

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

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

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

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

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

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

Б $\frac{-40}{8П6(03)1998}$ ПВ-2008

© Институт химии твердого
тела УрО РАН, 2008 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

1.2. О КЛАССИФИКАЦИИ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

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

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

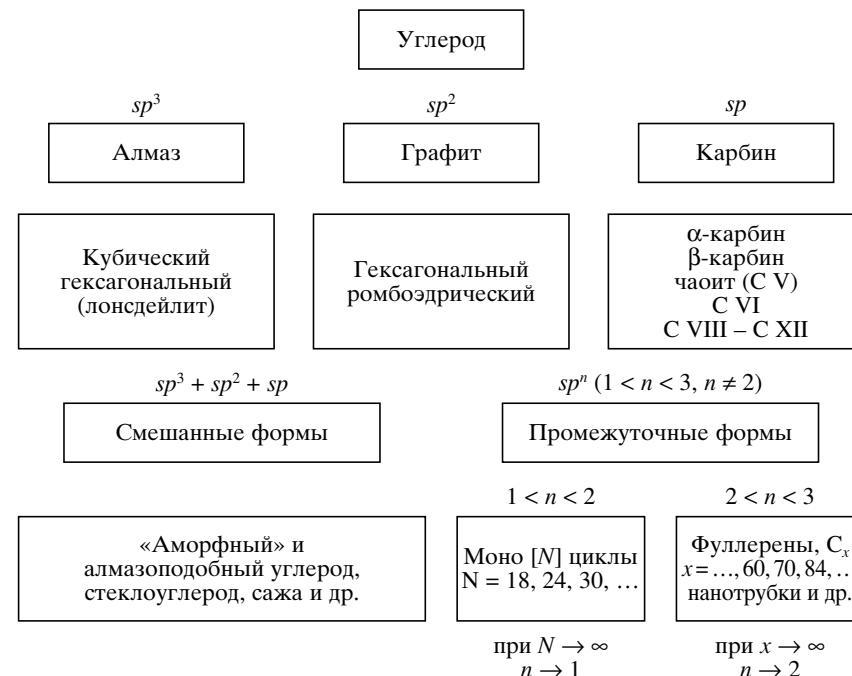


Рис. 1.1. Схема классификации углеродных материалов в зависимости от степени гибридизации составляющих их атомов [25]

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

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

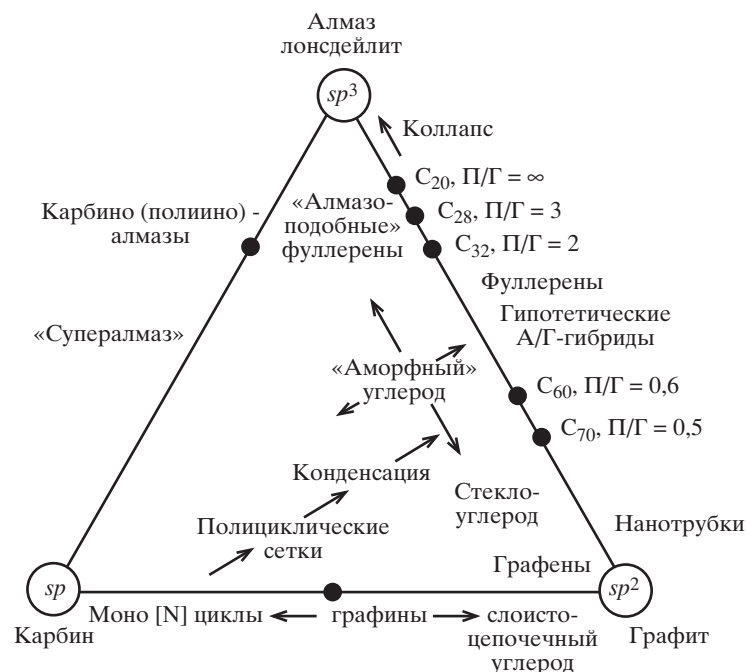


Рис. 1.2. Конфигурационная диаграмма аллотропных форм углерода по схеме их классификации [25]

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

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



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

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

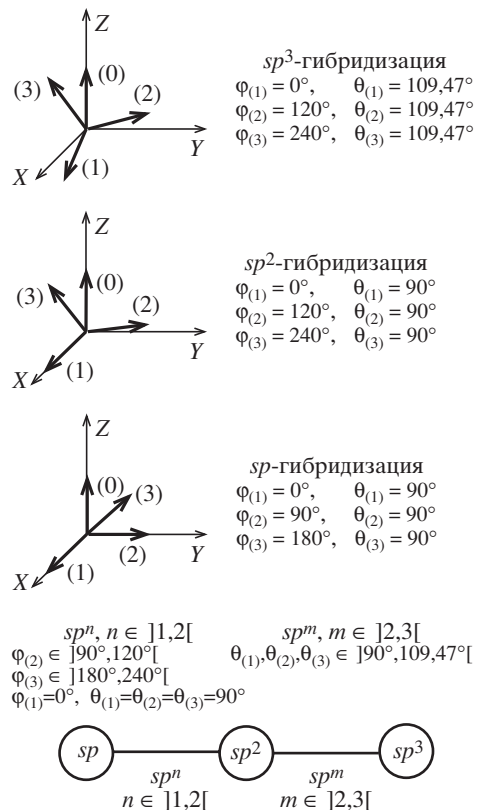


Рис. 1.4. Схема классификации гибридных состояний углеродных атомов в различных соединениях [26]

переходов углы между орбиталями могут принимать разные значения, и сам переход осуществляться по различным траекториям в пространстве шести переменных. Однако, если за основу принять форму орбиталей, то возможно упрощение. Орбитали могут иметь форму симметричной либо асимметричной гантели, в состоянии sp две орбитали симметричные и две асимметричные, в состоянии sp^2 одна симметричная и три асимметричные, в состоянии sp^3 все орбитали асимметричны. Поэтому промежуточные состояния атомов можно разде-

лить на два класса – состояния с одной симметричной орбиталью и состояния, в которых симметричных орбиталей нет. Тогда к первому классу относятся [26] состояния, промежуточные между sp и sp^2 , ко второму – между sp^2 и sp^3 . В результате диаграмма классификации атомных состояний в упрощенном варианте должна быть линейной (см. рис. 1.4).

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

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

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

1.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА

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

1.3.1. Алмаз и другие углеродные sp^3 -аллотропы

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

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

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

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

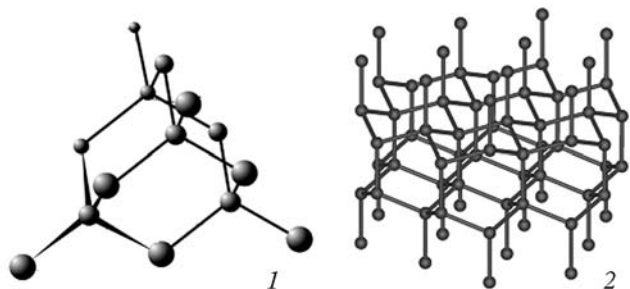


Рис. 1.5. Фрагменты кристаллических структур алмаза (1) и лонсдейлита (2)

быть сильно деформирована по сравнению с «идеальной», предложенной авторами [27, 30, 32]. В частности, отклонение углов между С–С-связями может достигать 15° . Элементарная ячейка суперкубана кубическая с постоянной решетки $a = 0.489$ нм [4], содержит 16 атомов [1, 4, 5]. Теоретическая плотность суперкубана $\rho \sim 2.7\text{--}2.9$ г/см³ [30, 32], что больше плотности графита ($\rho = 2.2$ г/см³) и примерно в 1.25 раза меньше плотности алмаза ($\rho = 3.5$ г/см³).

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

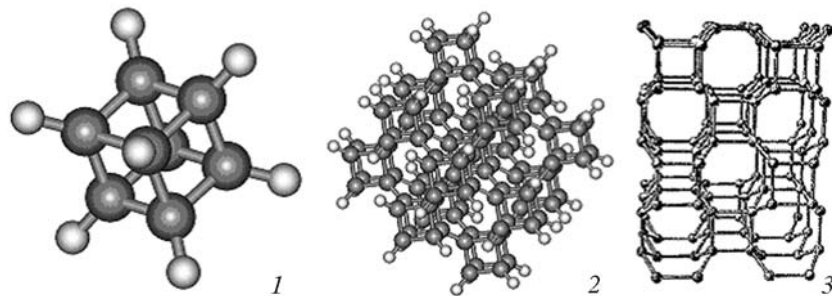


Рис. 1.6. Молекула кубана C_8H_8 [30], кластер $C_{120}H_{56}$ со структурой углеродного каркаса суперкубана [30] и фрагмент решетки ректангулана [32]

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

1.3.2. Графиты

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

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

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

В кристалле ромбоэдрического графита последовательность графеновых слоев *ABCABCABC...* Возможно существование и других политипов графита, различающихся порядком чередова-

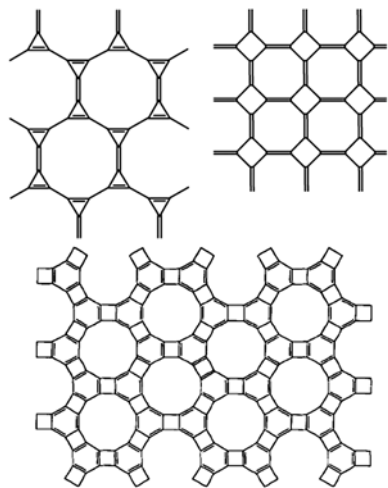


Рис. 1.7. 2D-углеродные сети из sp^2 -гибридизированных атомов [34, 35]

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

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

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

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

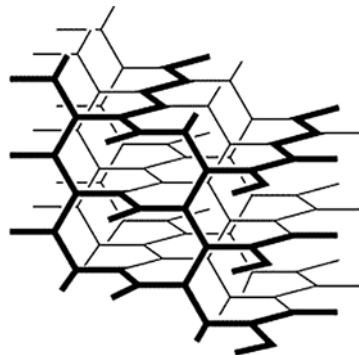


Рис. 1.8. 3D-углеродная структура из sp^2 -гибридизированных атомов («металлический углерод») [40]

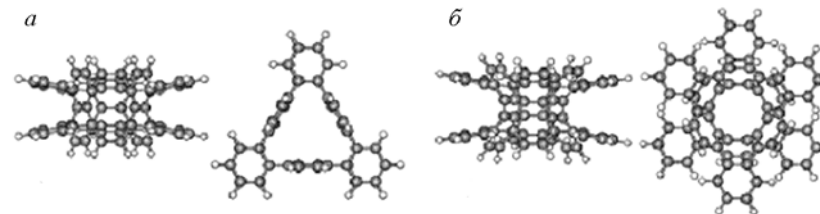


Рис. 1.9. Структура кластеров $\alpha_{1,1}$ (а) и $\alpha_{1,2}$ (б) фаз 3D-графита [30]

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

1.3.3. Карбин и карбиноиды

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

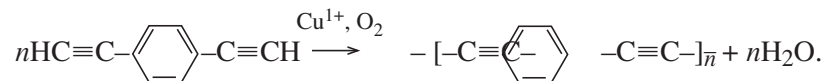
Первая попытка синтезировать одномерный полимер углерода была сделана Байером (Bayer) в конце 1885 г. Однако полученные им соединения оказались неустойчивыми. Поэтому Байер постулировал невозможность получения цепочкоподобного полимера углерода [42, 43]. Эти результаты на длительное время снизили интерес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

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

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

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

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



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

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

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

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

Возможно существование политипов карбина, различающихся относительным расположением друг относительно друга

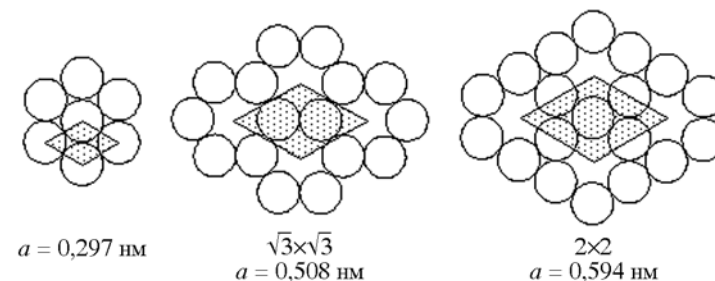


Рис. 1.10. Возможные способы двухмерной упаковки углеродных цепочек в карбине, вандерваальсовый диаметр углеродной цепочки 0.3 нм [47]

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

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

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

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

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

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

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

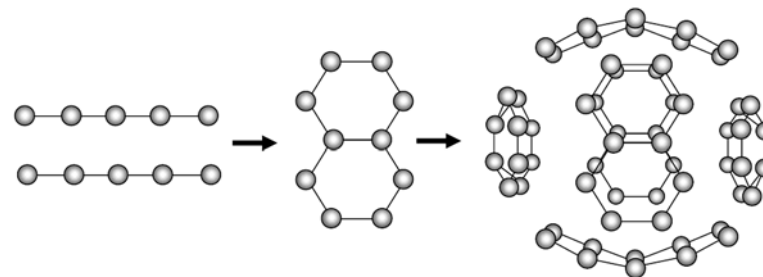


Рис. 1.11. Возможный механизм формирования фуллеренов из фрагментов карбиновых цепей [23]

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

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

1.4. НАНОАЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА

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

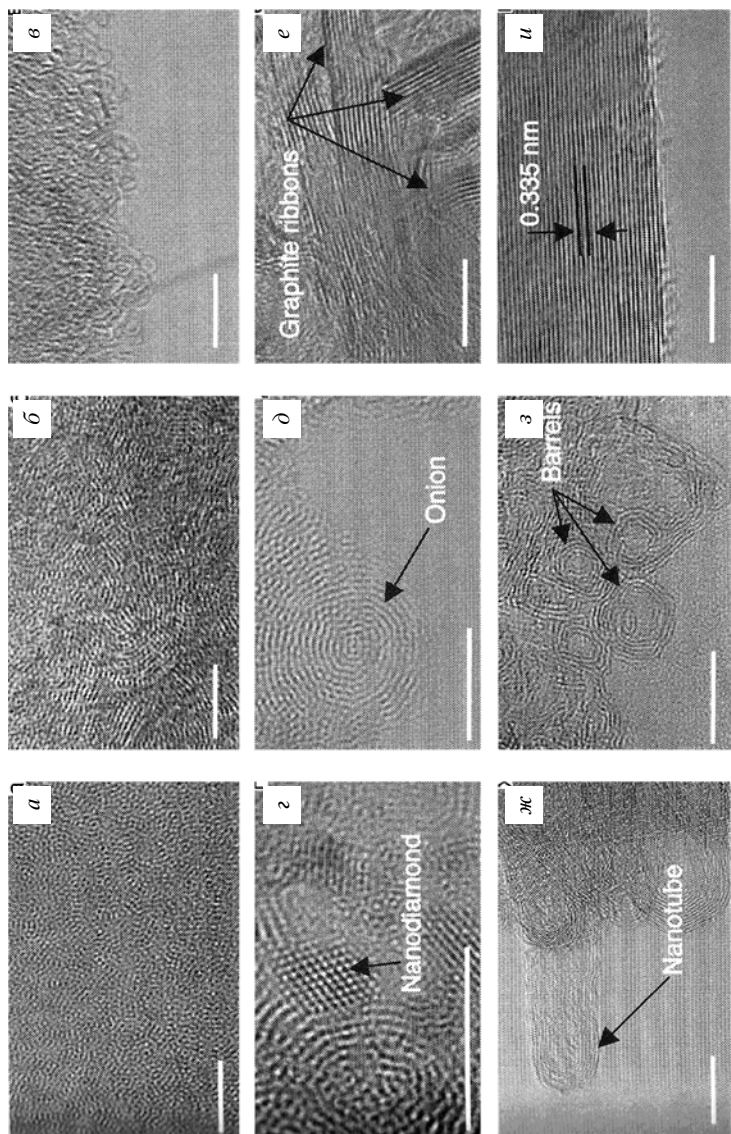


Рис. 1.12. Наноструктуры углерода:

a – аморфный углерод, состоящий из случайно расположенных микрофрагментов графита; *б* – турбоэстратный углерод, состоящий из случайно расположенных микрофрагментов графенов; *в* – фуллереноподобный углерод, состоящий из фуллеренов; *г* – нанодiamond, состоящий из случайно расположенных нанокристаллов алмаза; *д* – онцион – многооболочечная структура, состоящая из вложенных друг в друга полиэдральных кластеров; *е* – графитовые ленты; *ж* – нанотрубка; *з* – баррели – несовершенные цилиндрические нанотрубки и бочкообразные наночастицы; *и* – упорядоченный графит [79]

Таблица 1.1. Характеристические размеры основных наноаллотропов углерода

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

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

1.4.1. Фуллерены

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

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

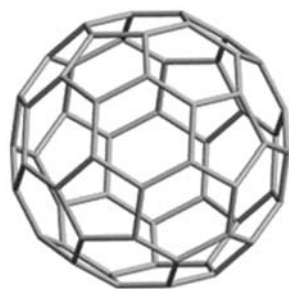


Рис. 1.13. Атомная модель фуллерена C_{60}

Все многообразие фуллеренов C_n принято делить на два семейства (по отношению к фуллерену C_{60}) – высших ($C_{n>60}$) и низших ($C_{n<60}$) фуллеренов. Высшие фуллерены, содержащие большое число атомов углерода, могут иметь сферическую или эллипсоидальную морфологию (рис. 1.14), а также получать поли-

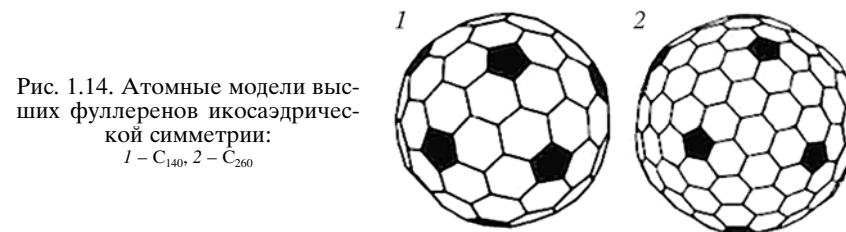


Рис. 1.14. Атомные модели высших фуллеренов икосаэдрической симметрии:
1 – C_{140} , 2 – C_{260}

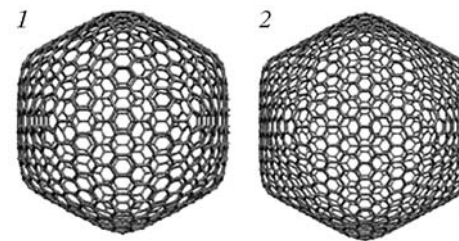


Рис. 1.15. Атомные модели высших (т. н. «гигантских») фуллеренов икосаэдрической симметрии с полигональной «огранкой»:
1 – C_{960} , 2 – C_{1500}

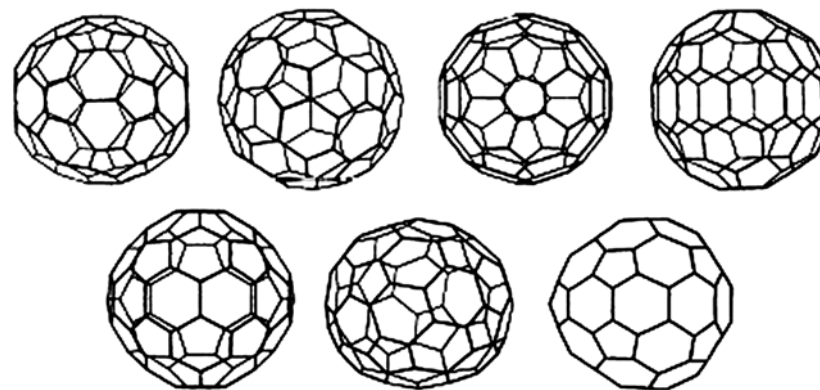


Рис. 1.16. Атомные модели семи изомеров фуллерена C_{80}

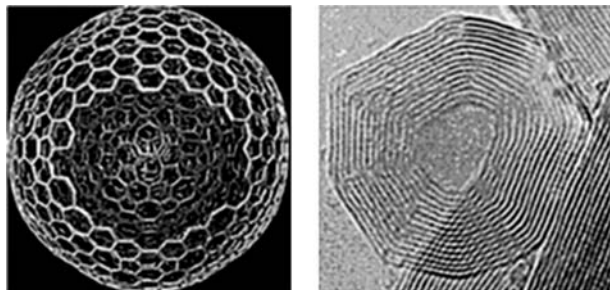


Рис. 1.17. Атомная модель и микрофотография многооболочечного фуллерена (ониона)

нов имеются многочисленные изомерные формы (рис. 1.16). Некоторые низшие фуллерены будут рассмотрены в главе 3.

