

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-

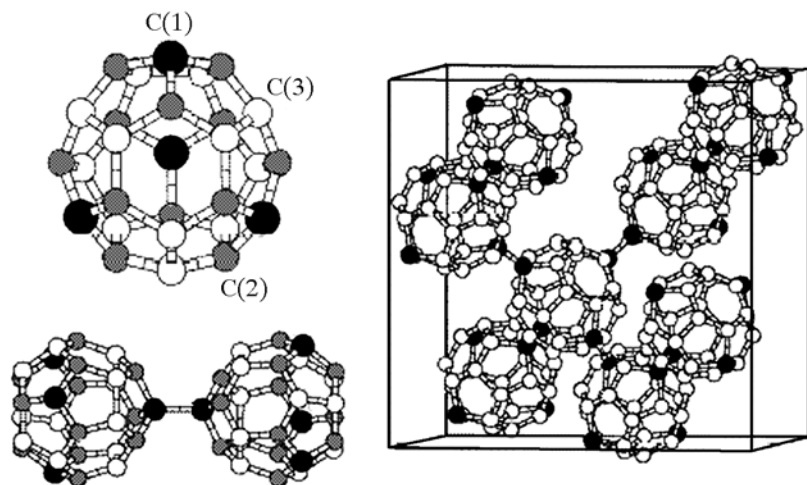


Рис. 3.1. Атомная структура фуллерена C_{28} , димера $(C_{28})_2$ и фрагмента решетки кристаллического гипералмаза [20].
Для фуллерена указаны три неэквивалентные типа атомов: C(1), C(2) и C(3)

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 $1.54 \text{ \AA}$, 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

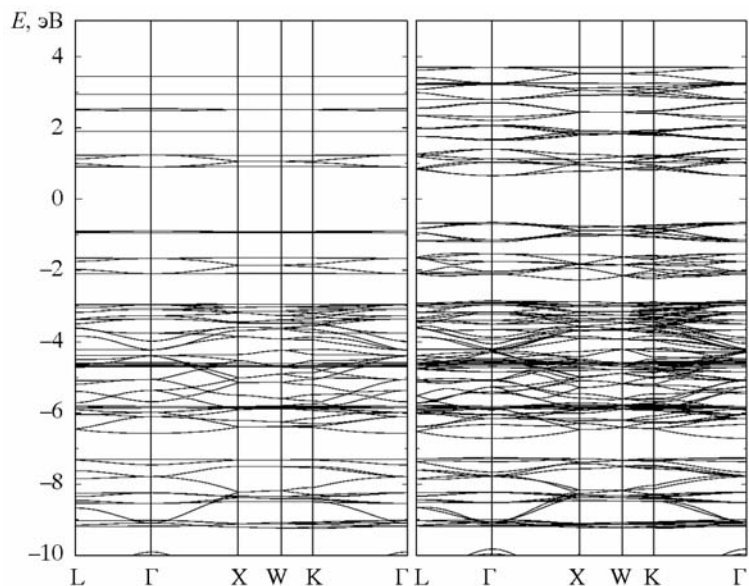


Рис. 3.2. Зонные структуры гипералмаза (слева) и автоинтеркалированного гипералмаза C_{28} (справа) [11]

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]).

