambridge University Press, 1976.
54. Dubgen R. *Glassy carbon – a material for use in analytical chemistry.* Meitingen: Sigri, 1985.
55. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes* / Ed. H.O. Pierson. New Jersey: Noyes Publ., 1993.
56. Шумилова Т.Г. Алмаз, графит, карбон, фуллерен и другие модификации углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
57. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии / Под ред. М.М. Филипова, А.И. Голубева и др. Петрозаводск, 1994.
58. Oberlin A. // *Chemistry and physics of carbon*. N. Y.: Marcel Dekker, 1989.
59. Shiraishi M. Graphitization of carbons. Ch. 3 // *Kaitei tansozairyo minyuumon*. Tokyo: Carbon Soc. Japan, 1984. P. 29.
60. Harris P.J.F. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2005. V. 30. P. 235.
61. Песин Л.А. // Вестник ЧГПУ. Сер. 4. Естеств. науки. Челябинск, 1998. Вып. 2. С. 39.
62. Pesin L.A., Baitinger E.M. // *Carbon*, 2002. V. 40. P. 295.
63. Песин Л.А. // Вестник ЧГПУ, Сер. 4. Естеств. науки. Челябинск, 1996. Вып. 1, 5.
64. Беленков Е.А., Ивановский А.Л. и др. // *ЖСХ*, 2005. Т. 46. С. 1001.
65. Соколов В.И., Станкевич И.В. // *Успехи химии*, 1993. Т. 62. С. 455.
66. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. // *Atlas of Fullerenes*. Oxford: Clarendon Press, 1995.
67. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // *УФН*, 1995. Т. 165. С. 977.
68. *Science of fullerenes and carbon nanotubes* (Eds. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund). San-Diego: Academic Press, 1996.
69. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Physical properties of carbon nanotubes*. L.: Imperial College Press, 1998.
70. Harris P.J.F. *Carbon nanotubes and related structures: New Materials for the Twenty-first Century*. Cambridge: University Press, 1999.
71. Беленков Е.А. // *Изв. Чел. НЦ*, 2002. Т. 14. С. 12.
72. Беленков Е.А. // *Изв. Чел. НЦ*, 2002. Т. 14. С. 17.
73. Belenkov E.A. // *News United Phys. Soc. Russian Federation*, 2002. No. 1. (<http://www.uniphys.ru/journal/N1-02>).
74. Coluci V.R., Braga S.F., Legoas S.B. et al. // *Nanotechnology*, 2004. V. 15. S142.
75. Enyashin A.N., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L. // *J. Mol. Struct.*, 2004. V. 684. P. 29.
76. Elliott J.A., Sandler J., Windle A.H. et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2004. V. 92. P. art. 095501.
77. Zang J., Treibergs A., Han Y., Liu F. // *Phys. Rev. Lett.*, 2004. V. 92. S. art. 105501.
78. Zhang X.Y., Sun D.Y., Liu Z.F., Gong X.G. // *Phys. Rev. B*, 2004. V. 70. S. art. 035422.

## 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.