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

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

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

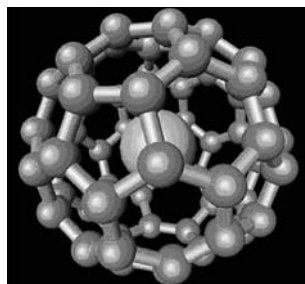


Рис. 1.18. Атомная модель эндофуллерена: атом-«гость» внутри оболочки фуллерена C_{60}

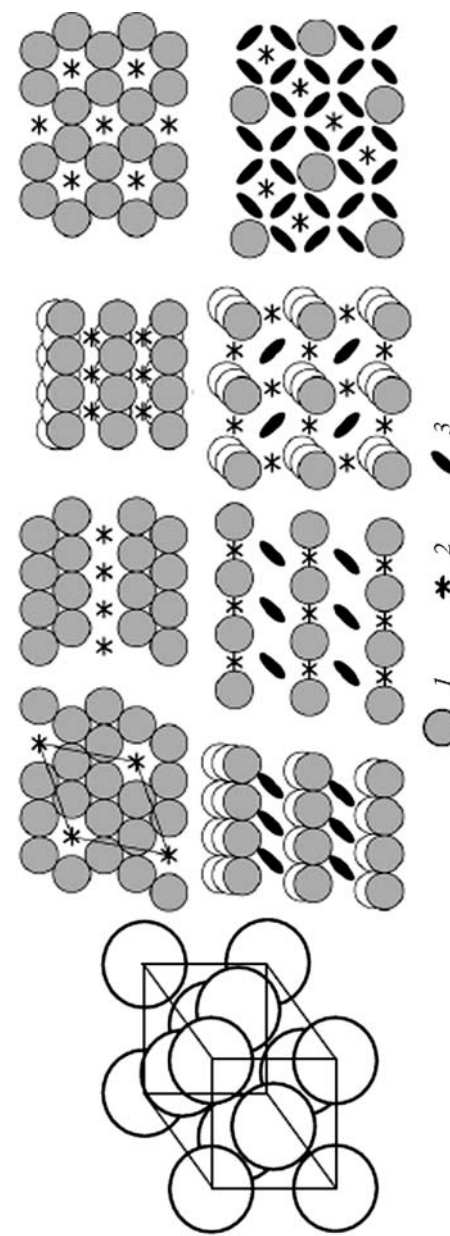


Рис. 1.19. Фрагмент кристаллической структуры кубического фуллерита C_{60} (слева) и мотивы упаковок в молекулярных кристаллах производных C_{60} (справа):
1 – фуллерен C_{60} , 2 – молекула растворителя, 3 – молекула-«гость» [74]

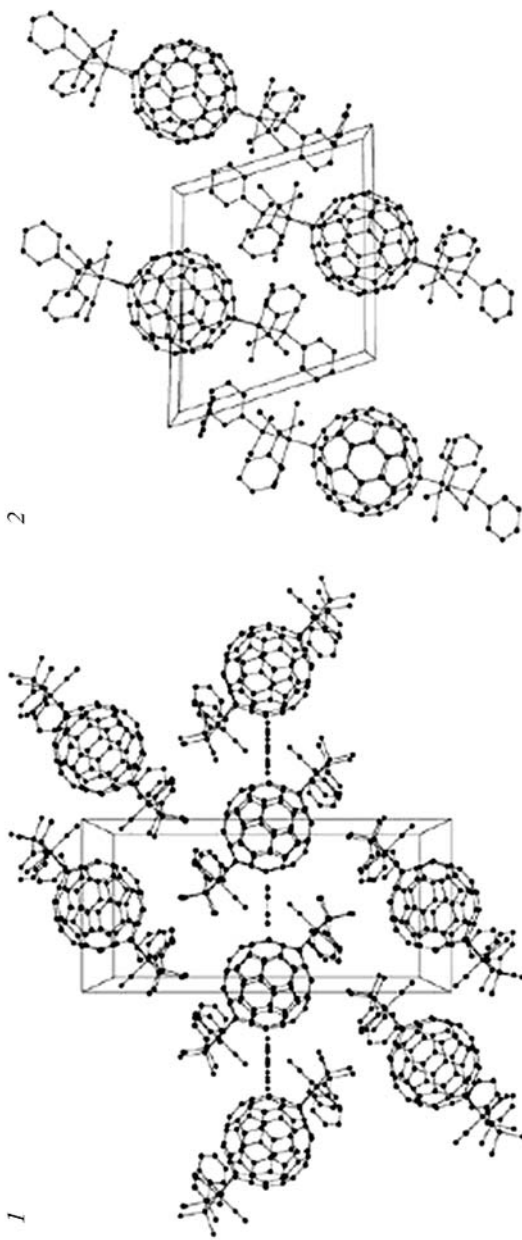


Рис. 1.20. Фрагмент кристаллической упаковки в кристаллах:
1 – $C_{60}[Ir(CO)Cl(PRhMe_2)_3]C_6H_6$, 2 – $C_{60}[Ir(CO)Cl(PRhMe_2)_3]2C_6H_6$ [74]

1.4.2. Нанотрубки

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

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

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

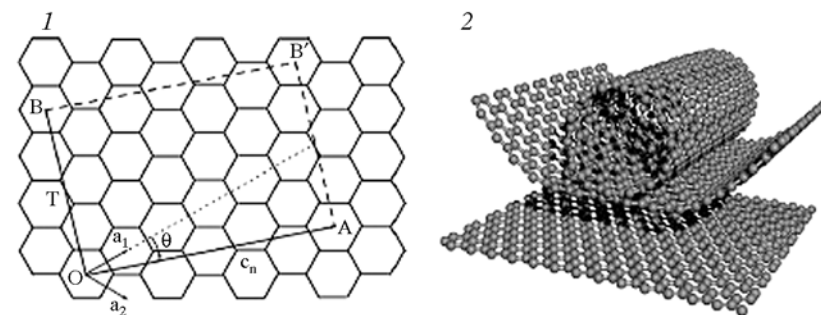


Рис. 1.21. Фрагмент графеновой сетки (1) (базисные a_1 , a_2 и хиральный c_h векторы, свертка осуществляется соединением точек О–А и В–В') схематическое изображение процедуры «свертки» сетки в бесшовный цилиндр (углеродную нанотрубку) (2)

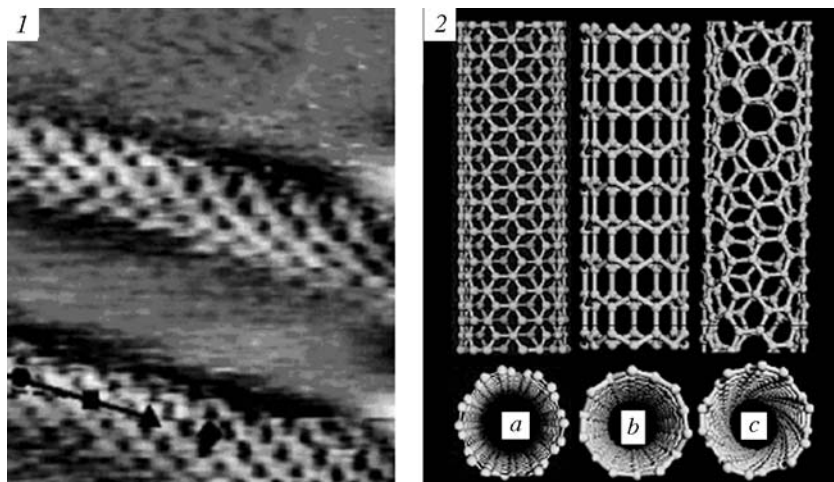


Рис. 1.22. СТМ изображение атомной структуры углеродных нанотрубок (1) и атомные модели основных конфигураций трубок (2):
 a – armchair, b – zigzag, c – хиральная НТ

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

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

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

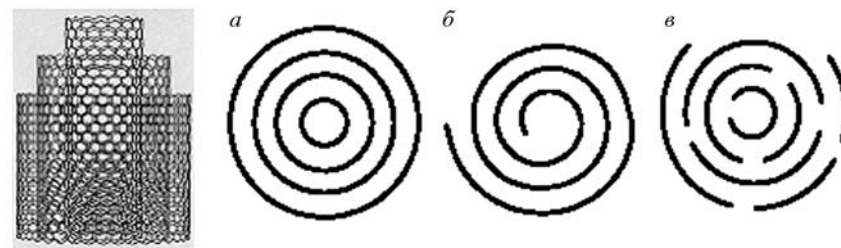


Рис 1.23. Атомная модель многослойной нанотрубки и характерные сечения многослойных нанотрубок:
 a – русская матрешка, b – свиток, c – папье-маше

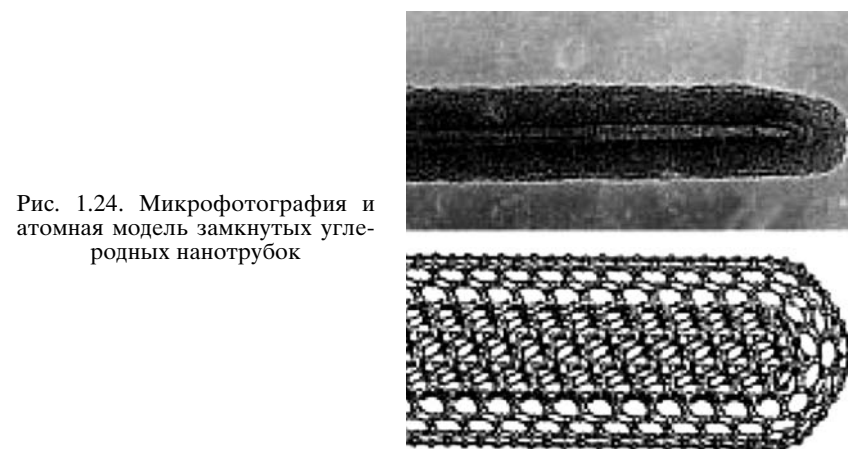


Рис. 1.24. Микрофотография и атомная модель замкнутых углеродных нанотрубок

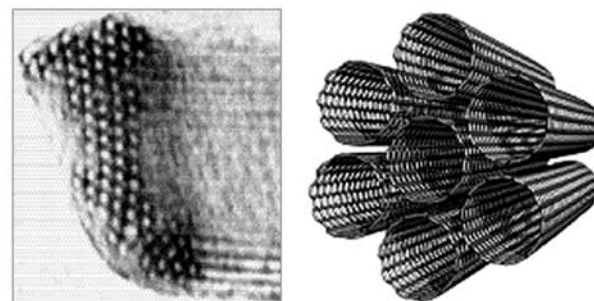


Рис. 1.25. Микрофотография и атомная модель пучка нанотрубок

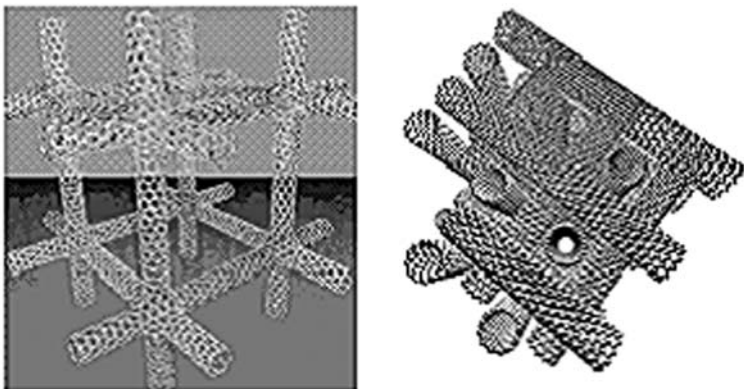


Рис. 1.26. Атомные модели решеток из трубок

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

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

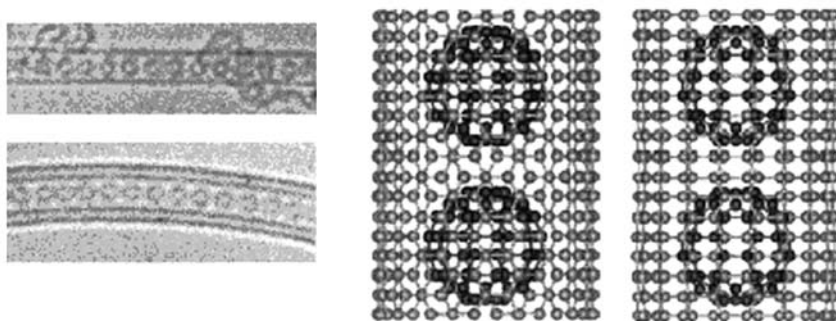


Рис. 1.27. микрофотографии пиподов: фуллерены C_{60} внутри одно- и двухслойных нанотрубок (слева) и модели атомного строения пиподов $C_{60}@(10,10)C-NT$ и $C_{60}@(9,9)C-NT$ (справа)

1.4.3. Графен

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

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

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

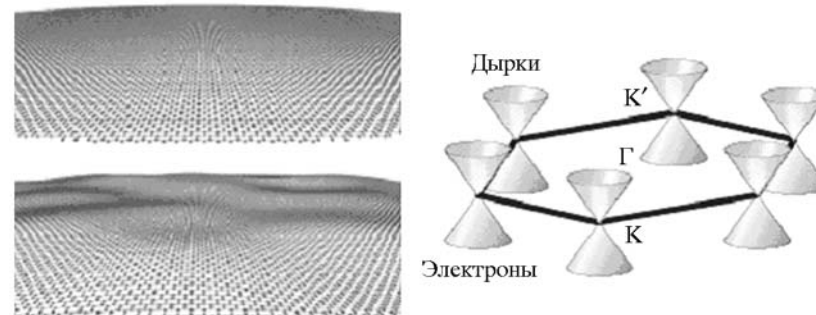


Рис. 1.28. Атомные модели «идеального» и «вспученного» графенов (слева) и топология электронных (π) и дырочных (π^*) зон графена (справа)

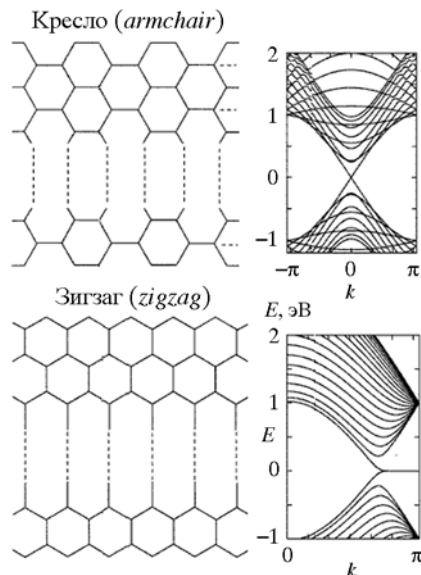


Рис. 1.29. Энергетические зоны графена при его «разрыве» по типам *armchair* и *zigzag* [102]

(см. рис. 1.28). Электронные состояния графена оказываются чрезвычайно чувствительными к различным воздействиям (например к структурным искажениям: локальному «вспучиванию» графенового листа, наличию структурных вакансий, краевых эффектов, примесных центров и др.), что позволяет манипулировать свойствами графена. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 1.29, где представлены энергетические зоны

графена в компьютерном эксперименте его разрыва – с образованием краевых структур типа *armchair* и *zigzag* [102]. В результате спектр графеновой ленты содержит квазиплоскую прифермиевскую π (p_z) зону, локализованную на атомах, оформляющих *zigzag*-край ленты. Спиновое расщепление этой зоны приводит к возникновению локальных ММ на краевых атомах углеродной ленты, ответственных за ее парамагнетизм. Наоборот, для графеновой ленты с краями типа *armchair* такая зона не образуется. Сходная картина возникает в графене при образовании структурных вакансий. Пара- или ферромагнитное состояние графена может быть достигнуто при его электронном или дырочном допировании. Более подробные сведения о свойствах графенов можно найти, например, в обзорах [98, 101, 103].

1.4.4. Другие sp^2 -наноаллотропы углерода

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

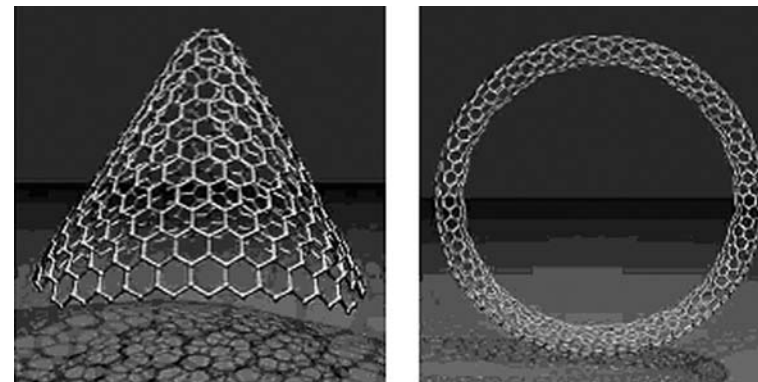


Рис. 1.30. Атомные модели углеродных конуса и тора [104]

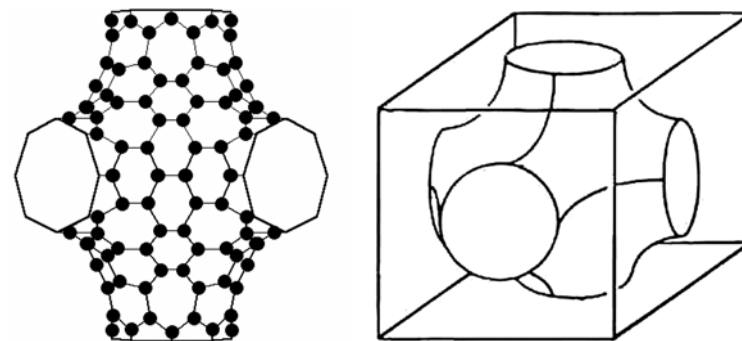


Рис. 1.31. Шварцон – фуллерен отрицательной кривизны и элементарная ячейка кубического шварцита – кристалла из шварценов

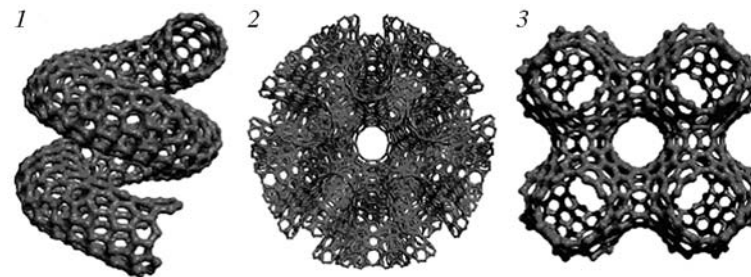


Рис. 1.32. Атомные модели: 1 – т. н. геликоидального графита (структура включает пентагоны C_5 , гексагоны C_6 и гептагоны C_7); 2 – квазипериодическая графитоподобная структура симметрии I_h с ориентацией по осям пятого порядка; 3 – периодическая графитовая структура, образованная при участии гексагонов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

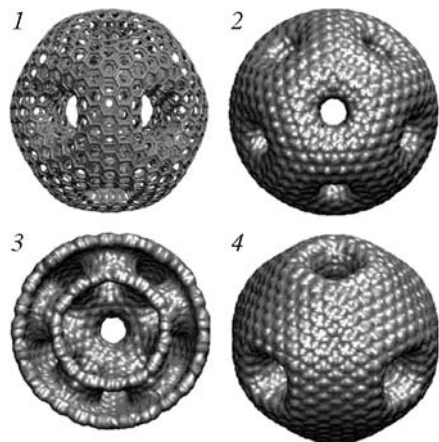


Рис. 1.33. Модели «фуллереновых цеолитов», содержащих гексагоны C_6 и гептагоны C_7 [104]

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

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

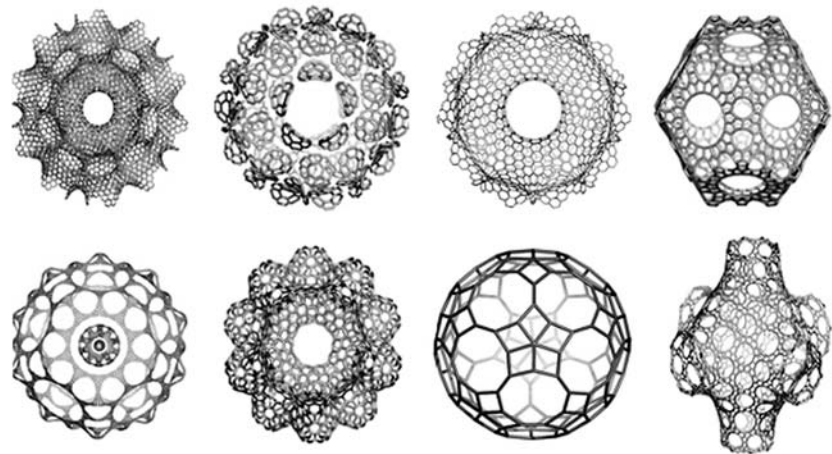


Рис. 1.34. Структурные формы возможных наноаллотропов углерода [105]

1.4.5. Наноалмазные кристаллиты и волокна

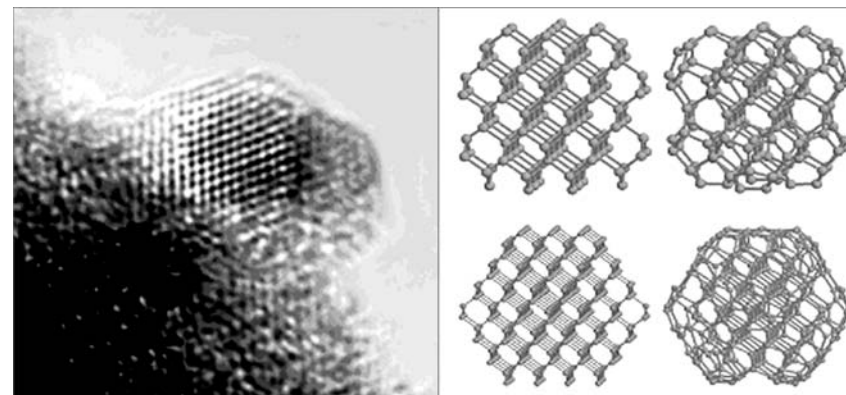


Рис. 1.35. Микрофотография и атомные модели алмазоподобных нанокристаллитов

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

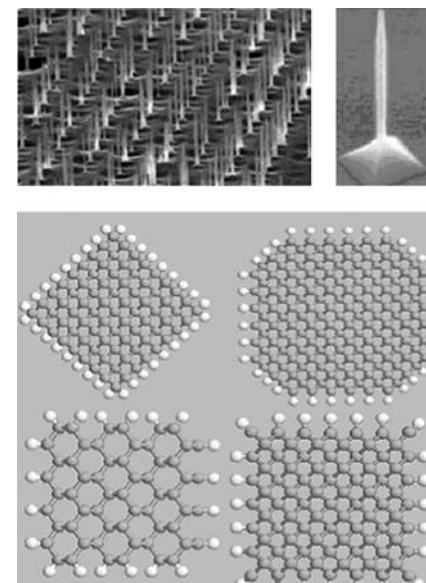


Рис. 1.36. Микрофотографии упорядоченного ансамбля алмазоподобных нановолокон и атомные модели поперечных сечений волокон различной морфологии

1.4.6. Наноаллотропы углерода со смешанными электронными конфигурациями

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

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

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

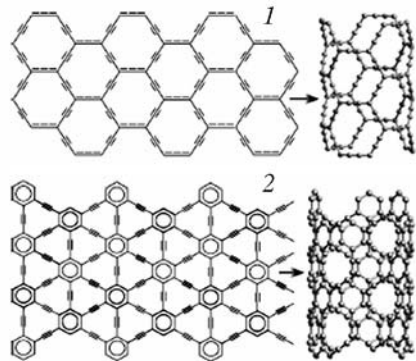


Рис. 1.37. Структуры α - (1), γ -графинов (2) и нанотрубок на их основе [111]

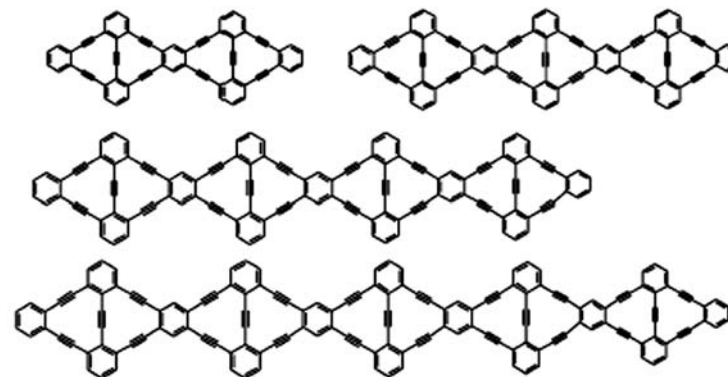


Рис. 1.38. Структуры графиноподобных атомных лент [108]

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

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

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

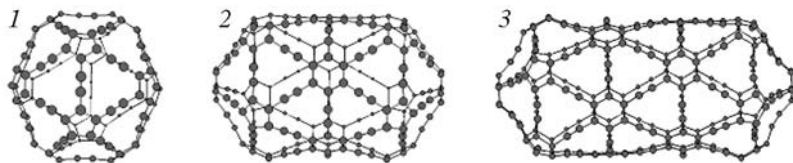


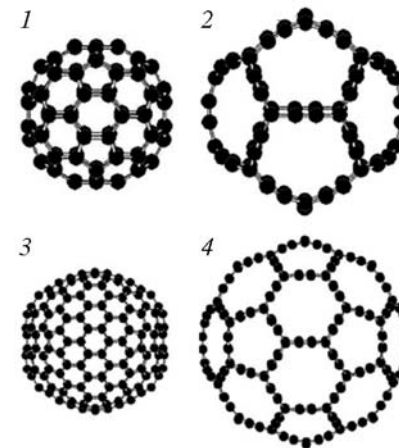
Рис. 1.39. Изображение геометрически оптимизированной структуры графенофуллерена $g-C_{120}$ (1), а также графенофуллеренов $g-C_{180}$ (2) и $g-C_{240}$ (3), получаемых добавлением к графенофуллерену $g-C_{120}$ 60 и 120 атомов соответственно [113, 115]

ми аналогами обычных графитоподобных нанотрубок (г-НТ) являются трубки на основе α -графина, стенки которых образованы правильными гексагонами $\{C_6+6C_2\}$ (см. рис. 1.37); сходными оказываются и их электронные свойства. Так, независимо от диаметра все *armchair* α -г-НТ имеют металлические свойства, *zigzag* α -г-НТ также являются полуметаллами, если их индексы n кратны 3; все остальные *zigzag* трубки – полупроводники и их ЗЩ убывает с ростом D . Оценки энергетических эффектов при свертке графеновых сеток в НТ показали [111], что более вероятным окажется синтез тубулярных форм на основе γ -графина.