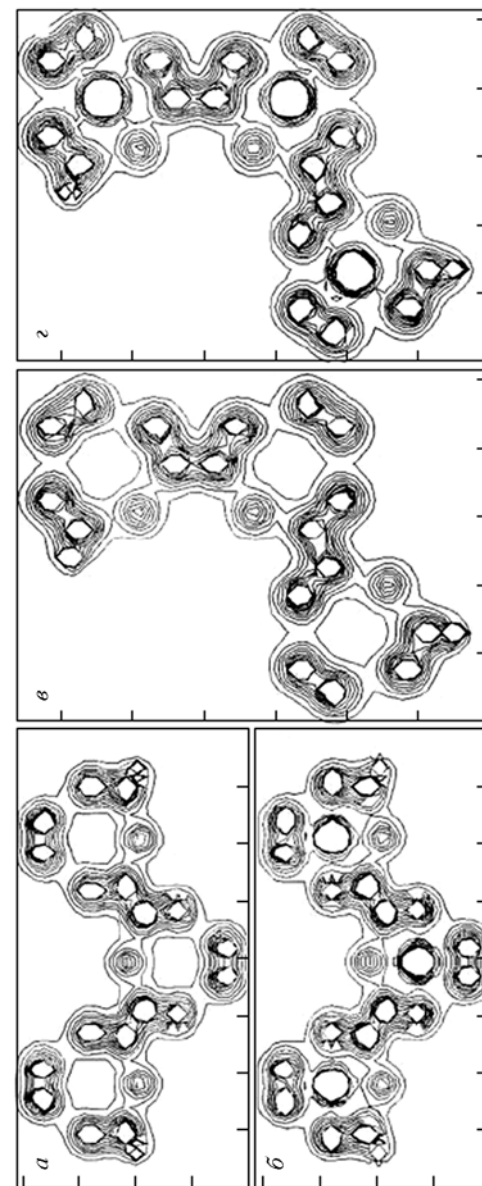


Рис. 3.3. Распределения электронной плотности для кристаллов C_{28} (а) и $Zn@C_{28}$ (б) со структурой алмаза и C_{28} (в) и $Zn@C_{28}$ (д) со структурой лондейлита [8]

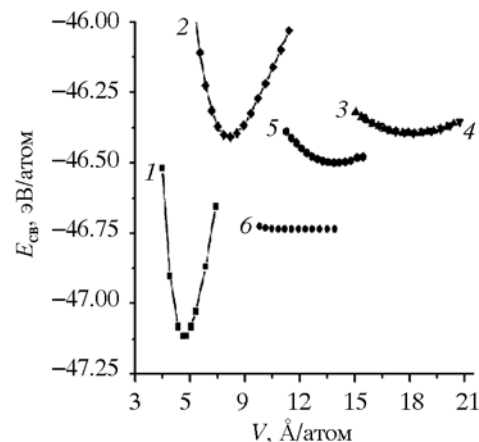


Рис. 3.4. Зависимости энергии связи от объема для различных кристаллических фаз углерода: 1 – алмаз; 2 – оцк- C_{20} ; 3 – гипералмаз C_{28} ; 4 – гиперлонсдейлит C_{28} ; 5 – суперграфит C_{36} ; 6 – гцк- C_{60} [9]

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

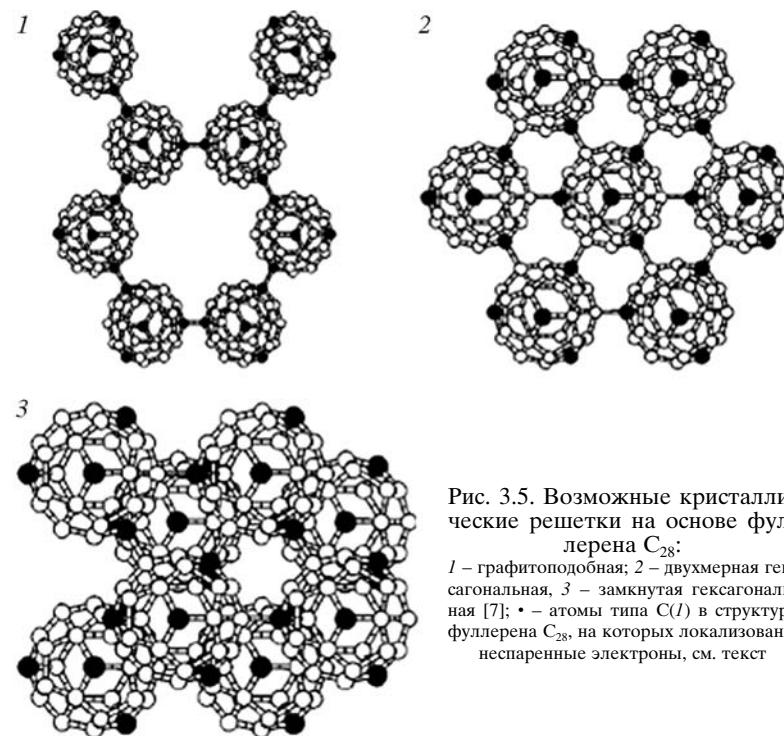


Рис. 3.5. Возможные кристаллические решетки на основе фуллерена C_{28} : 1 – графитоподобная; 2 – двухмерная гексагональная; 3 – замкнутая гексагональная [7]; • – атомы типа C(1) в структуре фуллерена C_{28} , на которых локализованы неспаренные электроны, см. текст