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

Расчет *ab initio* [116] фуллереновых молекул α -графина ($g-C_{80}$, $g-C_{240}$), включающих как гексагоны $\{C_6+6C_2\}$, так и пентагоны $\{C_5+5C_2\}$ (рис. 1.40), показал, что расстояния между структурно-неэквивалентными атомами углерода в этих циклах заметно различаются. Гексагоны $\{C_6+6C_2\}$ содержат 18 π электронов и, согласно правилу Хюккеля, относятся к ароматическим, тогда как пентагональные циклы $\{C_5+5C_2\}$ – к антиароматическим системам, что обуславливает для последних анизотропию отдельных связей. $g-C_{80}$ и $g-C_{240}$ ФПМ менее стабильны, чем их графитоподобные изомеры [116].

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



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

Нетрудно предположить [117] и более сложные гибридные системы, сочетающие элементы строения графенов и другого семейства неграфитовых 2D-политипов – т. н. хэкелитов (см. [118]). Например, формируя в сетке α -графина дефекты вращения связей (поворот на $\pi/2$ части $-C-C\equiv C-C-$ связей), можно получить плоские сетки, состоящие из пентагонов $\{C_5+5C_2\}$, гексагонов $\{C_6+6C_2\}$ и гептагонов $\{C_7+7C_2\}$ как комбинацию структурных мотивов графин+хэкелит со смешанной ($sp^1 + sp^2$) электронной конфигурацией. Эти сетки могут быть использованы для дальнейшего моделирования новых ($sp^1 + sp^2$) 1D- и 0D-наноструктур.

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1. ДАЙМОНДОИДЫ

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

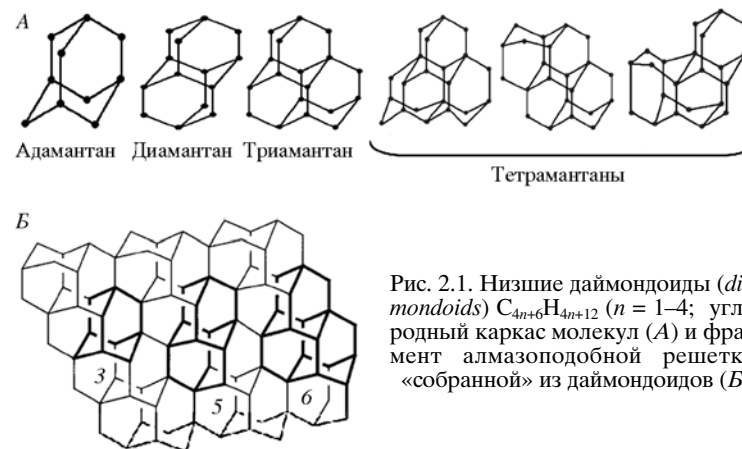


Рис. 2.1. Низшие даймондоиды (*diamondoids*) $C_{4n+6}H_{4n+12}$ ($n = 1-4$; углеродный каркас молекул (A) и фрагмент алмазоподобной решетки, «собранный» из даймондоидов (B))

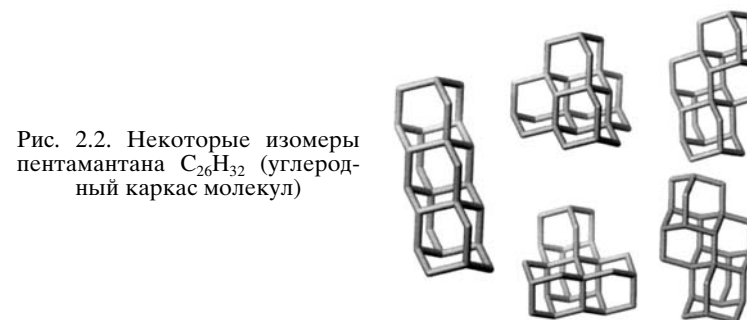


Рис. 2.2. Некоторые изомеры пентамантана $C_{26}H_{32}$ (углеродный каркас молекул)

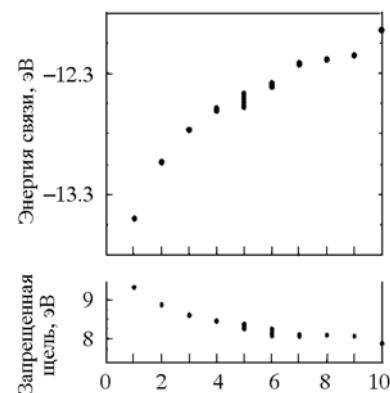


Рис. 2.3. Зависимость энергии связи и запрещенная щель (интервал HOMO-LUMO) для низших даймондоидов $C_{4n+6}H_{4n+12}$ от их размеров (n) [23]

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

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

2.2. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИТЫ

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

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

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

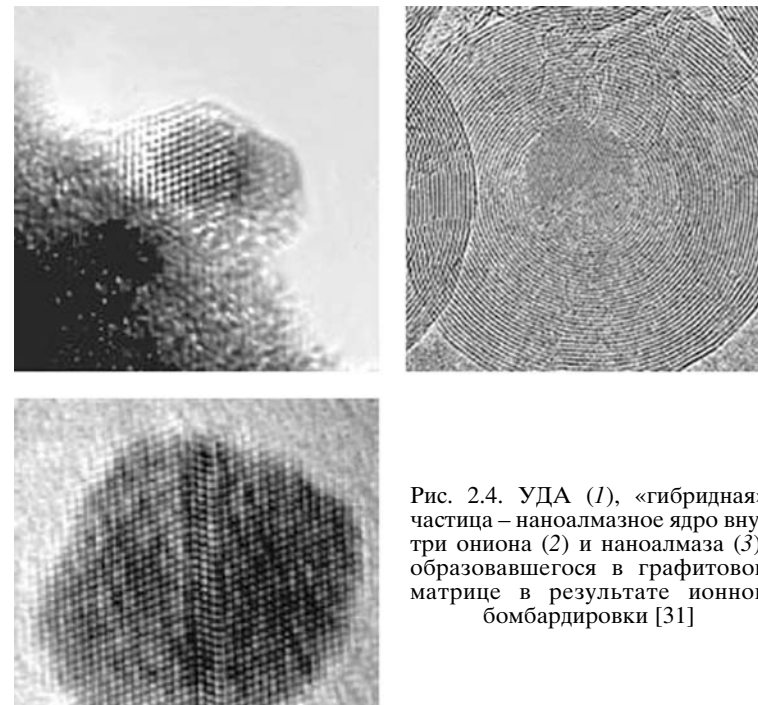


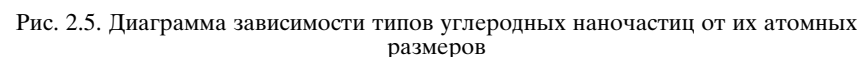
Рис. 2.4. УДА (1), «гибридная» частица – наноалмазное ядро внутри ониона (2) и наноалмаза (3), образовавшегося в графитовой матрице в результате ионной бомбардировки [31]

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

2.2.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазных нанокристаллитов

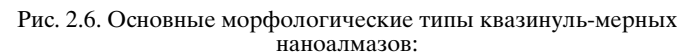
Выполнен цикл теоретических работ по выяснению зависимости атомной структуры и стабильности АНК от размера и морфологии кристаллитов.

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



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

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



1 – частицы полиэдрической формы (кубический НА), 2 – «фуллереноподобный» НА (частицы с алмазоподобным «ядром», покрытым фуллереновой (ониоподобной) оболочкой – т. н. *bucky-nanodiamond*), 3 – наноалмазная пленка – показаны области контакта слоев с различной ориентацией. *Справа* – схемы, *слева* – атомные модели

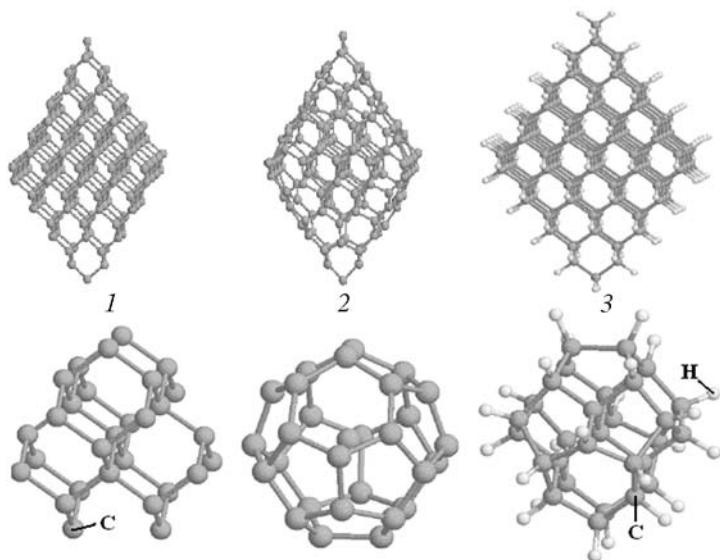


Рис. 2.7. Атомные структуры октаэдрического C₁₆₅ (вверху) и кубооктаэдрического C₂₉ (внизу) наноалмазов до энергетической оптимизации (1) и после нее (2); 3 – оптимизированные атомные структуры гидрированных частиц: C₁₆₅H₁₀₀ и C₂₉H₂₄ [42]

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

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

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

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

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

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

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

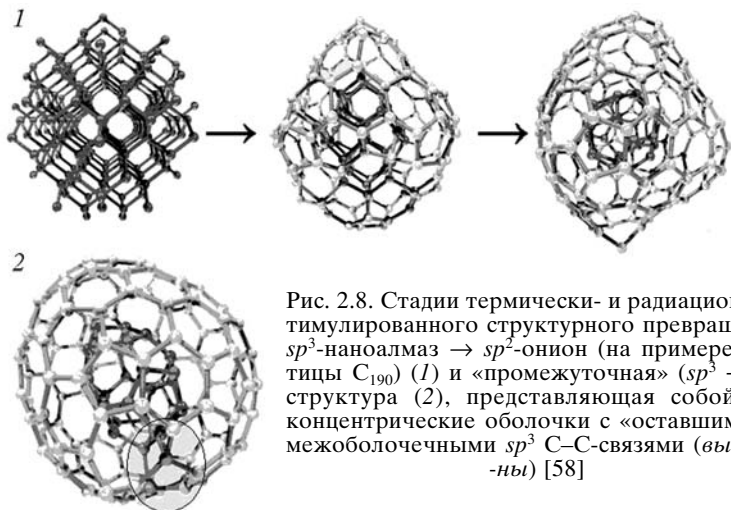


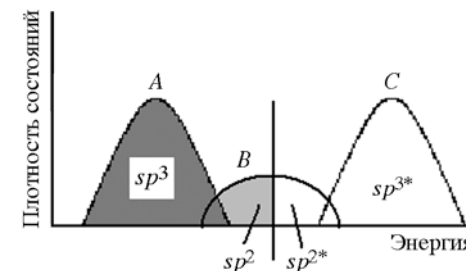
Рис. 2.8. Стадии термически- и радиационно-стимулированного структурного превращения sp^3 -наноалмаз \rightarrow sp^2 -онион (на примере частицы C_{190}) (1) и «промежуточная» ($sp^3 + sp^2$) структура (2), представляющая собой две концентрические оболочки с «оставшимися» межоболочечными sp^3 C–C-связями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

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

2.2.3. Электронная структура алмазоподобных нанокристаллитов

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

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



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

мов (т. е. средним размером зерна около 2.5 нм) к величине запрещенной щели кристаллического алмаза ~ 5.5 эВ (рис. 2.10).

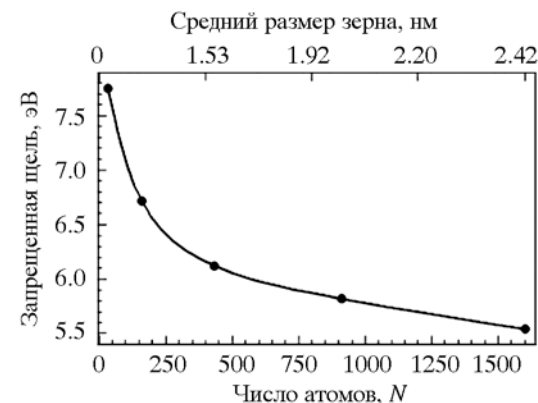


Рис. 2.10. Зависимость запрещенной щели гидрированных зерен наноалмазов от их размеров (числа атомов углерода N) [68]

2.3. НАНОАЛМАЗЫ C_{29}

В качестве алмазоподобной наночастицы авторы [69, 70] предложили кубооктаэдрический наноалмаз C_{29} . Эта частица, с одной стороны, может рассматриваться как наноалмаз сферической формы (*bucky-nanodiamond*) минимального размера, с другой – как эндофуллерен $C@C_{28}$.

Действительно, «оболочкой» НА C_{29} является малый фуллерен C_{28} симметрии T_d , составленный из четырех гексагонов C_6 и четырех групп пентагонов C_5 ; этот фуллерен включает три группы неэквивалентных атомов $\{C(1)–C(3)\}$ (рис. 2.11). Как известно [71–74], T_d-C_{28} является радикалом с четырьмя неспаренными электронами (для основного высокоспинового состояния 5A_2), которые локализованы на атомах $C(1)$, находящихся в вершинах сочленения пентагонов C_5 . Это обуславливает его неустойчивость и высокую реакционную способность.

Стабилизация фуллерена C_{28} за счет «связывания» четырех неспаренных электронов может быть достигнута путем образования эндофуллеренов $X@C_{28}$, т. е. при помещении внутрь углеродного каркаса четырехвалентных атомов, способных принимать конфигурации X^{4+} [73–77]. Здесь же отметим, что фуллерен C_{28} может быть стабилизирован также при взаимном насыщении некомпенсированных связей за счет взаимодействий фуллеренов C_{28} между собой в результате их ассоциации в полимерные, пленочные или кристаллические формы. Поскольку по строению электронной оболочки фуллерен C_{28} формально подобен атому углерода, то в конденсированном состоянии C_{28} как «суператом» углерода будет формировать решетку, подобную решетке кристаллического углерода с sp^3 -электронной конфигурацией, т. е. алмаза. Семейство ковалентных кристаллов, образованных на основе малого фуллерена C_{28} , известно под названием гипералмазов (*hyperdiamonds* [78–80]), см. также главу 3.

Таким образом, фуллерен C_{28} является очень интересным углеродным кластером, производными которого могут стать два альтернативных семейства алмазоподобных структур: нано- и гипералмазы (см. рис. 2.11).

Возвращаясь к кубооктаэдрическому наноалмазу C_{29} , отметим, что его структурные, электронные характеристики, а также стабильность изучали первопринципным методом VASP [69,70]. Проведены оценки относительной стабильности (по величинам энергии релаксации и межатомных расстояний, т. е. по

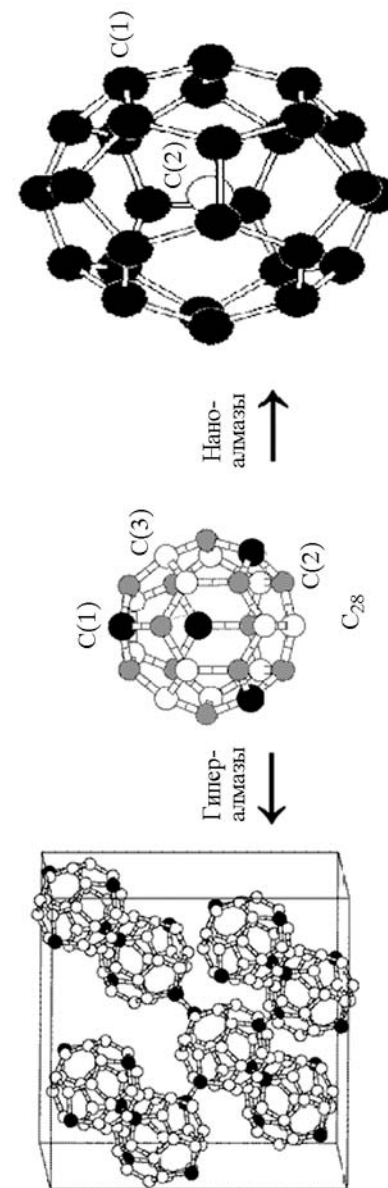


Рис. 2.11. Образование двух альтернативных классов алмазоподобных структур на основе фуллерена C_{28} : кристаллических гипералмазов (*hyperdiamonds*) и наноалмазов сферической морфологии (*bucky-nanodiamonds*). Для фуллерена C_{28} – неэквивалентные группы атомов $C(1)$, $C(2)$ и $C(3)$ (см. текст); для кубооктаэдрического наноалмаза C_{29} (эндофуллерен $C@C_{28}$) – атомы углерода $C(1)$, образующие оболочку частицы и «внутренний» атом $C(2)$

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

2.4. ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ НАНОАЛМАЗЫ

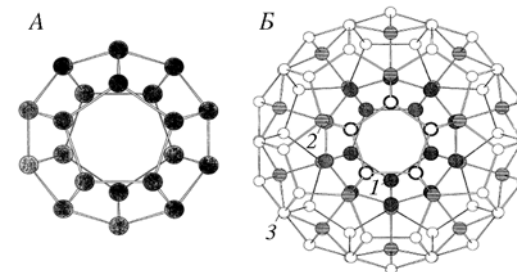
Как известно, фуллерен C_{60} является очень прочной молекулой: согласно оценкам [81], модуль сжатия C_{60} $B \sim 840$ ГПа почти в 2 раза больше, чем для кристаллического алмаза ($B \sim 438\text{--}467$ ГПа) [82]. Это обусловило как многочисленные попытки теоретического конструирования и синтеза на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

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

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

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

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



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

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

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

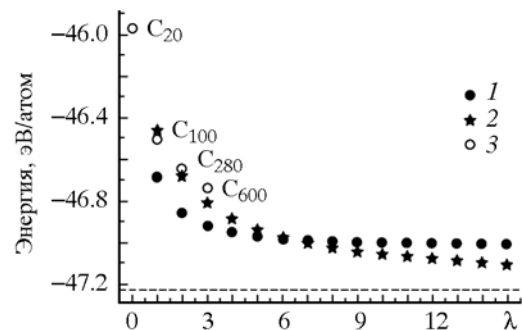


Рис. 2.13. Зависимость полной энергии I_h -анионов (1) и икосаэдрических алмазоподобных нанокристаллитов (2) от их размеров (параметра λ , см. [88]); 3 — данные расчетов частиц методом DFTB с полной энергетической оптимизацией.

Штриховая линия — энергия кристаллического алмаза

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

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

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

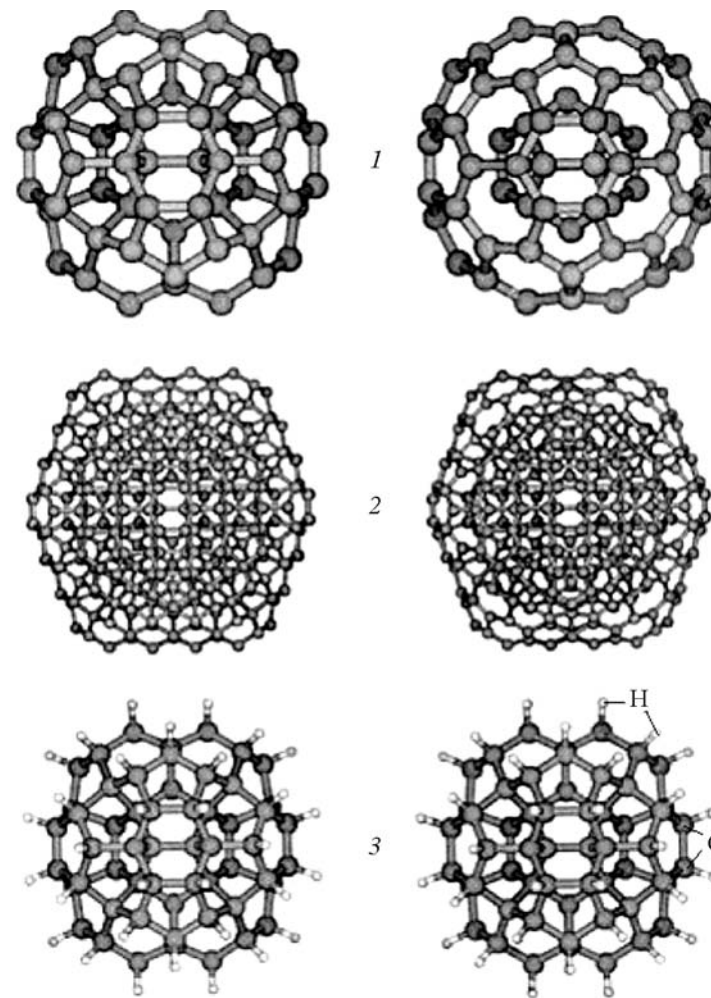


Рис. 2.14. Стартовые модели икосаэдрических алмазоподобных наночастиц;

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

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

2.5. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОВОЛОКНА

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

2.5.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазоподобных волокон

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

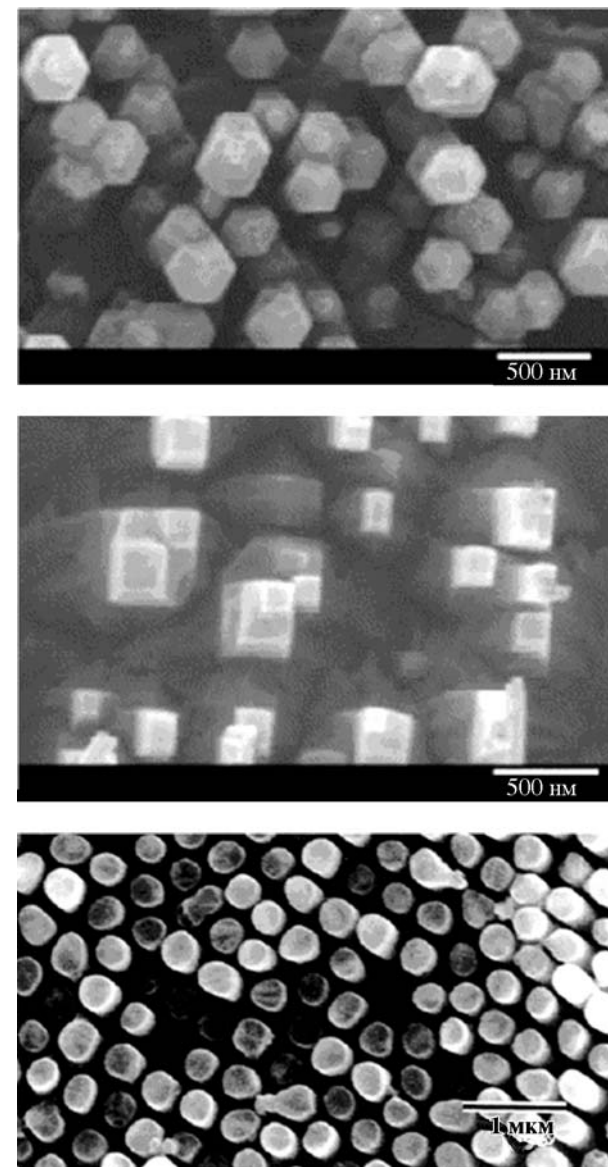


Рис. 2.15. Поперечные сечения синтезированных алмазоподобных нановолокон с различными морфологическими типами (обзор [31])

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

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

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

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

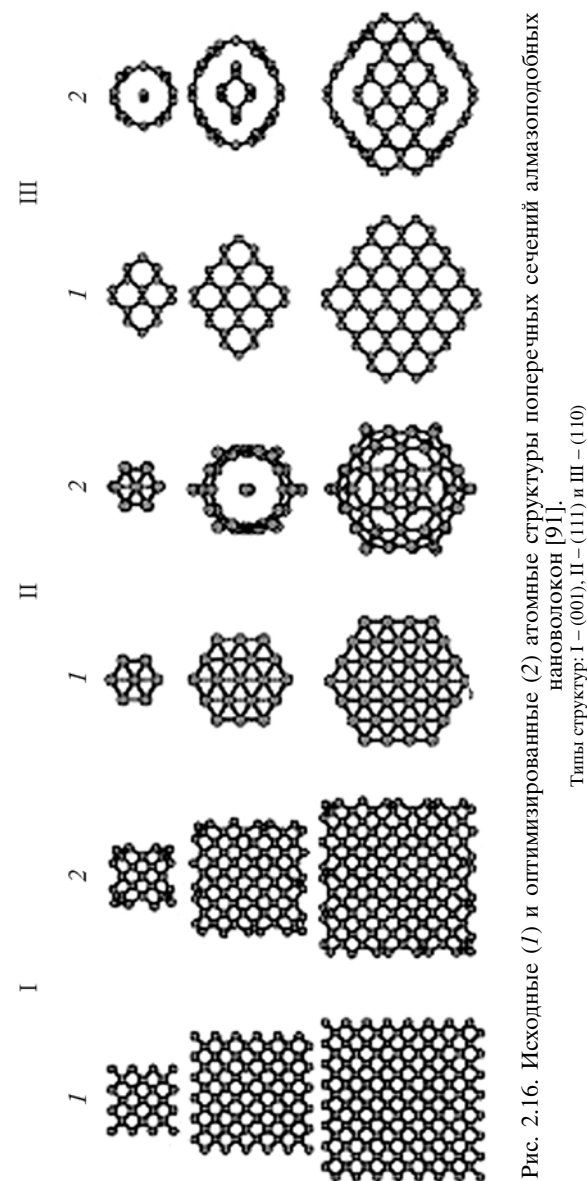


Рис. 2.16. Исходные (1) и оптимизированные (2) атомные структуры поперечных сечений нановолокон [91].
Типы структур: I – (001), II – (111) и III – (110)

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

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

* Среднее значение длины связи C–C, \AA ;

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

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

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

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

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

2.5.2. Пассивация поверхности волокон

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

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

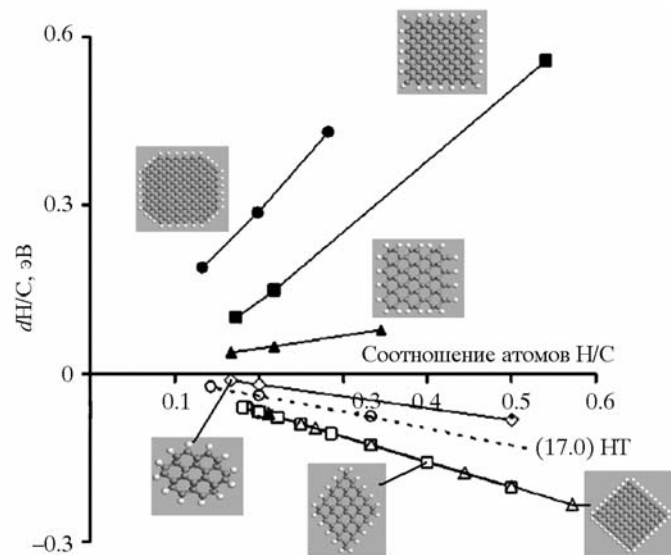


Рис. 2.17. Теплоты образования (dH , в пересчете на атом углерода) для алмазоподобных нановолокон различной морфологии в зависимости от степени их гидрирования (соотношения атомов C/H). Для сравнения приведены величины dH для графитовой (17.0) нанотрубки [12]

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

2.5.3. Термическая стабильность алмазоподобных волокон

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

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

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

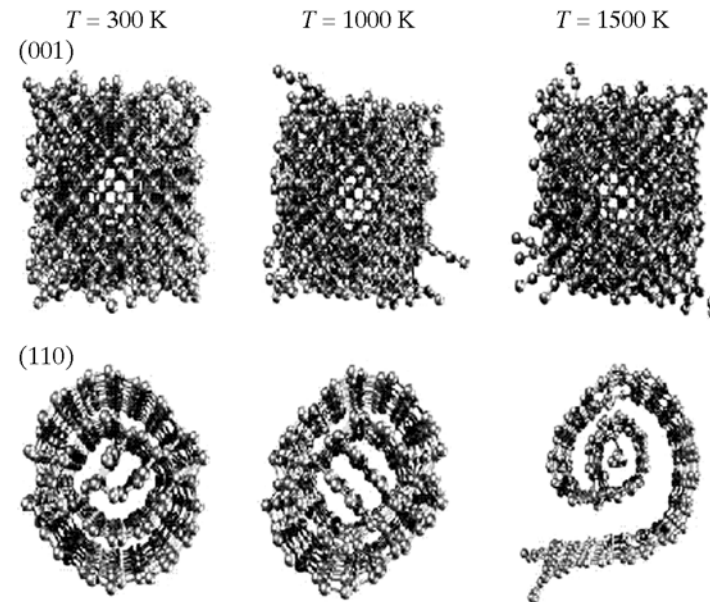


Рис. 2.18. Термические искажения алмазоподобных (001) и (110) нановолокон [92]

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

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

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

2.5.4. Механические свойства алмазоподобных волокон

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

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

2.5.5. Допирование алмазоподобных волокон

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

2.5.6. Моделирование электронной структуры алмазоподобных нановолокон

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

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

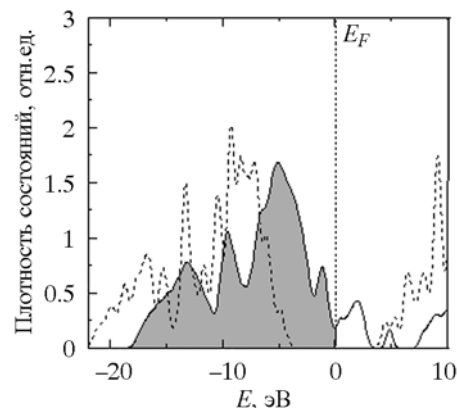


Рис. 2.19. Полные плотности состояний кристаллического алмаза (пунктир) и (111) АНВ (сплошная линия). Вертикальная линия – уровень Ферми [92]

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

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

2.6. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОТРУБКИ

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

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

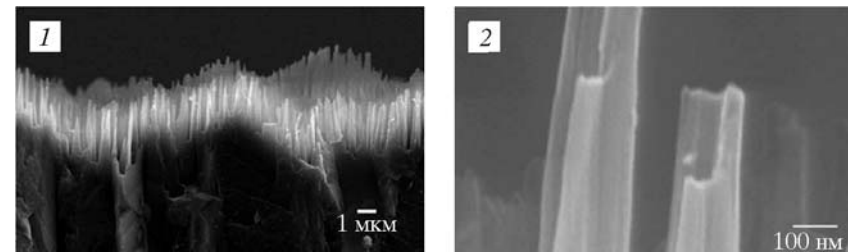


Рис. 2.20. Ансамбль вертикально ориентированных алмазоподобных нанотрубок, выращенных на поликристаллической алмазной подложке (1) и отдельные АНТ (2) [103]

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

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

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

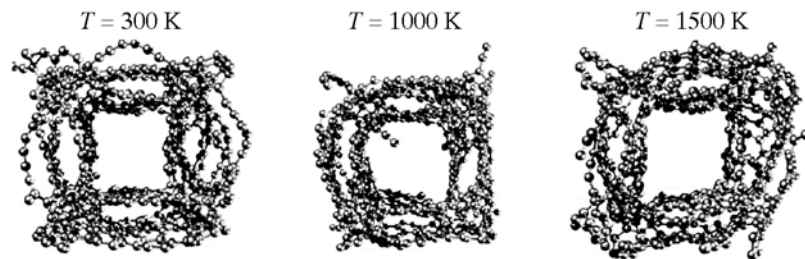


Рис. 2.23. Термические искажения алмазоподобных (001) нанотрубок при различных температурах [92]

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

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

2.7. НАНОАЛМАЗЫ В СОСТАВЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

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

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

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

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

2.7.1. Наногрибы

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

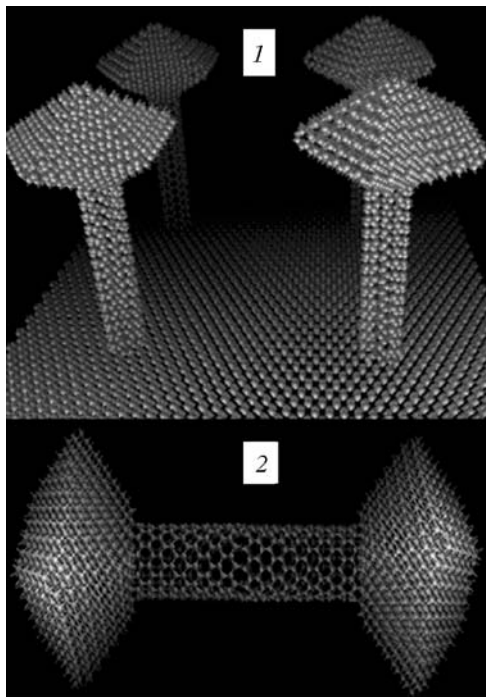
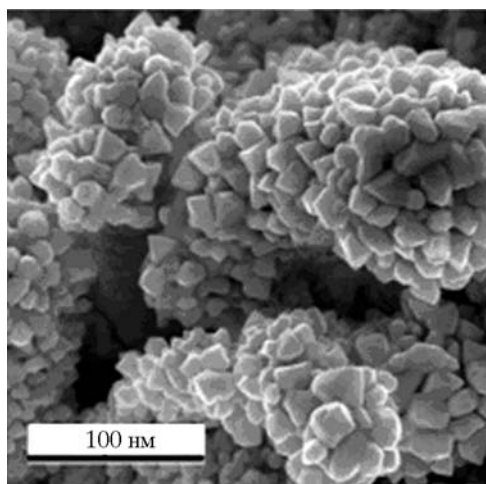


Рис. 2.24. Атомные модели углеродных (0D + 1D) композитов (нанотрубка + наноалмазные зерна) как прототипы полевых эмиттеров (1) и нанодиодов (2) [111]

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



2.7.2. Нанотрубки, декорированные алмазными кристаллитами

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

2.7.3. Алмазные кристаллиты, инкапсулированные в нанотрубки

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

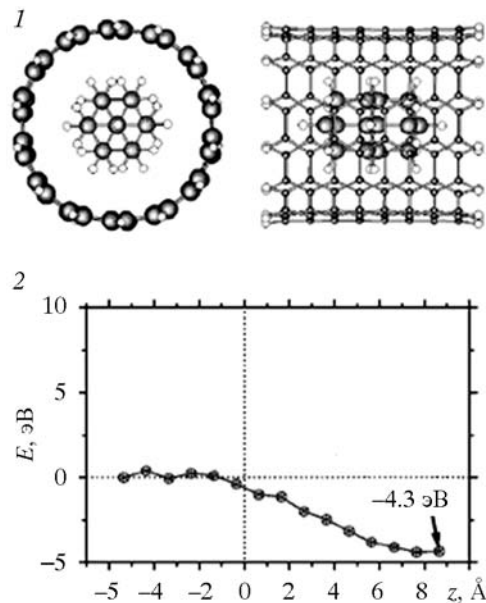


Рис. 2.26. Атомная модель (0D + 1D) композита $C_{14}H_{20}@(7,7)C-NH$: алмазоподобного кристаллита $C_{14}H_{20}$ внутри (7,7) нанотрубки (1) и зависимость энергии связи E кристаллит $C_{14}H_{20}$ – нанотрубка от их взаимного положения (z ; $z = 0$ соответствует концу трубки) при введении кристаллита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

предположить (по аналогии с нанопиподами (см. обзоры [104–106]), что при определенных условиях (например в присутствии дополнительных допантов) возможна полимеризация даймондоидов внутри трубки с образованием

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landa S. // Chem. Listy, 1933. V. 27. P. 415.
2. Landa S., Hala S. // Collect. Czech. Chem. Commun., 1959. V. 24. P. 93.
3. Prelog V., Seiwert R. // Berichte Deutsch. Chem. Ges., 1941. Bd 74. S. 1644.

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

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

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

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 fullerites*), 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 полиэдрической 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-

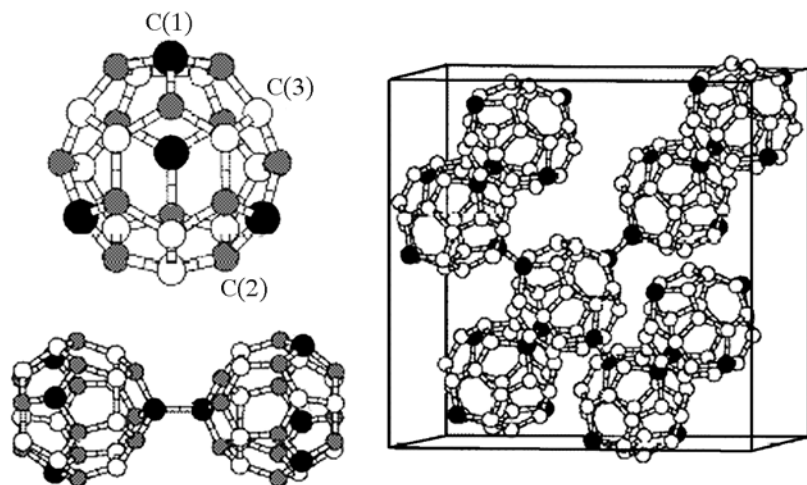


Рис. 3.1. Атомная структура фуллерена C_{28} , димера $(C_{28})_2$ и фрагмента решетки кристаллического гипералмаза [20].
Для фуллерена указаны три неэквивалентные типа атомов: C(1), C(2) и C(3)

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

Стабилизация фуллеренов C_{28} может быть достигнута также при взаимном насыщении некомпенсированных 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 \AA , т. е. практически совпадают с межатомными расстояниями C–C в алмазе.

Ряд важных физических свойств ГА предсказан в работе [9] на основе расчетов методом DFTB (табл. 3.1). Так, плотность ГА составляет $\rho^{GA} = 1.10 \text{ г/см}^3$, что в 3 раза меньше, чем плотность алмаза ($\rho^a = 3.49 \text{ г/см}^3$), 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 π -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 (шириной около 9 эВ) включает три основные группы зон. Две нижние из них, расположенные в интервале от -11 до -2 эВ ниже уровня Ферми ($E_F = 0 \text{ эВ}$), составлены C $2s$ - и C $2p$ -орбиталями, участвующими в формировании σ -, π -связей в фуллеренах C_{28} и между ними. Группа высших занятых зон имеет квазиплоский характер (с малой $E(k)$ -дисперсии

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	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$B, \text{ ГПа}$	$E_g, \text{ эВ}$	$E_{mol}^{mol}, \text{ эВ/атом}$	$E_{cr}^{cr}, \text{ эВ/атом}$
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
Гиперлонсдейлит 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
Алмаз	0.3576	–	3.49	478.20	7.48	–	9.22

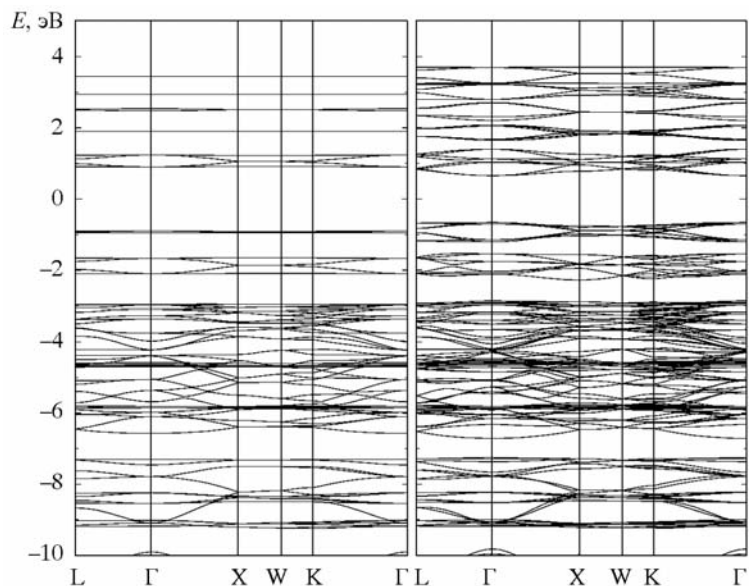


Рис. 3.2. Зонные структуры гипералмаза (слева) и автоинтеркалированного гипералмаза C_{28} (справа) [11]

ей) и сформирована в основном π -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 перекрытия $C\ 2s - C\ 2p$ - и $C\ 2p - C\ 2p$ -орбиталей. Наиболее заселены связи (ЗС ~ 0.83 е/связь) между атомами углерода, образующими в каркасе C_{28} -гексагоны. Более слабые связи (ЗС ~ 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: ЗС ~ 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]).

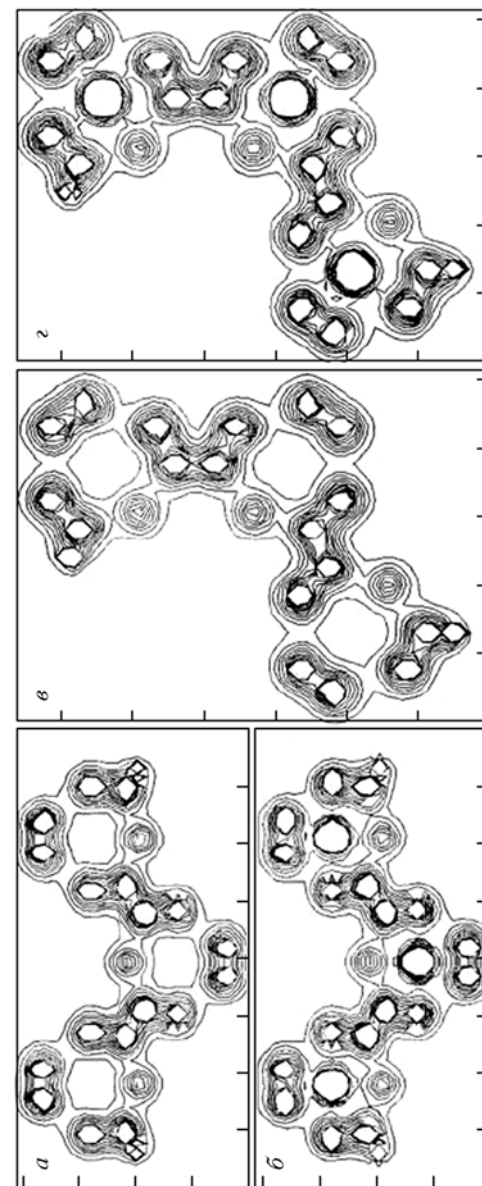


Рис. 3.3. Распределения электронной плотности для кристаллов C_{28} (а) и $Zn@C_{28}$ (б) со структурой алмаза и C_{28} (в) и $Zn@C_{28}$ (д) со структурой лондейлита [8]

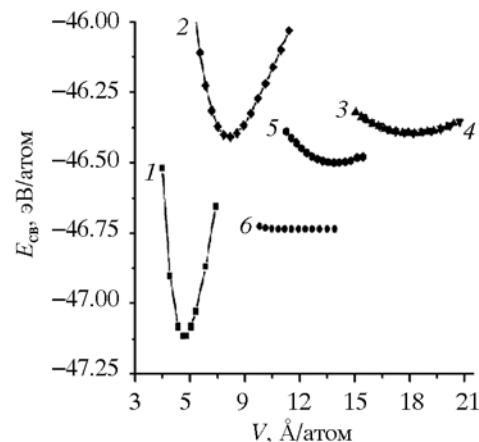


Рис. 3.4. Зависимости энергии связи от объема для различных кристаллических фаз углерода: 1 – алмаз; 2 – оцк- C_{20} ; 3 – гипералмаз C_{28} ; 4 – гиперлондейлит C_{28} ; 5 – суперграфит C_{36} ; 6 – гцк- C_{60} [9]

Непосредственно связан с оценкой возможности синтеза гипералмаза C_{28} анализ его энергетической устойчивости по сравнению с иными возможными кристаллическими фазами углерода, в т. ч. образованными на

основе других фуллеренов $C_{n \neq 28}$. 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_{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_{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_{coh}) как разницы между полной энергией кристаллической фазы C_{28} и суммой полных

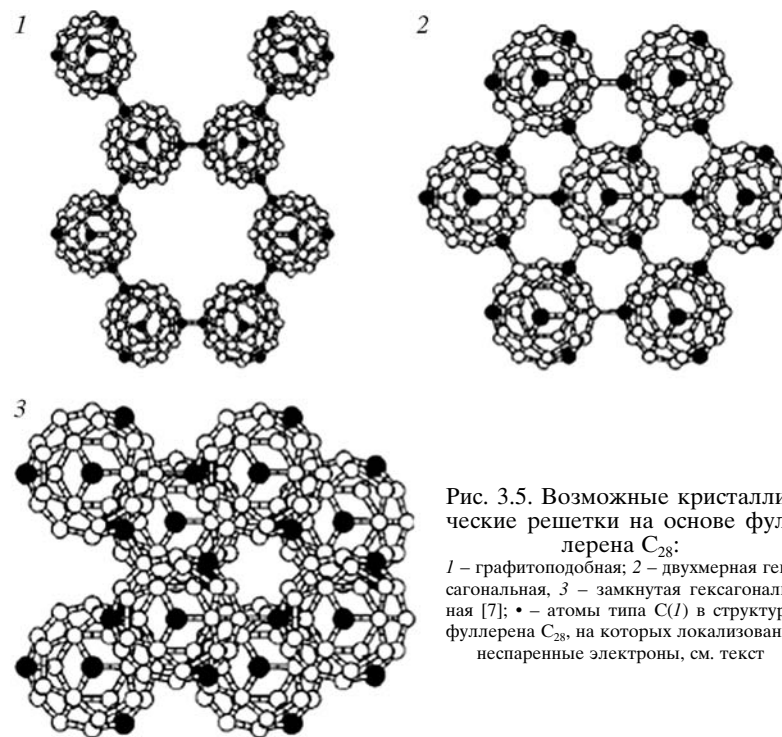


Рис. 3.5. Возможные кристаллические решетки на основе фуллерена C_{28} : 1 – графитоподобная; 2 – двухмерная гексагональная; 3 – замкнутая гексагональная [7]; • – атомы типа C(1) в структуре фуллерена C_{28} , на которых локализованы неспаренные электроны, см. текст

Таблица 3.2. Энергия когезии, среднее координационное число фуллерена и атомов углерода для возможных конденсированных систем на основе фуллерена C_{28} [7]

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

энергий изолированных фуллеренов C_{28} , 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_{28} (содержит молекулы C_{28} в четырех- и трехкратном окружении) отличается от таковой для ГА не более чем на 0.1 эВ. В свою очередь, E_{coh} аморфного C_{28} очень близка E_{coh} других C_{28} -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_{28}) проявляет по сравнению с атомом углерода гораздо большую лабильность к формированию конденсированных систем с различными типами координации.