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-

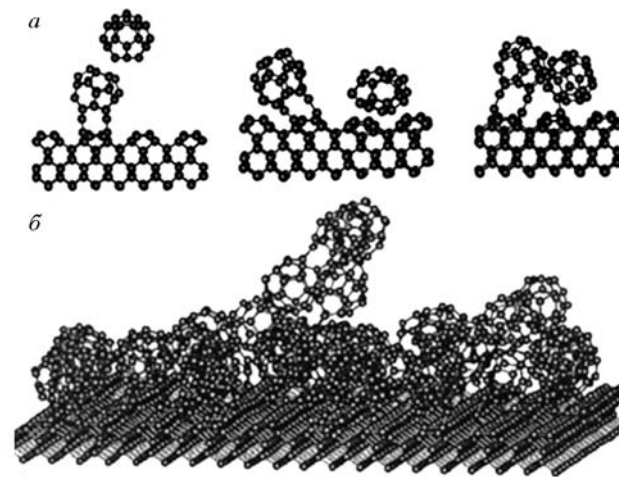


Рис. 3.6. Этапы депозиции пары фуллеренов C_{28} на поверхность алмаза (а) и структура, образующаяся на алмазной поверхности при осаждении 35 фуллеренов C_{28} (б). Расчеты методом МД [33]

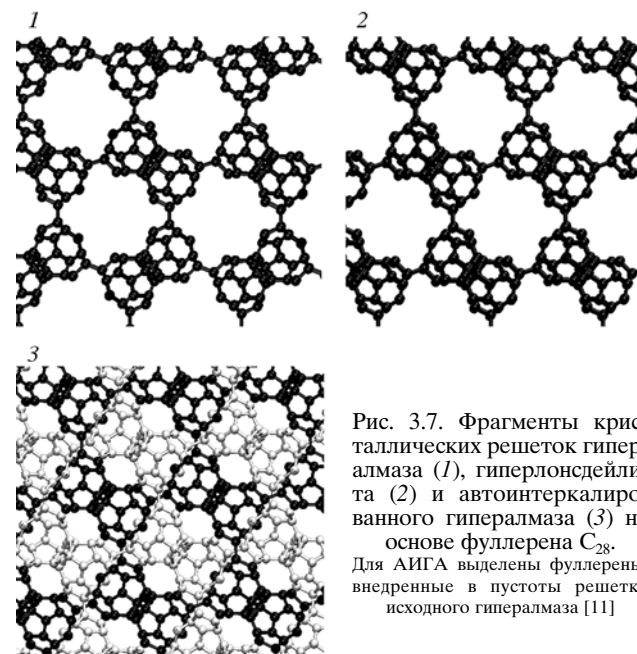


Рис. 3.7. Фрагменты кристаллических решеток гипералмаза (1), гиперлонсдейлита (2) и автоинтеркалированного гипералмаза (3) на основе фуллерена C_{28} . Для АИГА выделены фуллерены, внедренные в пустоты решетки исходного гипералмаза [11]