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

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

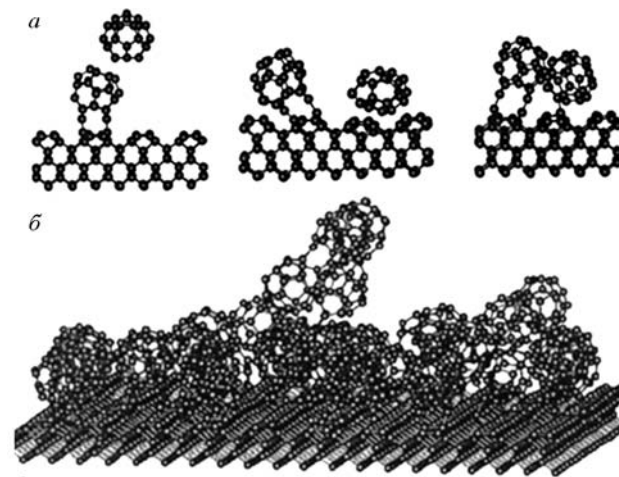


Рис. 3.6. Этапы депозиции пары фуллеренов C_{28} на поверхность алмаза (а) и структура, образующаяся на алмазной поверхности при осаждении 35 фуллеренов C_{28} (б). Расчеты методом МД [33]

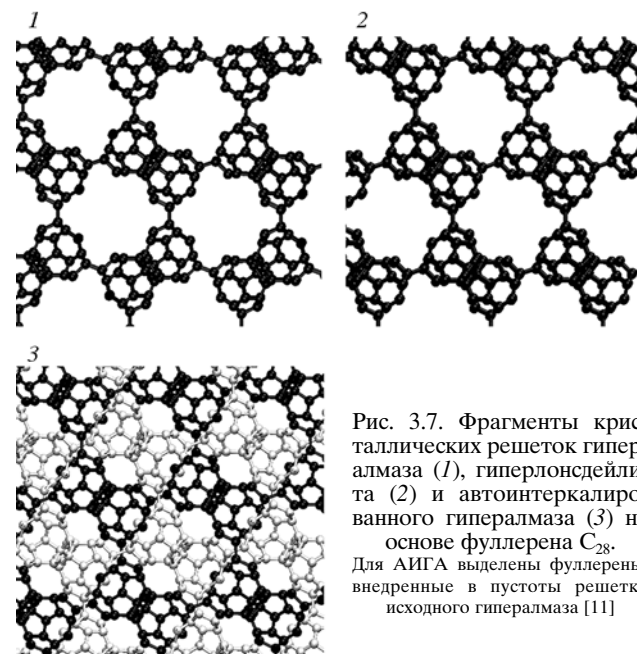


Рис. 3.7. Фрагменты кристаллических решеток гипералмаза (1), гиперлонсдейлита (2) и автоинтеркалированного гипералмаза (3) на основе фуллерена C_{28} . Для АИГА выделены фуллерены, внедренные в пустоты решетки исходного гипералмаза [11]

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 (~ 0.460 нм) превышают радиусы фуллеренов C_{28} (~ 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 различается 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 онионах), 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 ~ 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 рассчитали [11] теоретические спектры рентгеновской дифракции

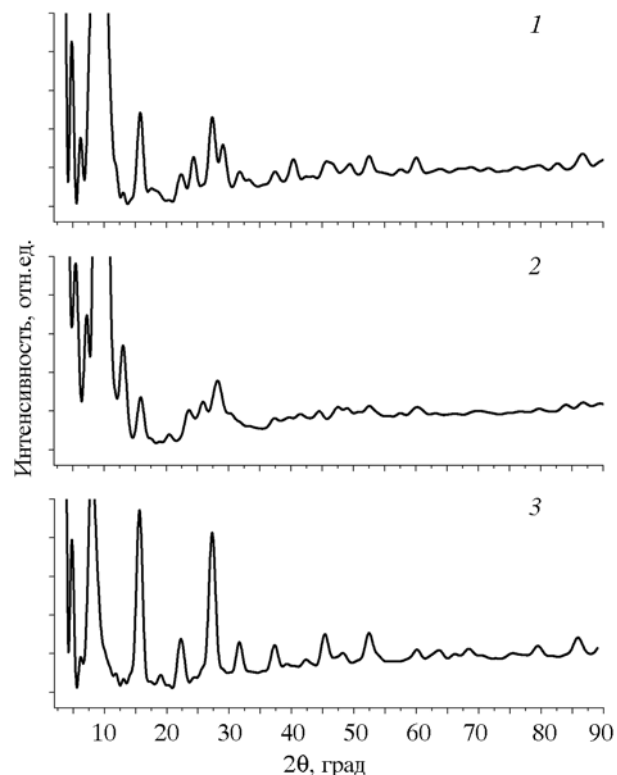


Рис. 3.8. Теоретические рентгеновские дифракционные спектры алмазоподобных C_{28} фаз:

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

(XRD) гипералмаза, гиперлонсдейлита 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 $4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$; 2θ – угол дифракции; λ – длина волны (в расчетах [11] $\lambda = 0.1542$ нм, никель-фильтрованное CuK_α излучение). Сравнивая приведенные на рис. 3.8. спектры алмазоподобных фаз C_{28} , мож-

но отметить, что характерной особенностью XRD для АИГА является четко выраженный пик при 27.26° , аналогично (002) пику для графита, который обусловлен наличием гексагональных C_6 -колец, 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 допирование 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-фоонных 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 ~ 156 К.

Более реалистичные расчеты выполнены [36] для гипералмазной фазы, составленной из эндоэдрически допированных натрием экзофуллеренов $C_{28}H_4$ ($Na@C_{28}H_4$). Зонная структура

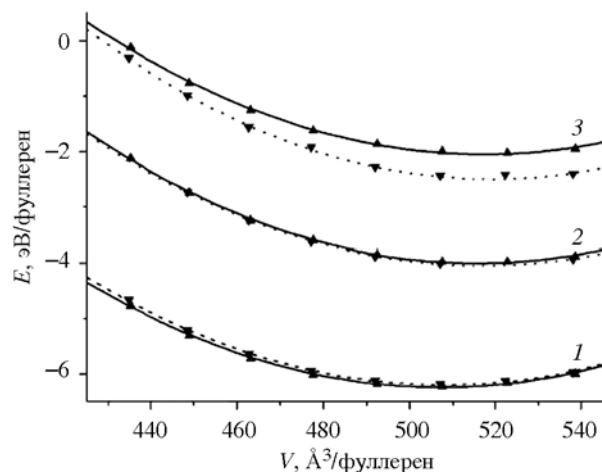


Рис. 3.9. Зависимость полной энергии от объема ячейки для гипералмаза (▲, сплошные линии) и гиперлонсдейлита (▼, штриховые линии) на основе фуллерена C_{28} (1) и эндофуллеренов $Zn@C_{28}$ (2) и $Ti@C_{28}$ (3) [10]. Значения энергий кристаллов приведены относительно энергий соответствующих свободных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

этой фазы оказывается в целом подобной таковой для известных сверхпроводящих фуллеридов A_3C_{60} , где А – 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 вдвое выше, чем T_C для K_3C_{60} .

Авторы [8, 10] провели сравнительный анализ электронного строения, факторов устойчивости и упругих свойств гипералмаза 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 фуллерена, 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 гипералмаза (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	ρ , г/см ³	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 фуллерена, но и в промежутки между ними. В частности, рассмотрен случай [10] «функционализации» ГА C_{28} атомами калия – электронными донорами, помещаемыми в тетрамеждоузлия решетки гипералмаза, 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 гипералмаза C_{28} (см. рис. 3.2) и переходу системы из полупроводникового состояния в металлоподобное. Отмечается [10], что в заполнении «пустот» решетки гипералмаза 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} и 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-

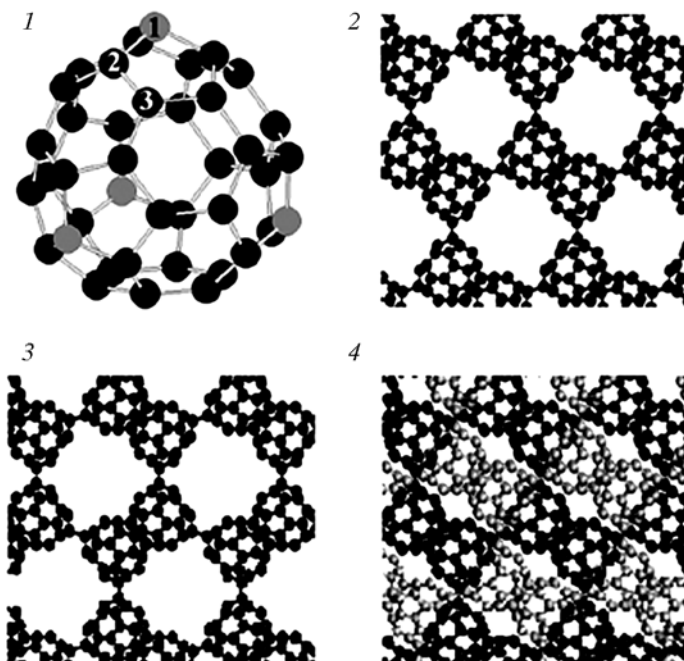


Рис. 3.10. Атомная структура фуллерена C_{40} (1) и фрагментов решетки кристаллического гипералмаза (2), гиперлонсдейлита (3) и автоинтеркалированного гипералмаза (4) [40].

Для фуллерена C_{40} указаны три неэквивалентные типа 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	ρ , г/см ³	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 нанотрубчатые 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 ($n = 20-58$) [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.

Додэкаэдрический 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, включающих как sp^2 -, так и sp^3 -атомы [16]. К таким структурам относятся фуллериты с орторомбической (o) и тетрагональной (t) решетками: o- C_{20} и t- 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-

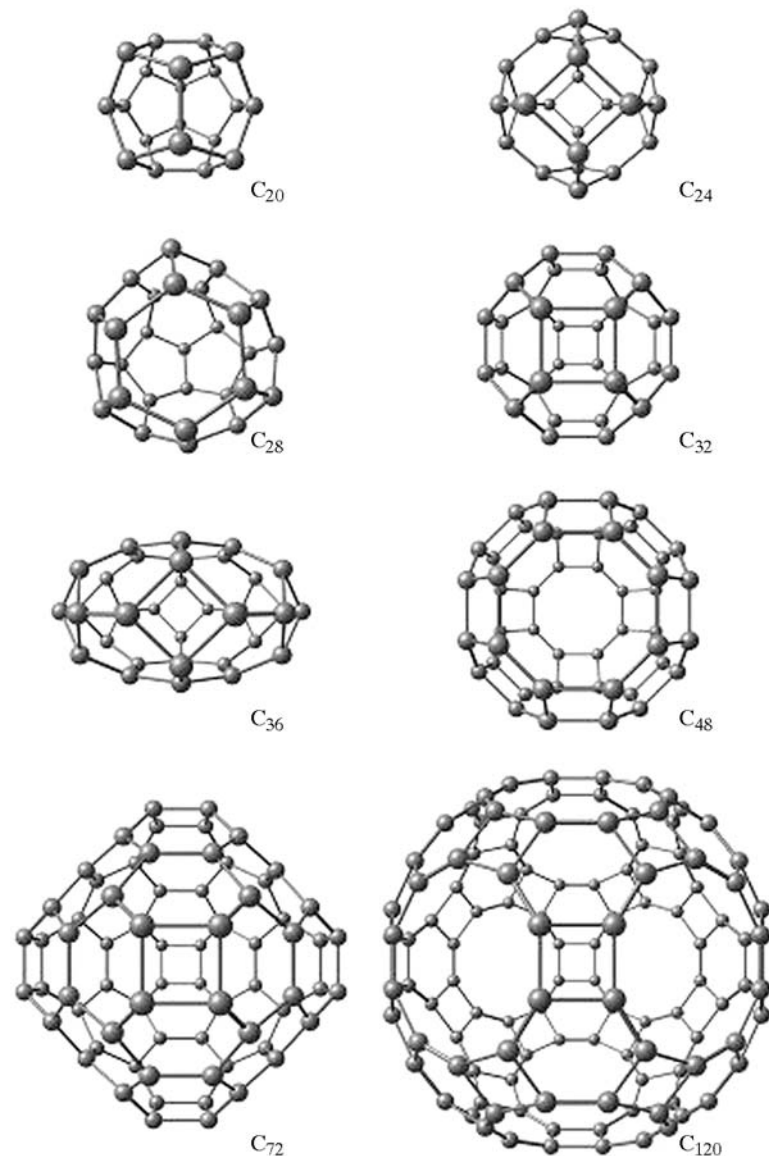


Рис. 3.11. Оптимизированные конфигурации кристаллообразующих кластеров-полиэдров C_{2n}

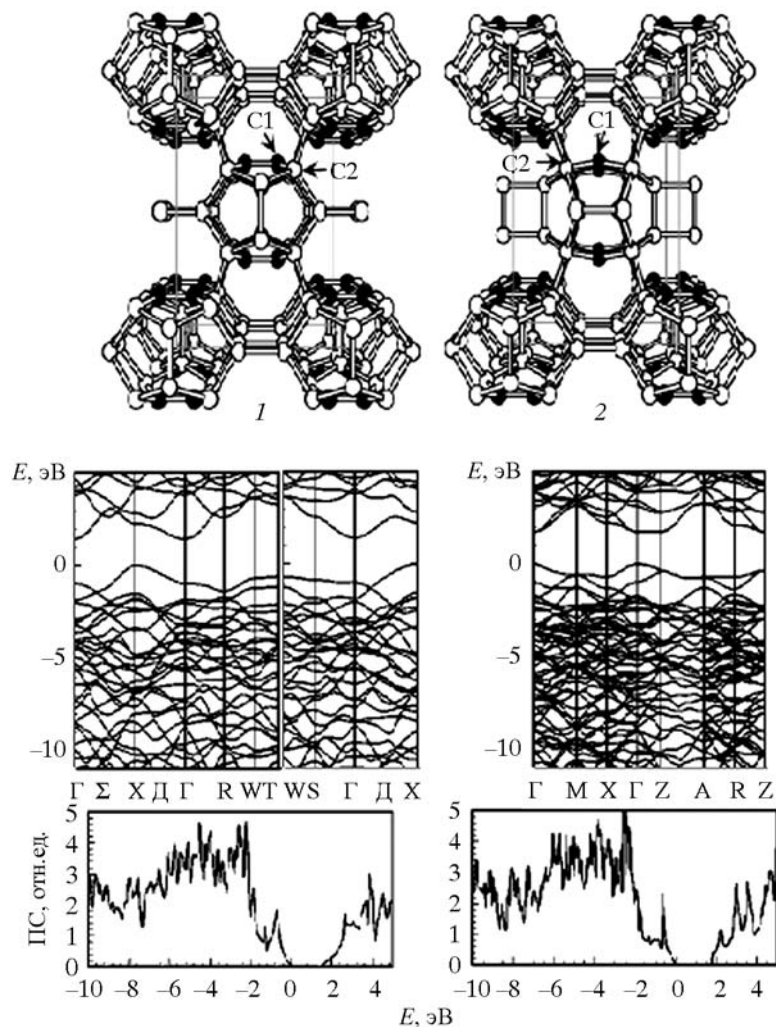
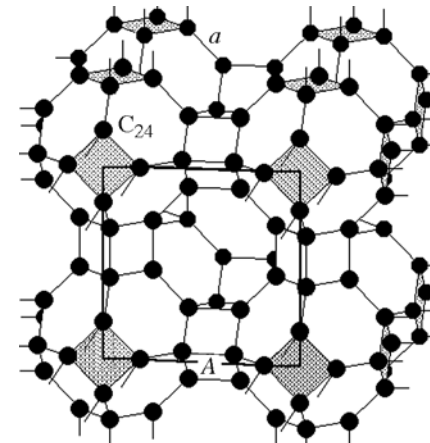


Рис. 3.12. Фрагменты кристаллической структуры (вверху), энергетические зоны (средняя панель) и плотности электронных состояний (внизу) орторомбической ОФ- C_{20} (1) и тетрагональной ТФ- C_{20} (2) фаз C_{20} [43].
Выделены sp^3 (C1, ●)- и sp^2 (C2, ○)-атомы

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 t - 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 t - 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 низкодieleктрического 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-

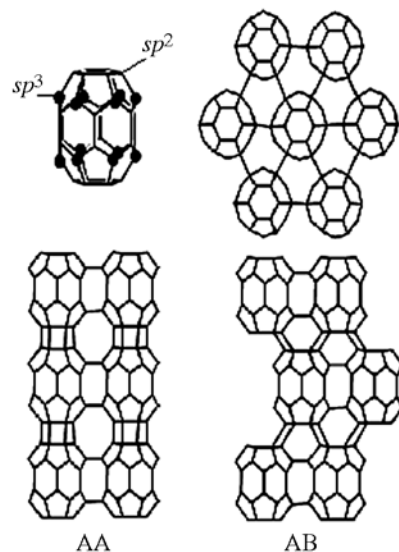


Рис. 3.14. Кристаллы из фуллеренов C_{36} .

Вверху – единственный фуллерен C_{36} (указаны sp^3 - и sp^2 -атомы) и монослой 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 элементар-

ной ячейке, большие параметры решетки и значительные молекулярные пустоты. Например, элементарная ячейка гпу-решетки, построенная из молекул C_{120} и C_{48} , содержит 168 атомов углерода. Такие решетки по структуре схожи с цеолитами, клат-

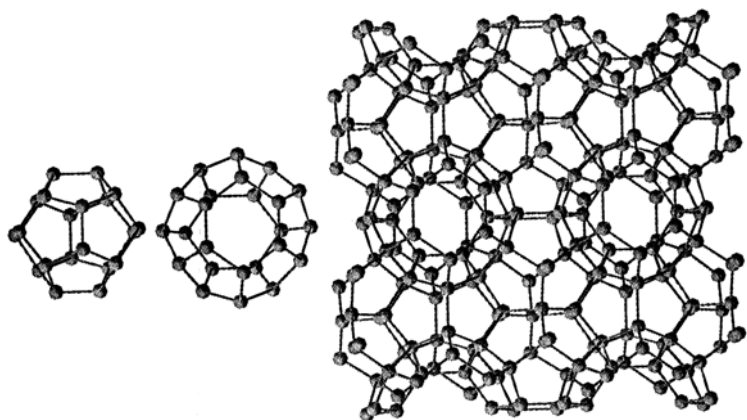


Рис. 3.15. Гипотетические наноаллотропы углерода типа клатрата на основе кластеров C_{20} , C_{24} , C_{46} [51]

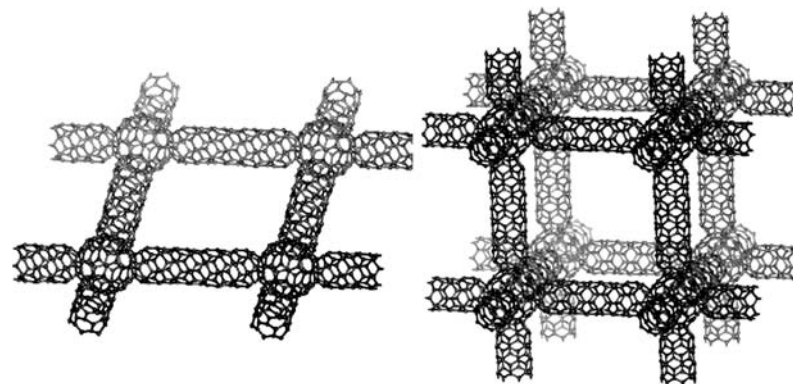


Рис. 3.16. Фрагменты квадратной и кубической «решеток из трубок и фуллеренов» – модельных ($sp^2 + sp^3$)-структур [52]

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-

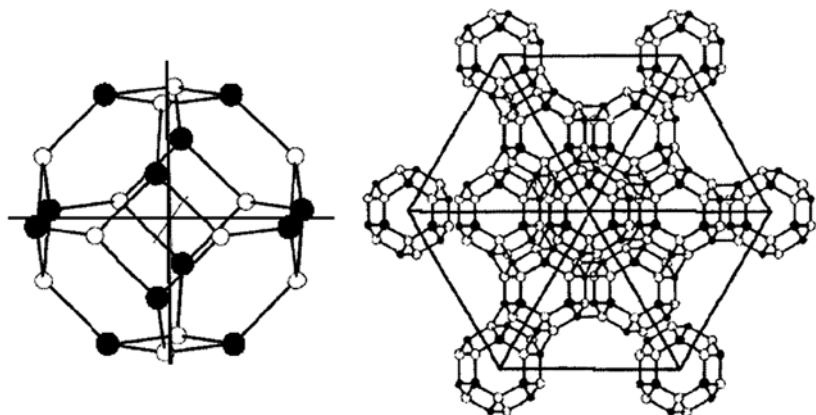


Рис. 3.17. Атомные структуры фуллерена $B_{12}N_{12}$ и фрагмента решетки гипералмаза $B_{12}N_{12}$ (в проекции на плоскость (111)) [55]

разуется [54, 55] при тетраэдрической упаковке этих фуллеренов; при этом гексагональные B_3N_3 -грани 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° и 120°) отличаются от равновесных (109.47°) 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

1. Popov M., Koga Y., Fujiwara S. et al. // New Diamond Frontier Carbon Technol., 2002. V. 12. P. 229.
2. Fisher J.E., Bendele G., Dinnebier R. et al. // J. Phys. Chem. Solids, 1995. V. 56. P. 1445.
3. Rao A.M., Eklund P.C. // Mater. Sci., 1996. V. 232. P. 173.
4. Blyander D.M., Kleinman L. // Phys. Rev., 1993. V. B47. P. 10967.
5. Kaxiras E., Zeger L., Antonelli A., Juan Y. // Phys. Rev., 1994. V. B49. P. 8446.
6. Zeger L.M., Juan Y., Kaxiras E., Antonelli A. // Phys. Rev., 1995. V. B52. P. 2125.
7. Kim J., Galli G., Wilkins J.W., Canning A. // J. Chem. Phys., 1998. V. 108. P. 2631.
8. Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // ФТТ, 2004. Т. 46. С. 1522.
9. Seifert G., Enyashin A.N., Heine Th. // Phys. Rev., 2005. V. B72. P. 012102.
10. Enyashin A.N., Gemming S., Heine Th. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2006. V. 8. P. 3320.
11. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // Письма в ЖЭТФ, 2008. Т. 87. С. 373.
12. Еняшин А.Н., Бекенев В.Л., Овсянникова Л.И. и др. // Российские нанотехнологии, 2008. Т. 3. С. 79.
13. Guo T., Diener M.D., Chai Y. et al. // Science, 1992. V. 257. P. 1661.
14. Kroto H.W., Walton D.R.M. // Chem. Phys. Lett., 1993. V. 214. P. 353.
15. Chen Z., Jiao H., Buehl M. et al. // Theor. Chem. Acc., 2001. V. 106. P. 352.
16. 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

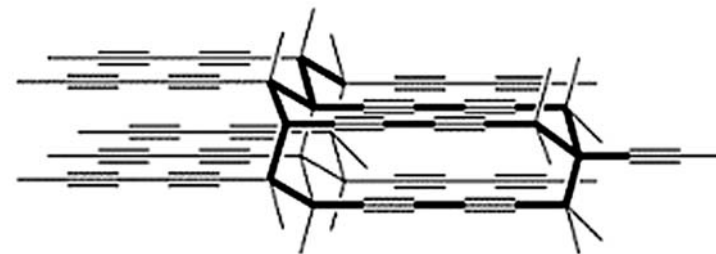


Рис. 4.1. Структура слоисто-цепочечного углерода [1]

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

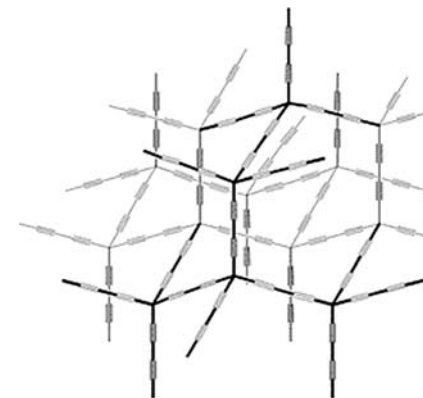


Рис. 4.2. Структура супералмаза [2]

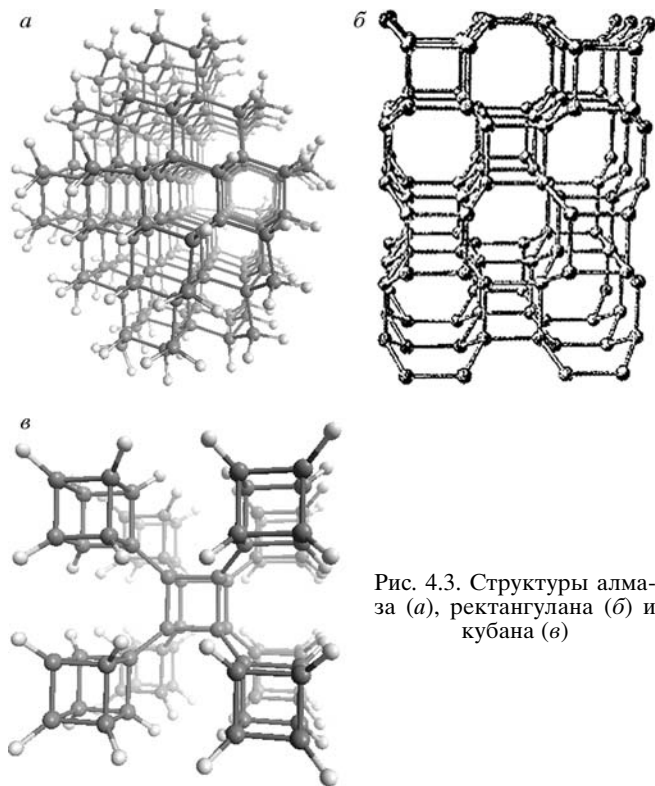


Рис. 4.3. Структуры алмаза (а), ректангулана (б) и кубана (в)

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 карбиновых 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).

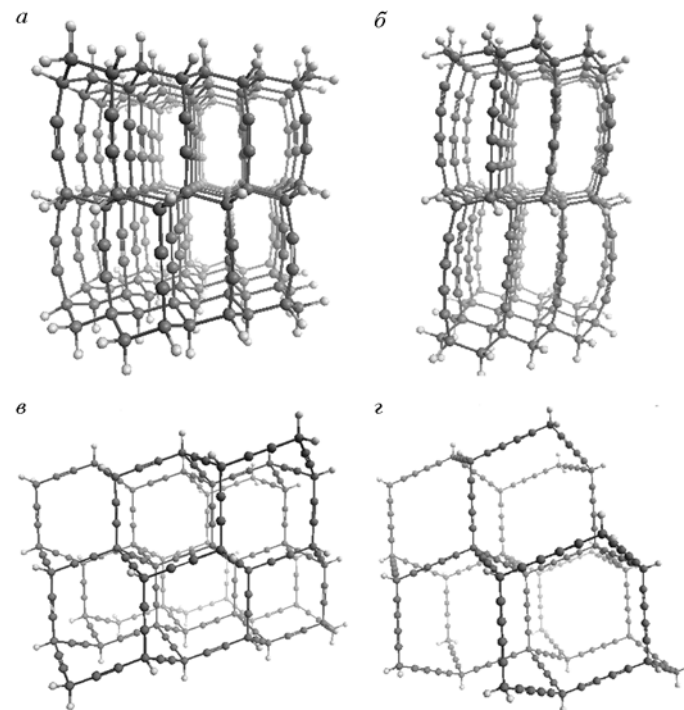


Рис. 4.4. Геометрически оптимизированные кластеры α -карбиноалмаза-1 (а), α -карбиноалмаза-2 (б), δ -карбиноалмаза-1 (в) и δ -карбиноалмаза-2 (з)

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 -гибридизованными атомами, расположены вдоль одной оси [2, 3]. Для этого типа структуры вводится обозначение α -карбиноалмаз (рис. 4.4, а, б) [5].

Другой тип sp – sp^3 -гибридных структур можно получить заменой двух связей каждого sp^3 -гибридизованного 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 β -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 γ -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 структурно-типа δ -карбиноалмаз (рис. 4.4, в, з) [5].

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

Еще один критерий, пользуясь которым можно оценить различные типы карбиноалмазов, заключается во взаимной ориентации осей, вдоль которых направлены карбиновые цепочки, образующие структуру карбиноалмазов, и ковалентные связи между sp^3 -гибридизированными атомами. Однако перебор всех возможных комбинаций для α , β , γ и δ -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 суперкубанах углеродные атомы должны находиться в состоянии, близком к sp^3 -гибридизации, образуя по четыре ковалентные связи с соседними атомами, однако углы между этими связями не одинаковы и для трех связей составляют 90° (см. рис. 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 – α -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 карбиновые цепочки, можно получить две различные фазы: $\alpha 1$ - или $\alpha 2$ -карбинокубан. Для $\alpha 1$ -карбинокубана у каждого sp^3 -атома на

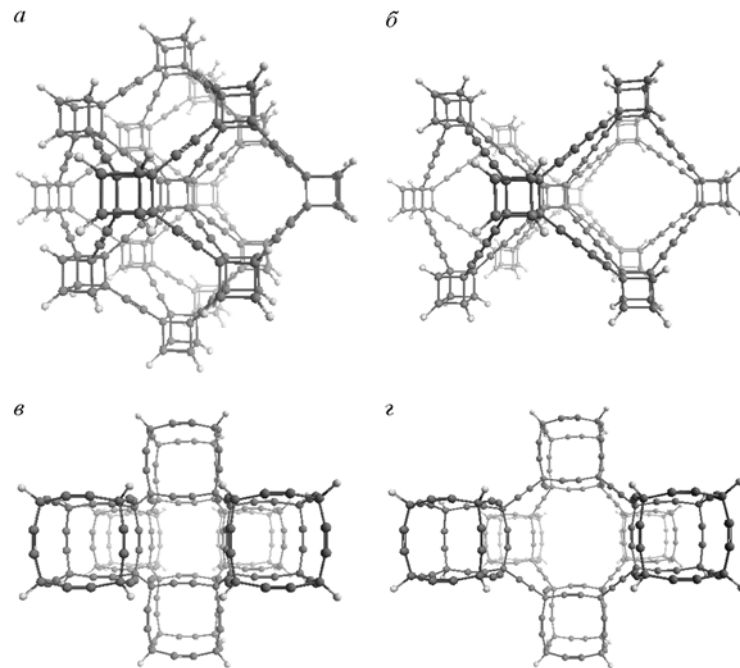


Рис. 4.5. Геометрически оптимизированные кластеры α -карбинокубана-1 (а), α -карбинокубана-2 (б), γ -карбинокубана-1 (в) и δ -карбинокубана-1 (з)

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

Вторая sp - sp^3 -структура, которую можно построить на основе кубана – β -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 карбиновые 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 карбиновых 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° , а в $\beta 2$ -карбинокубане 125.26° [5].

Третий тип карбинокубановых фаз возможно получить заменой трех из четырех sp^3 -связей на sp -связи. Такие структуры называются γ -карбинокубановыми фазами. Для них возможно существование двух разновидностей – $\gamma 1$ - и $\gamma 2$ -карбинокубанов, различающихся взаимной ориентацией карбиновых 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 (δ -карбинокубан) рис. 4.5, г [5]. Кроме того в зависимости от длины карбиновой цепочки возможны разновидности описанных структур карбинокубанов, например α -карбинокубан-1, α -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 α , $\beta 1$, $\beta 2$, γ и δ -карбиноректангуланов (рис. 4.6) [5].

В работе [5] выполнены расчеты параметров структуры супералмаза-1, супералмаза-2, $\alpha 1$ -карбинокубана-1, $\alpha 1$ -карбинокубана-2, γ -карбинокубана-2, δ -карбинокубана-1, $\beta 1$ -карбиноректангулана-1, γ -карбиноректангулана-1, γ -карбиноалмаза-2, δ -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 α -карбиноалмаз-1 число атомов углерода составило 208, а для структуры α -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 (ММ+). 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

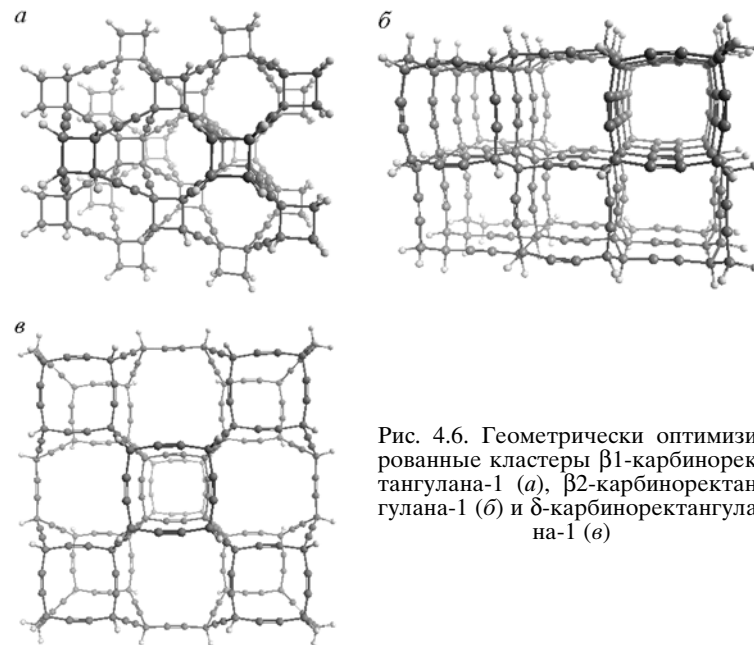


Рис. 4.6. Геометрически оптимизированные кластеры $\beta 1$ -карбиноректангулана-1 (а), $\beta 2$ -карбиноректангулана-1 (б) и δ -карбиноректангулана-1 (в)

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 δ -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 выгоды выглядит так: супералмаз-2, β -карбиноалмаз-1, α -кубан-1, карбиноалмаз-1, α -кубан-2, карбиноалмаз-2, γ -кубан-1 и δ -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	$E_{\text{ср}}$, ккал/моль
Алмаз	—	0.356	—	Куб.	–1875.37
Ректангулан	—	0.417	0.267	Тетра.	—
δ -карбиноректангулан-1	0.80	1.120	0.717	—	–1829.66
α -карбиноалмаз-1	0.50	0.252	0.930	Гекса.	–1788.77
α -карбиноалмаз-2	0.67	0.252	1.447	—	–1766.78
β -карбиноректангулан-1	0.67	0.601	0.717	Тетра.	–1734.07
α 1-карбинокубан-1	0.75	0.739	—	Куб.	–1732.88
δ -карбиноалмаз-1	0.75	0.956	—	—	–1726.46
α 1-карбинокубан-2	0.83	1.105	—	—	–1725.37
δ -карбиноалмаз-2	0.86	1.553	—	—	–1708.49
γ -карбинокубан-1	0.64	1.037	—	—	–1697.19
δ -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 гибридизованных состояниях (sp и sp^3). Например, формирование супералмаза (α -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 варьироваться 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 -гибридных углеродных материалах атомы находятся в состояниях sp^2 - и sp^3 -гибридизации. К таким структурам можно отнести алмазоподобные нанокристаллиты, 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 -гибридные углеродные материалы: углеродную пену, или хонеккомб, глиттер, фуллереновые полимеры, ковалентно-связанные ассоциаты нанотрубок и фуллеренов [10–15, 18–25, 27–30].

Первый из sp^2-sp^3 -гибридных углеродных материалов, известный как углеродная пена (*carbon foam*), или хонеккомб (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 -гибридизованных атомов в трехмерную структуру sp^3 -гибридизованными атомами (рис. 4.7). Соединение графеновых слоев в трехмерную структуру осуществляется так, что угол между плоскостями составляет 120° , и они замыкаются в шестигранные призмы. В зависимости от ориентации углерод-углеродных связей относительно оси призм различают *zigzag* (рис. 4.7, а–в) и *armchair* (рис. 4.7, в, г) структурные разновидности углеродной пены [15]. Также возможно формирование политипов, различающихся шириной графеновых слоев, из которых состоят призмы хонеккомба. Для обозначения таких политипов используется пара индексов (N, M), задающих ширины 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, б, 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-

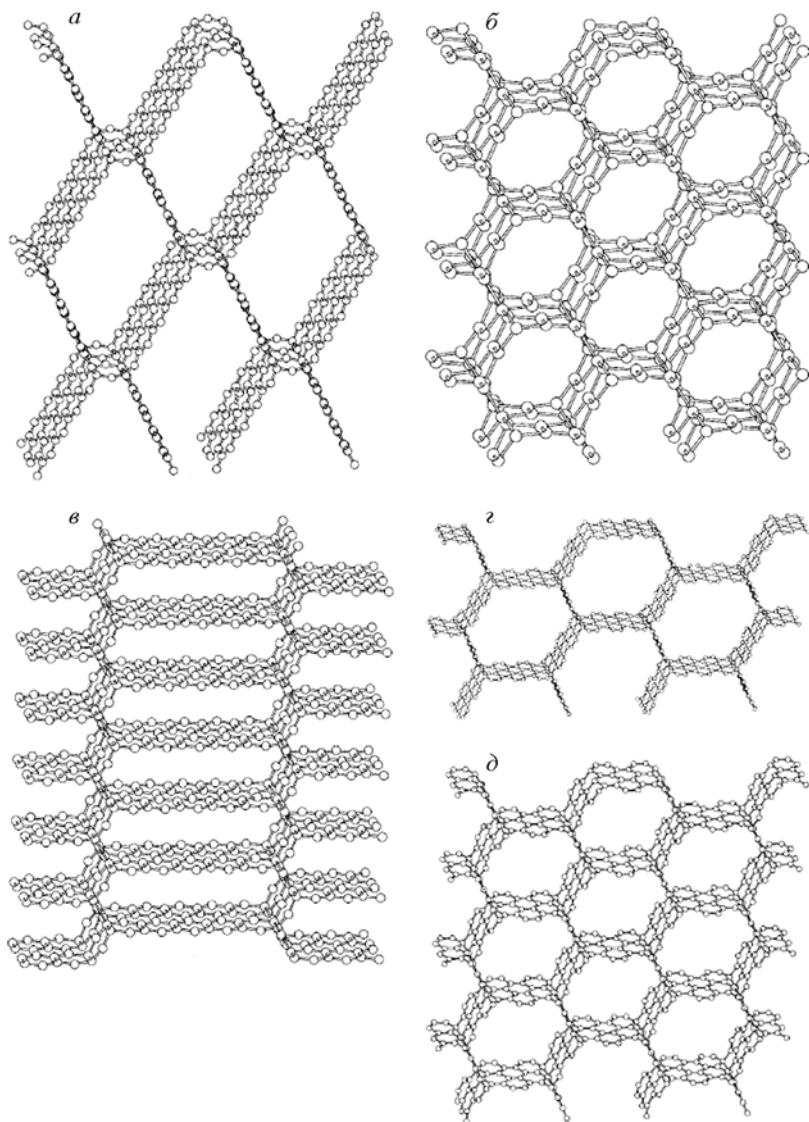
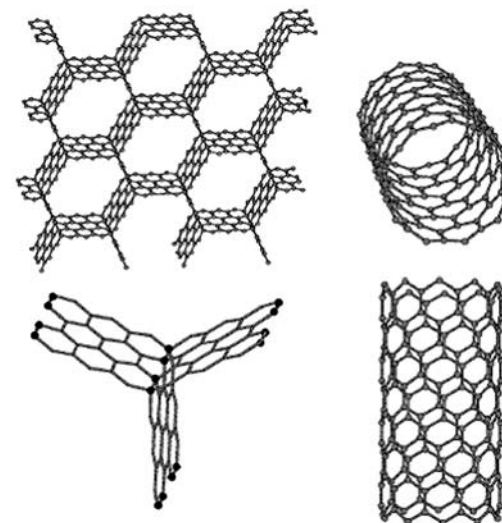


Рис. 4.7. Углеродная пена (*carbon foam*) со структурой: а–в *zigzag* (1.5) (1.1) и (5.1) соответственно; г, д – *armchair* (5.5) и (3.3) соответственно [15]

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 г/см³ [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 таковым 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].

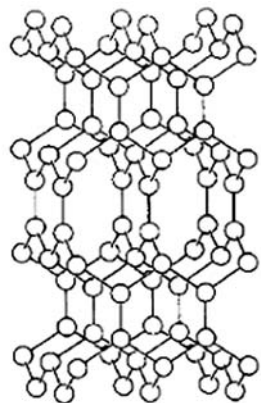


Рис. 4.9. Структура глиттера (*glitter*) [19]

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/см³ [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 -гиб-

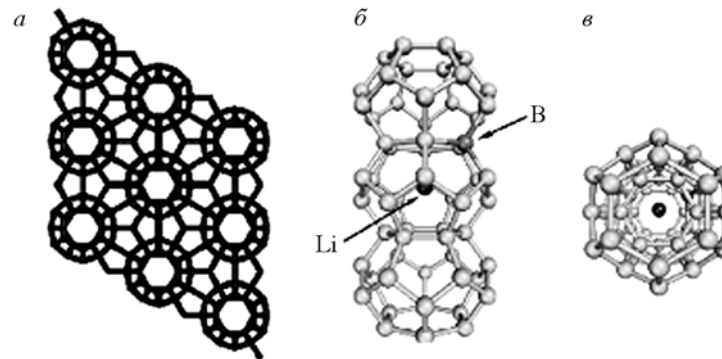


Рис. 4.10. Структура клесрита hex-40 [29]:

a – вид плоскости, перпендикулярной к оси c ; b – C_{24} – формируют каналы вдоль оси c , указано положение атома лития в центре одной из C_{24} молекул и наиболее вероятная позиция для замены углеродного атома на бор; c – вид канала с торца

ридизированных атомов углерода достигает 80 % [27]. Возможно формирование различных фуллереновых полимеров; предложено много возможных структурных форм 3D-фуллереновых полимеров, свойства которых близки к наблюдаемым для реальных синтезированных систем [21–25, 27, 28].

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 слоистые 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

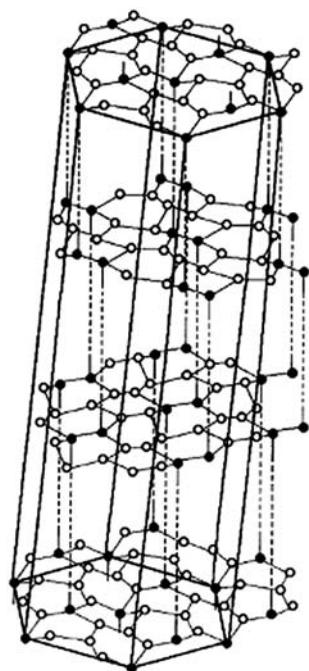


Рис. 4.11. Кристаллическая структура sp^2 – sp^3 -гибридной углеродной фазы [30].

○ – 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 уг-

леродные фазы была успешно продемонстрирована [24, 25].

Особую группу нанотубулярных 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 стенках 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 трубки (~ 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 стенками 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,

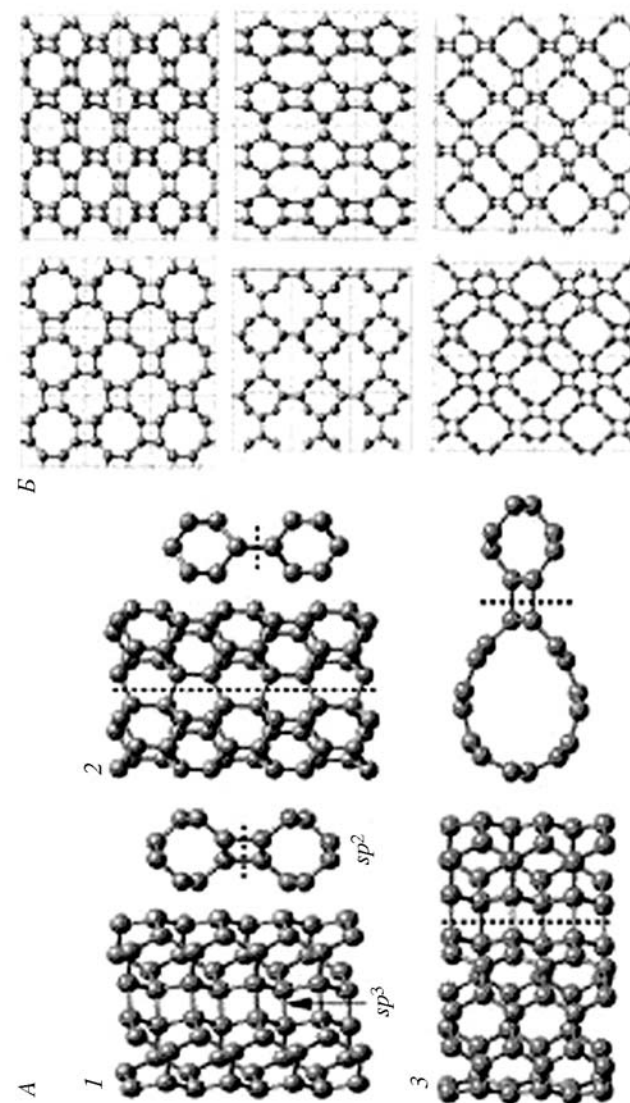


Рис. 4.12. «Димеры» sp^3 -ковалентно-связанных нанотрубок:

1 – (2,2)/(2,2); 2 – (3,0)/(3,0), 3 – (4,0)/(2,2) НТ (А) и возможные типы кристаллических решеток на основе этих нанотрубок (Б) [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 трубки большого диаметра превращаются в свиткообразные наноструктуры, а для связок НТ малого диаметра наблюдается их графитизация. В таких ансамблях формируются различные типы искажения нанотрубок и конфигурации sp^3 -межтубулярных C–C-связей (рис. 4.13).

Возникновение дополнительных ковалентных связей между трубками в их пучках может быть следствием [40] ионной бомбардировки C–НТ. Моделирование этого процесса показывает, что на первом этапе возникают дефекты в стенках нанотрубок, а «оборванные связи» могут инициировать возникновение межтубулярных sp^3 -ковалентных C–C-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 (циклоприсоединения) 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 наноструктуры, которые названы «нанопочками» (*nano-buds*), синтезированы [44] (рис. 4.17). Эти структуры представляют собой однослойные нанотрубки, покрытые с внешней стороны фуллеренами типа C_{42} и C_{60} , или выращенные на месте (*in place*) в реакции совместного синтеза нанотрубок и фуллеренов.

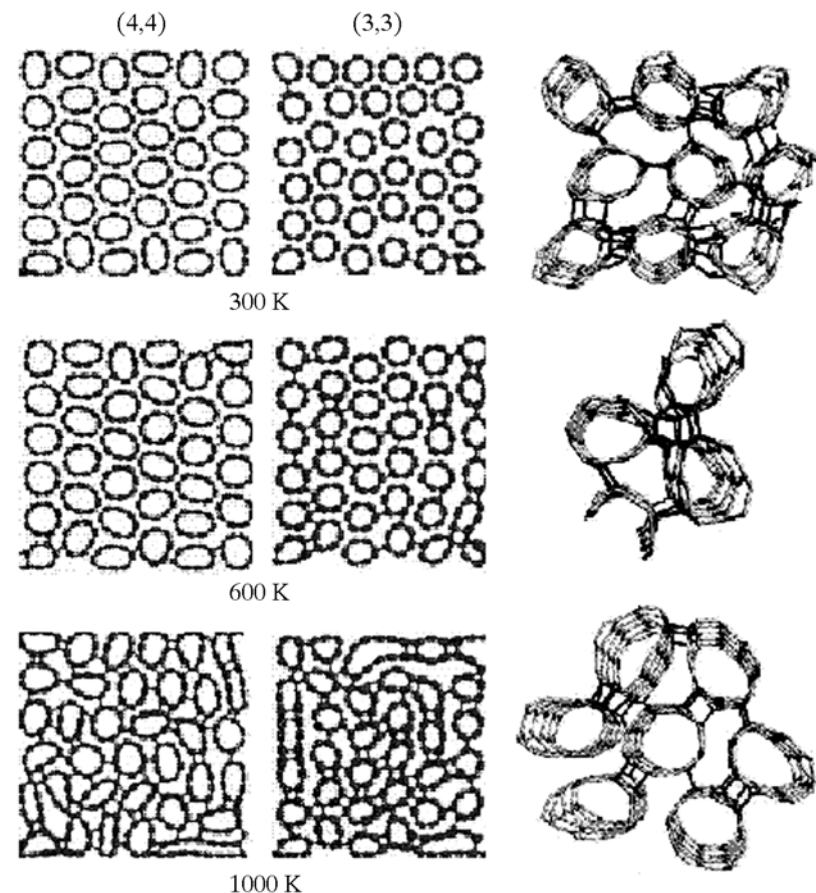


Рис. 4.13. Полимеризация ансамблей углеродных (3,3) и (4,4)-нанотрубок при сжатии и нагреве [38].

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 смещаются 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 С-С-связей между трубками в их пучке при ионной бомбардировке по результатам молекулярно-динамического моделирования [40]

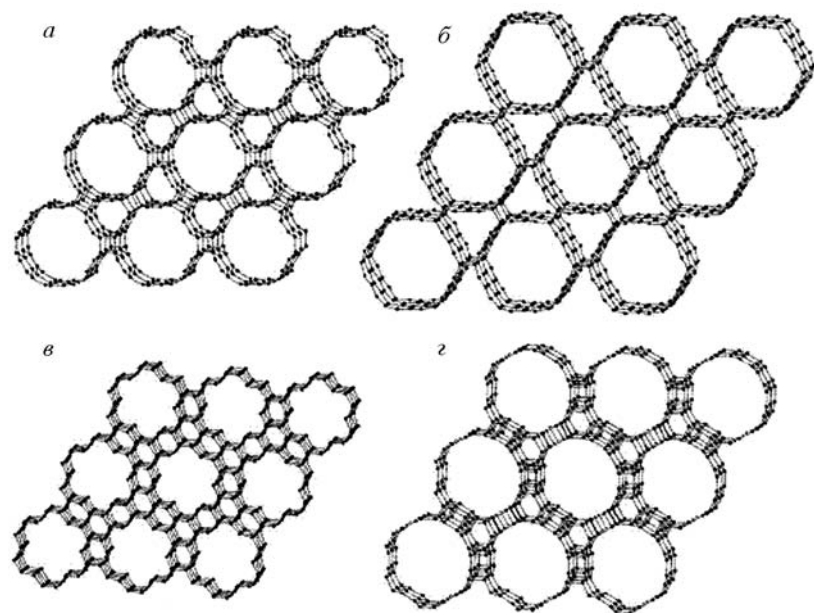


Рис. 4.15. Типы регулярных нанотубулярных кристаллов с ковалентными sp^3 -связями (образующими 2+2- и (или) 2+4-циклы) между трубками: а – (6,6), б – (12,12), в – (9,0), г – (6,6) (в последнем все атомы имеют sp^3 -конфигурации (нанотубулярный клатрат) [42]

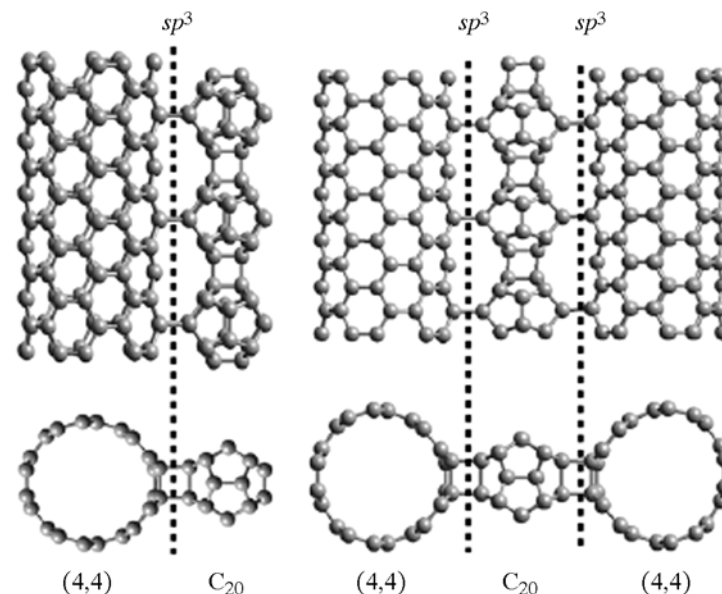


Рис. 4.16. Примеры sp^3 -ковалентно-связанных ансамблей фуллеренов и нанотрубок: цепь полимеризованных фуллеренов C_{20} и (4,4)-нанотрубка (слева) и цепь полимеризованных фуллеренов C_{20} между двумя (4,4)-нанотрубками (справа) [32]

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 углеродные фазы можно классифицировать подобно тому, как это сделано ранее для sp – sp^3 . В основу классификационной схемы необходимо поло-

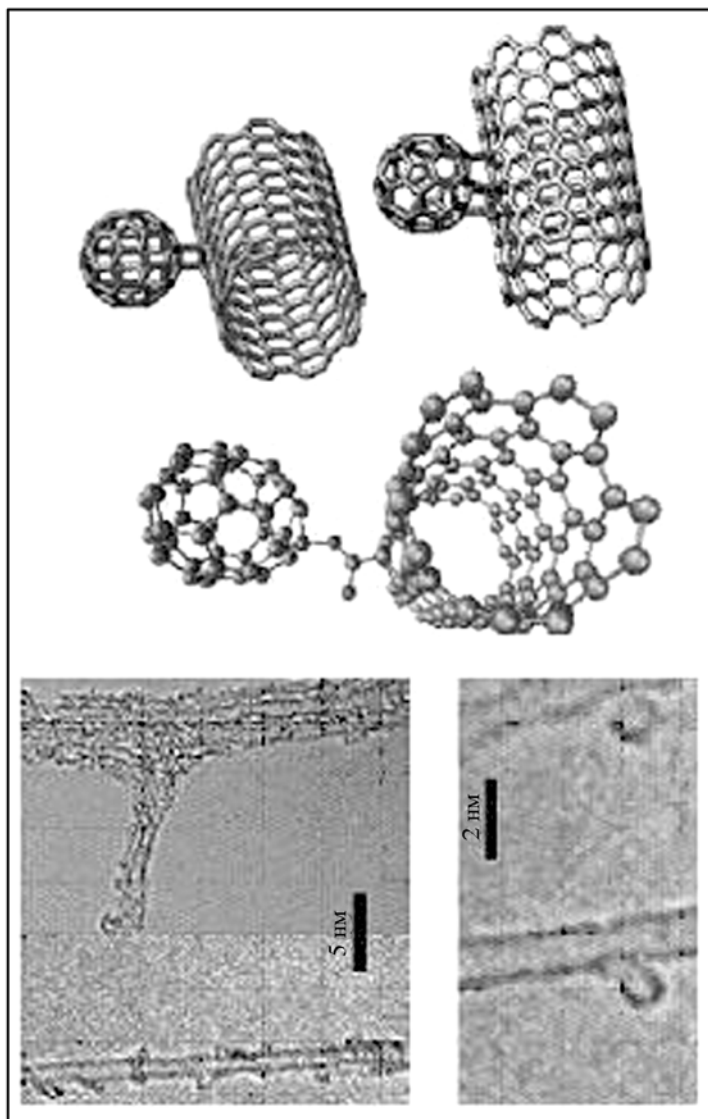


Рис. 4.17. «Нанопочки» – углеродные нанотрубки с прикрепленными к ним фуллеренами и их атомные модели [44]

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 гибридные один, два, три или четыре. Это т. н. α , β , γ и δ -графитоалмазные фазы. В рамках этой схемы описанные углеродная пена и фуллереновые и НТ полимеры являются разновидностями γ -графито-алмазных фаз, а глиттер- δ -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 углеродородных 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 гибридных 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], наночастицы [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 квазиодномерных наноструктур, 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). Наоборот, высшие фуллерены (с устойчивыми оболочками) могут быть объединены [46–48] в линейные цепи с помощью «дополнительных» фрагментов карбиновых 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 и стыковки 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

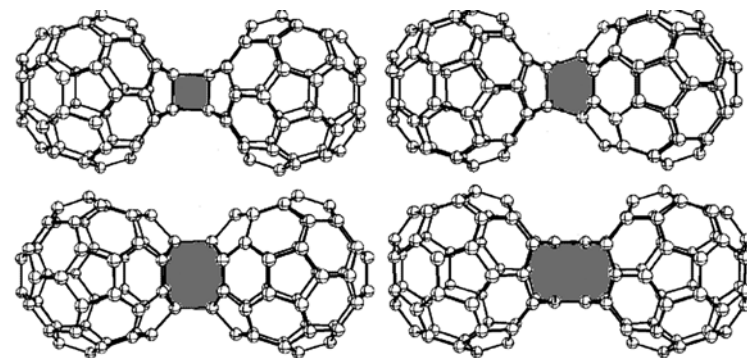


Рис. 4.18. Возможные способы полимеризации малых фуллеренов C_{50} как фрагментов нанобус [45]

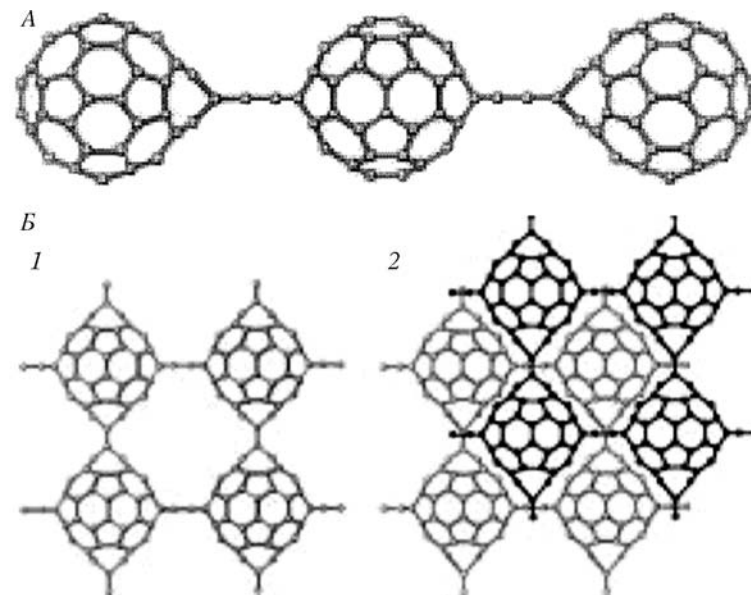


Рис. 4.19. Фрагмент периодической квазиодномерной структуры (нанобусы) из фуллеренов C_{60} , связанных цепочками из атомов углерода (А) и гипотетические 2D- и 3D-структуры на основе нанобус (Б): 1 – фрагмент планарной сетки; 2 – фрагмент кристалла [48]

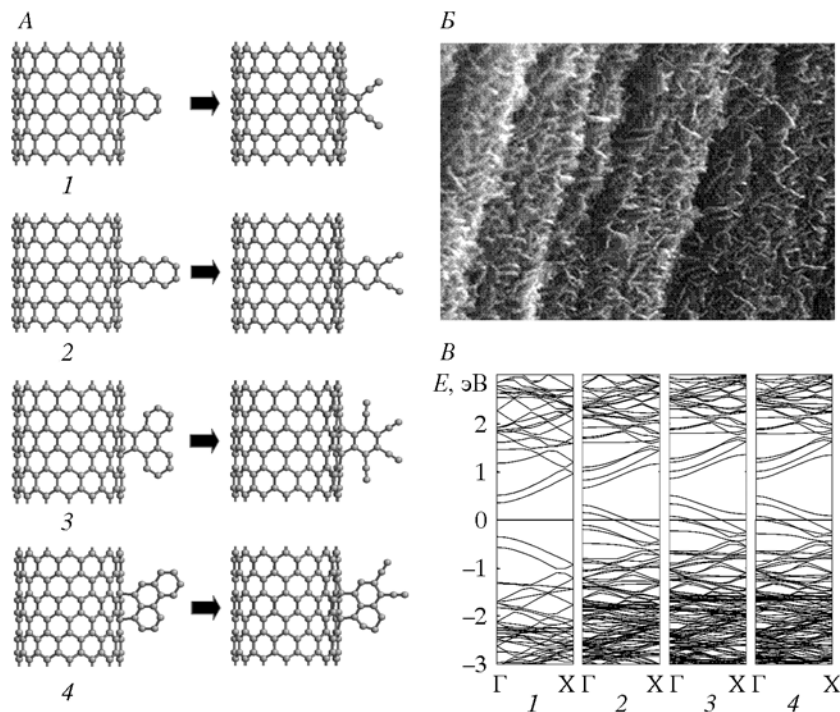


Рис. 4.20. Атомные модели [50] исходных (слева) и оптимизированных (справа) структур (14,0)-трубки с ковалентно-связанными графитовыми пластинками (1–4) (А), углеродная нанотрубка, покрытая графитовыми нанопластинками [5]. (Б) и зонные структуры изолированной (14,0)-УНТ (1) и этой же трубки, модифицированной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

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 м²/г) для композитного материала графитовые нанопластины – НТ возросла до 131 м²/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: пластинки и НТ). После структурной релаксации структура трубок остается практически неизменной, 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 С₆, формирующих стенки трубок и пластинки) имеют КЧ = 3, т. е. находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Четырехкратно координированными атомами (sp^3 -конфигурация) являются атомы стенок трубки, которые осуществляют ковалентные связи с пластинками. Наконец, двухкратно координированными (sp -конфигурация) являются атомы карбиноподобных цепочек. Следовательно, в терминах электронной конфигурации эти композиты (пластинки – 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 пластинок на поверхности трубок зависит от типа (размера и геометрии) графитовых пластинок и типа (хиральности) углеродной нанотрубки. Следовательно, варьирование упомянутых факторов для исходных наноструктур (пластинок 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.

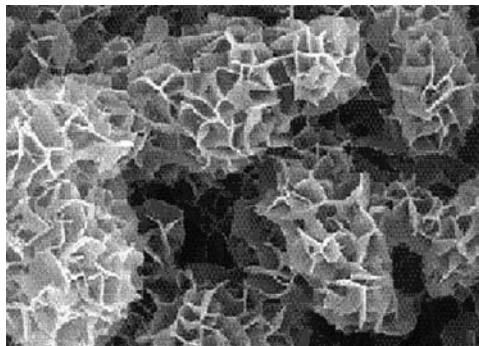


Рис. 4.21. Углеродные наноцветы [51]

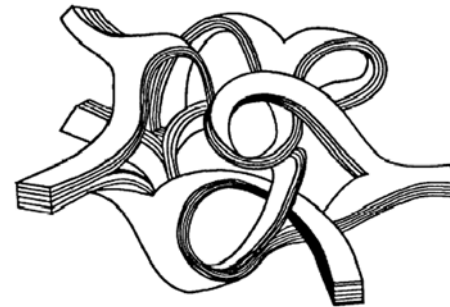
Наноцветы. В качестве родственных упомянутым композитам (пластинки – НТ) можно рассматривать т. н. «наноцветы» (*nano-flowers*), образцы [51] которых представляют собой сферы диаметром от 200 до 600 нм, со-

ставленные 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 наноприборов. Более детальных сведений об атомной структуре и характере межатомных взаимодействий в этих материалах пока нет.

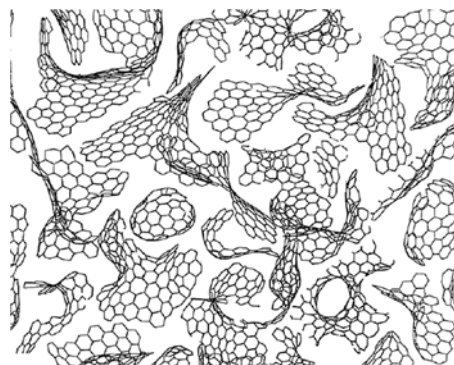
Стеклоуглероды. Стеклоуглероды (*vitreous (or glassy) carbon*) получают в результате карбонизации и последующей графитации полимеров при высокотемпературной обработке, поэтому иногда в литературе стеклоуглерод называют также полимерным углеродом (*polymeric carbon*) [54, 55]. Полимеры, из которых возможно получение стеклоуглерода, могут быть различными [52, 53]. Главные требования к полимерам: обязательное наличие трехмерносвязанных 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 нанобъемы 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 глобулярную 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 гибри-дизацией sp^n (n от 1.66 до 1.83), причем значение степени гибри-дизации 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]

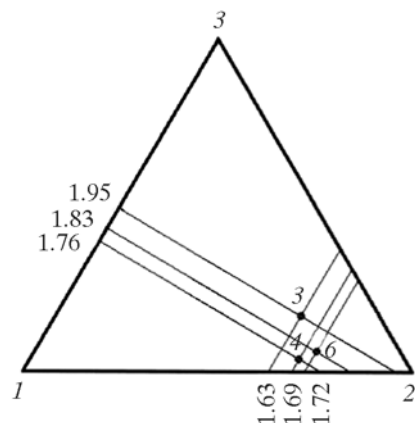


Рис. 4.24. Соотношение атомов углерода в состояниях sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации для трех образцов стеклоуглерода [62]

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: $\rho \sim 1.5 \text{ г/см}^3$, 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 гибридных состояниях, свидетельствует о возможности устойчивого существования гибридных углеродных фаз и демонстрирует актуальность исследований, связанных с поиском закономерностей их формирования и разработкой способов экспериментального синтеза.

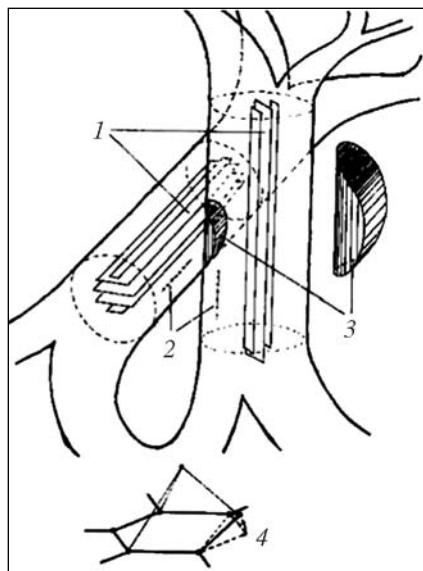


Рис. 4.25. Модель стеклоуглерода [62]:

1 – графитоподобные фибриллы; 2 – карбиноподобные цепочки; 3 – области неcollinearного 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 гибриднойизации углеродных атомов. Действительно, если в графеновых слоях углеродные атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, то атомы в составе фуллеренов и нанотрубок принимают состояния $sp^{2+\delta}$. В каркасных гибридных наноструктурах углеродные атомы имеют промежуточные состояния: $sp^{1+\delta}$, $sp^{2\pm\delta}$, $sp^{3\pm\delta}$.

Рассмотрим закономерности формирования углеродных гибридных наноструктур, содержащих $sp^{3\pm\delta}$ -гибридизированные атомы. В дальнейшем эти наноструктуры будем обозначать как $C_{N/N1/N2/N3}$, где N – общее число атомов, а $N1$, $N2$ и $N3$ – число $sp^{1+\delta}$ -, $sp^{2\pm\delta}$ - 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 γ - и δ -карбиноалмазных фаз (см. раздел 4.1), аналогично тому, как обычные фуллерены и нанотрубки получают в результате деформации фрагментов sp^2 -слоев графита – в присутствии топологических дефектов. В γ - sp^1-sp^3 -наноструктурах пары $sp^{3-\delta}$ -гибридизированных атомов связаны карбиновыми цепочками. В δ - sp^1-sp^3 -наноструктурах карбиновые цепочки связывают отдельные $sp^{3-\delta}$ -атомы.

Примеры геометрически оптимизированных (молекулярно-механическим методом ММ+) γ - 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 карбиновых цепочки по 4 атома каждая (см. рис. 4.26). Наноструктура меньшего размера (где карбиновые цепочки содержат по паре атомов) оказывается неустойчивой. Кластеры γ - sp^1-sp^3 , содержащие более 14 атомов, образуются при увеличении числа атомов в карбиновых цепочках, соединяющих пару $sp^{3-\delta}$ -атомов.

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

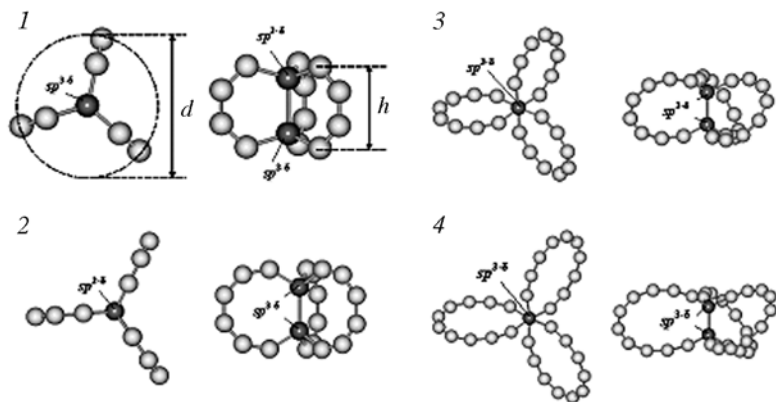


Рис. 4.26. Структура γ - sp^1 - sp^3 -кластеров:
1 – $C_{14/12/0/2}$; 2 – $C_{20/18/0/2}$; 3 – $C_{26/24/0/2}$; 4 – $C_{32/30/0/2}$ (вид вдоль осей z и x). Выделены углеродные атомы, находящиеся в состоянии гибридизации $sp^{3-\delta}$

нанокольцах находятся в $sp^{1+\delta}$ -гибридизованном состоянии. Геометрическая форма γ - sp^1 - sp^3 -кластеров характеризуется диаметром (d), толщиной (h) и углом (ϕ) между плоскостями крабиновых 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 $C_{20/18/0/2}$ крабиновые 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 крабиновых нанокольцев оказываются развернутыми на 30° относительно прямой, соединяющей пару $sp^{3-\delta}$ -атомов, а в кластере $C_{26/24/0/2}$ угол ϕ 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 γ - $sp^{1+\delta}$ - $sp^{3-\delta}$ повышается с ростом числа атомов. Это обусловлено тем, что с увеличением размеров кластеров отклонение степени гибридизации δ составляющих их атомов ста-

Таблица 4.2. Структурные и энергетические характеристики углеродных γ - sp^1 - sp^3 -кластеров

Нанодиск	N	$M (sp:sp^3)$	d , Å	h , Å	ϕ , град	$E_{полн}$, ккал/моль	$E_{уд}$, 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 нанобатоном [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.

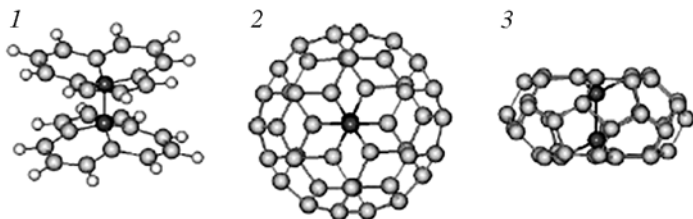


Рис. 4.27. Зонтообразная группа атомов $C_{26}H_{18}$ – структурный элемент нанодисков (по краям – атомы водорода) (1) и структура простейшего нанодиска $C_{44/0/42/2}$, вид вдоль осей z (2) и x (3). Выделены углеродные атомы в состоянии sp^3 -гибридизации

Конструирование каркасных sp^2 – sp^3 -наноструктур 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 наноструктур) – 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 ММ+) струк-

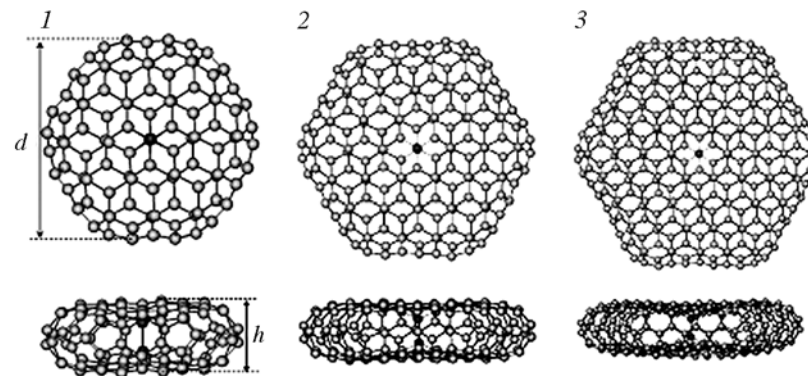


Рис. 4.28. Структура нанодисков:
1 – $C_{104/2}$; 2 – $C_{188/2}$; 3 – $C_{296/2}$; вид вдоль осей z (вверху) и x (внизу)

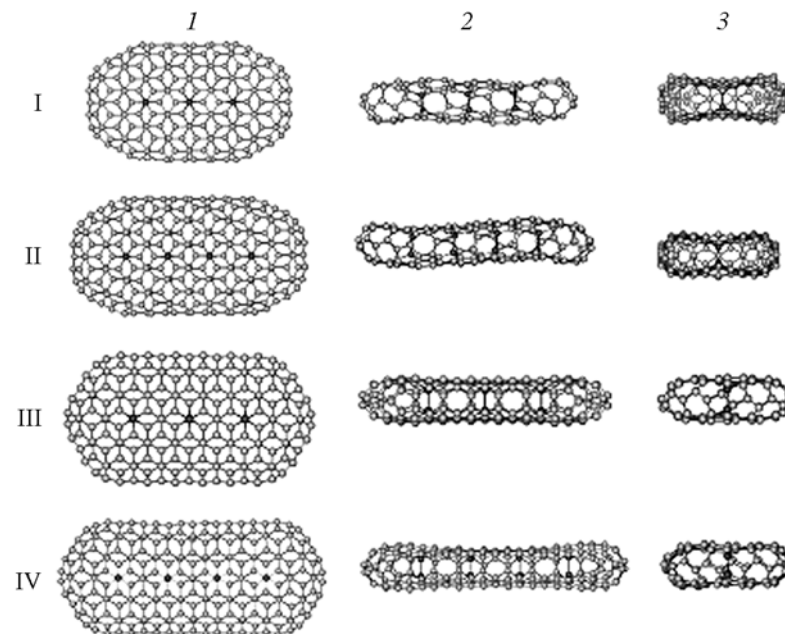


Рис. 4.29. Структуры нанобатонов:
I – *zigzag* $C_{192/6}$; II – *zigzag* $C_{236/4}$; III – *armchair* $C_{200/5}$; IV – *armchair* $C_{248/8}$; вид вдоль осей z (1), y (2) и x (3)

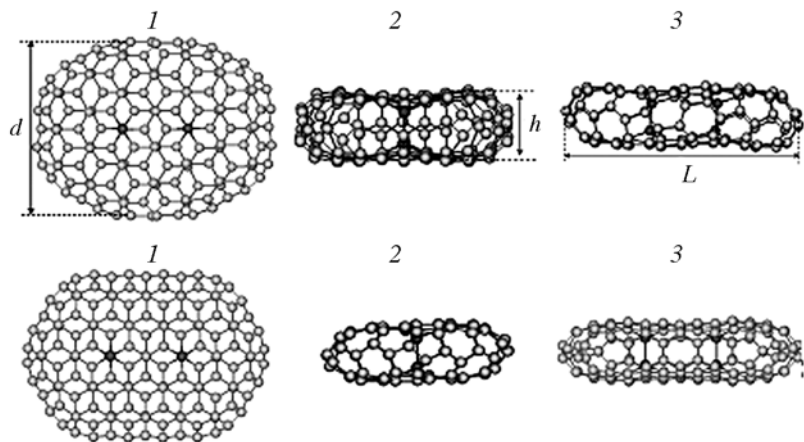


Рис. 4.30. Структуры нанобатонов: zigzag $C_{148/0/144/4}$ (вверху) и armchair $C_{152/0/148/4}$ (внизу). Вид вдоль осей z (1), x (2) и y (3)

тур нанодисков и нанобатонов и рассчитаны энергетические характеристики, для оценки которых использован метод Хюккеля. 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 ~ 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 сшивке 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

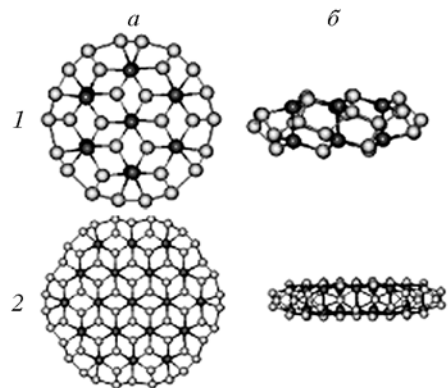
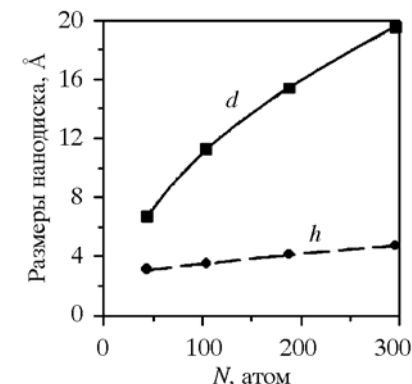


Рис. 4.31. Структура нанодисков: 1 – $C_{44/14}$; 2 – $C_{104/38}$; вид вдоль осей z (а) и x (б)

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 $C_{296/0/294/2}$. 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 сшивку 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 сшивков, 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 ~ 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 (Å) 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 $C_{152/4}$ <i>armchair</i>	152	37	10.78	3.49	15.77
НБ $C_{200/6}$ <i>armchair</i>	200	32.33	10.89	3.47	20.43
НБ $C_{248/8}$ <i>armchair</i>	248	30	11.29	3.56	26.21
НБ $C_{148/4}$ <i>zigzag</i>	148	36	11.54	3.52	15.36
НБ $C_{192/6}$ <i>zigzag</i>	192	31	11.56	3.56	19.41
НБ $C_{236/8}$ <i>zigzag</i>	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 вставку 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 Å, d – от 10.78 до 11.56 Å (для исходного диска $h = 3.52$ и $d = 11.24$ Å). 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 ($E_{уд}$, 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.

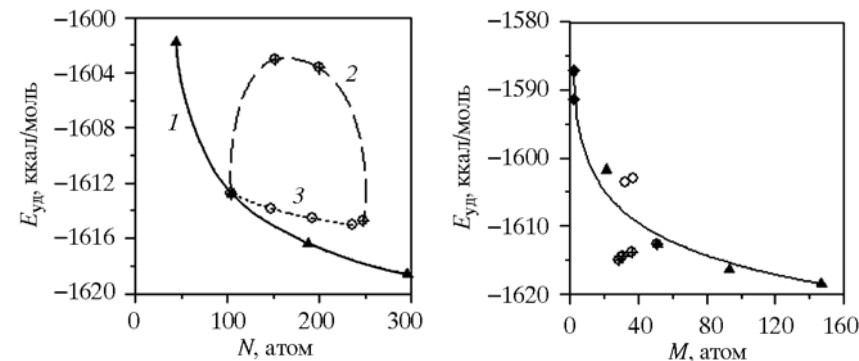


Рис. 4.33. Зависимость удельной энергии связи $E_{уд}$ от количества атомов N в нанодисках (1) и нанобатомах *armchair*- (2) и *zigzag*- (3) хиральности

Рис. 4.34. Зависимость удельной энергии связей $E_{уд}$ от количества атомов в состоянии sp^2 -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 $E_{уд}$ 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 – графитоподобных $sp + sp^2$ -фуллеренов и нанотрубок [71–75], оказывающихся 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 комбинирования углеродных атомов в трех гибридизованных состояниях,

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

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 наноструктуру происходит не за счет топологических дефектов, а при помощи карбиновых цепочек из атомов в $sp^{1+\delta}$ -гибридизованном состоянии, а также за счет $sp^{3-\delta}$ -гибридизованных атомов.

Нанодиск $sp^1+sp^2+sp^3$ минимального размера содержит 44 атома, его оптимизированная (методом молекулярной механики ММ+) структура изображена на рис 4.35. Диски большего размера получают за счет увеличения или размеров фрагментов слоев из sp^2 -атомов, или длины карбиновых 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 $C_{44s/18/24/2}$ имеет диаметр 6.41 и толщину 3.62 Å. Для самого большого из рассчитанных нанодисков $C_{188s/42/144/2}$ 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 гибридизованных 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 это различие 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 варьируется 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 карбиновых 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, нанодис-

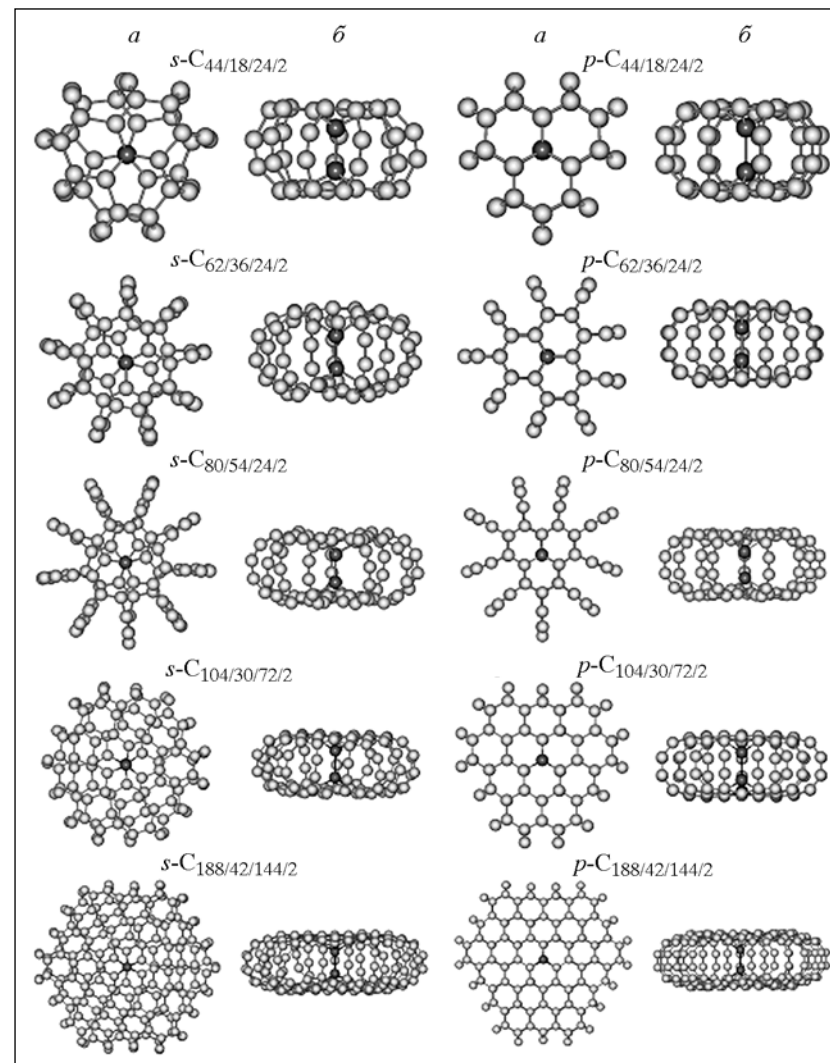


Рис. 4.35. Структура s - и p -нанодисков; вид вдоль осей z (а) и x (б)

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

Нанодиск	N	M			$D, \text{\AA}$	$h, \text{\AA}$	$E_{уд}, \text{ ккал/моль}$
		$sp:sp^2$	$sp:sp^3$	$sp^2:sp^3$			
$C_{44s/18/24/2}$	44	0.75	9	12	6.41	3.62	-1598,83
$C_{44p/18/24/2}$	44	0.75	9	12	6.60	3.33	-1597,42
$C_{104s/30/72/2}$	104	0.42	15	36	10.97	3.95	-1606,06
$C_{104p/30/72/2}$	104	0.42	15	36	10.74	4.04	-1606,00
$C_{188s/42/144/2}$	188	0.29	21	72	15.42	4.75	-1609,09
$C_{188p/42/144/2}$	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			$L, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	$h, \text{\AA}$	$E_{уд}, \text{ ккал/моль}$
		$sp:sp^2$	$sp:sp^3$	$sp^2:sp^3$				
$C_{104p/30/72/2}$	104	0.42	15	36	10.74	10.74	4.04	-1606.00
$C_{148p/38/106/4}Z$	148	0.36	9.5	26.5	14.96	10.82	4.21	-1610.75
$C_{192p/46/140/6}Z$	192	0.33	7.67	23.33	19.42	10.84	4.28	-1610.73
$C_{236p/54/174/8}Z$	236	0.31	6.75	21.75	23.77	10.89	4.40	-1610.70
$C_{152p/38/1110/4}A$	152	0.35	9.5	27.5	15.93	10.55	4.40	-1612.03
$C_{200p/46/148/6}A$	200	0.31	7.67	24.67	20.85	10.57	4.42	-1612.63
$C_{248p/54/186/8}A$	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 карбиновых 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

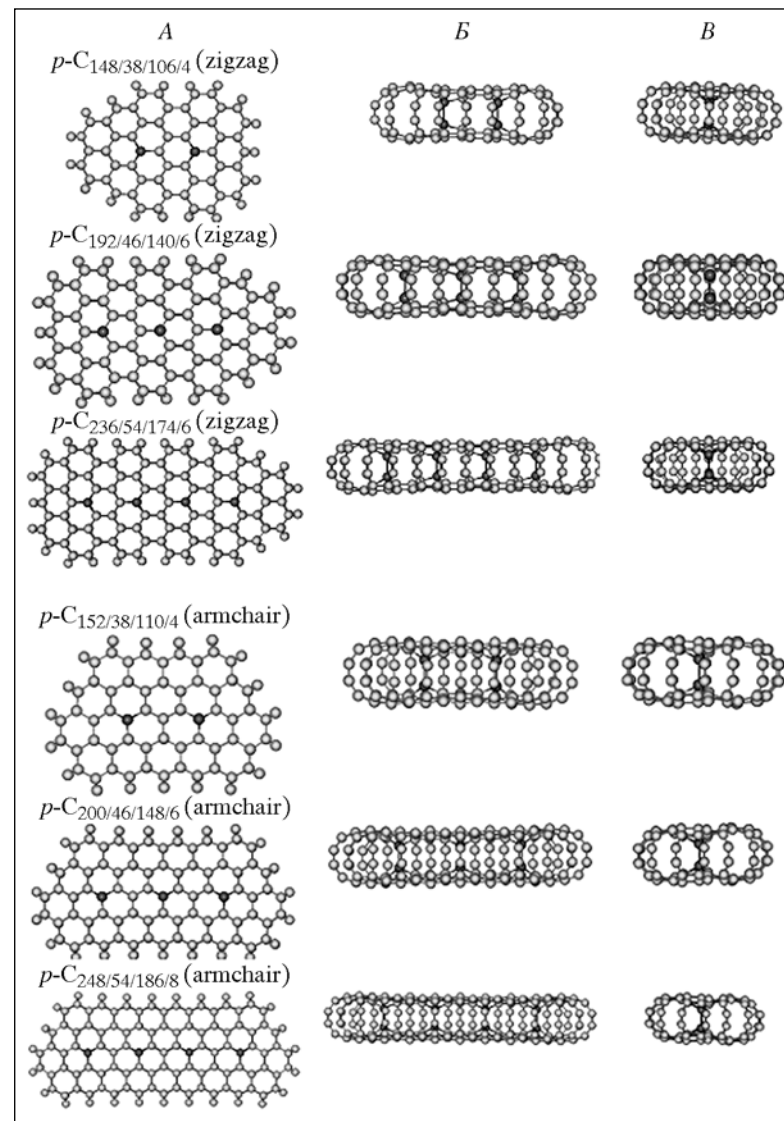


Рис. 4.36. Структура s -, p -нанобатонов с $zigzag$ - и $armchair$ -хиральностью; вид вдоль осей z (A), x (B) и y (B)

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 Междуна. зимней школы физиков-теоретиков. Екатеринбург; Челябинск, 2006. С. 82.
5. Беленков Е.А., Мавринский В.В., Грешняков 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., Gülseren 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., Krashennnikov 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. // Mendelev Comm., 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: Sigi, 1985.
55. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes / Ed. H.O. Pierson. New Jersey: Noyes Publ., 1993.
56. Шумилова Т.Г. Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
57. Органическое вещество шунгитонесных 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 minyumon. 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. Естест. 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. Естест. 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.



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.

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	
1.4.6. 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.	Допирование 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.	Допированные 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 и наноструктуры, 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 наноструктуры
4.5.	Каркасные наноструктуры из sp^3+sp^1 -атомов
4.6.	Структура нанодисков и нанобатонов из sp^2+sp^3 -атомов
4.7.	Углеродные наноструктуры, 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. Чациной**
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.