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

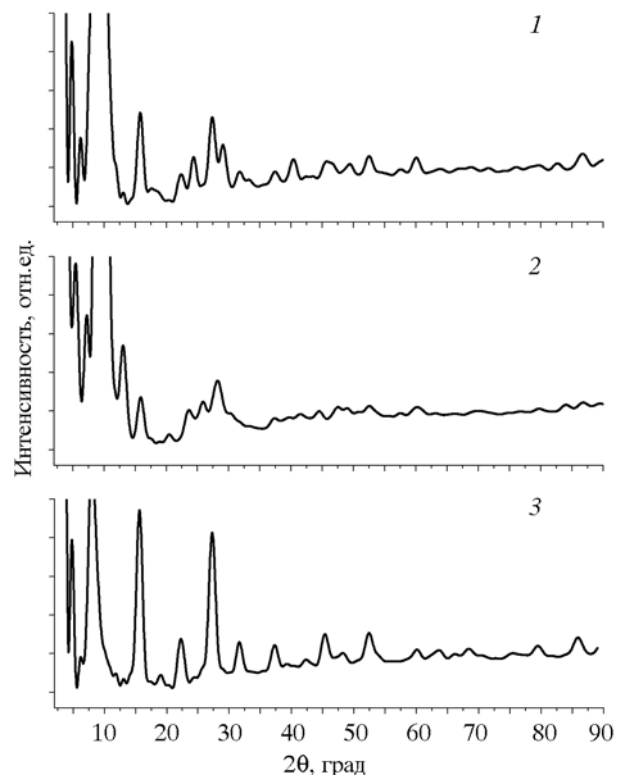


Рис. 3.8. Теоретические рентгеновские дифракционные спектры алмазоподобных C_{28} фаз:

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

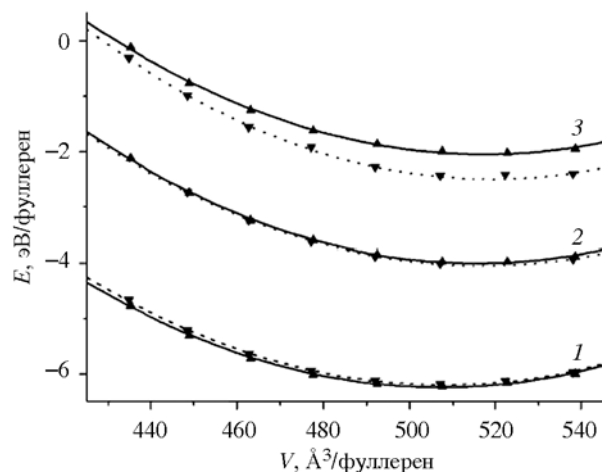


Рис. 3.9. Зависимость полной энергии от объема ячейки для гипералмаза (▲, сплошные линии) и гиперлонсдейлита (▼, штриховые линии) на основе фуллерена C_{28} (1) и эндофуллеренов $Zn@C_{28}$ (2) и $Ti@C_{28}$ (3) [10]. Значения энергий кристаллов приведены относительно энергий соответствующих свободных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

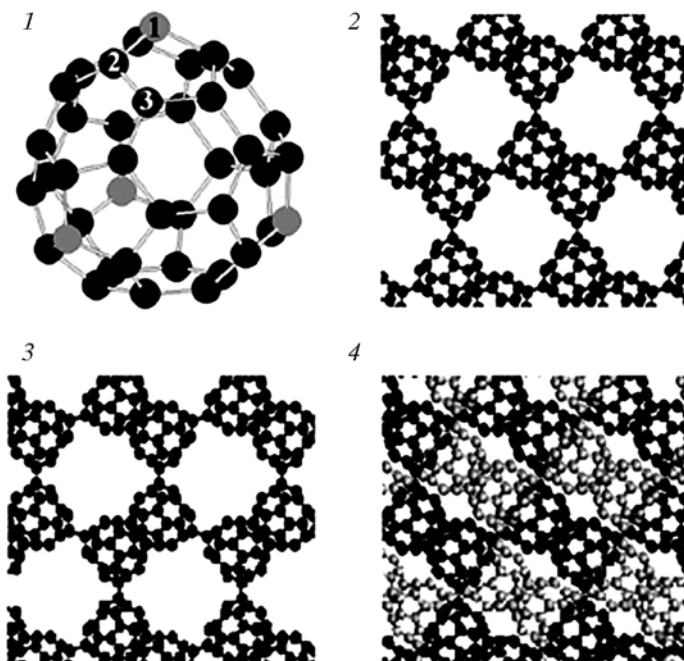


Рис. 3.10. Атомная структура фуллерена C_{40} (1) и фрагментов решетки кристаллического гипералмаза (2), гиперлонсдейлита (3) и автоинтеркалированного гипералмаза (4) [40].

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-

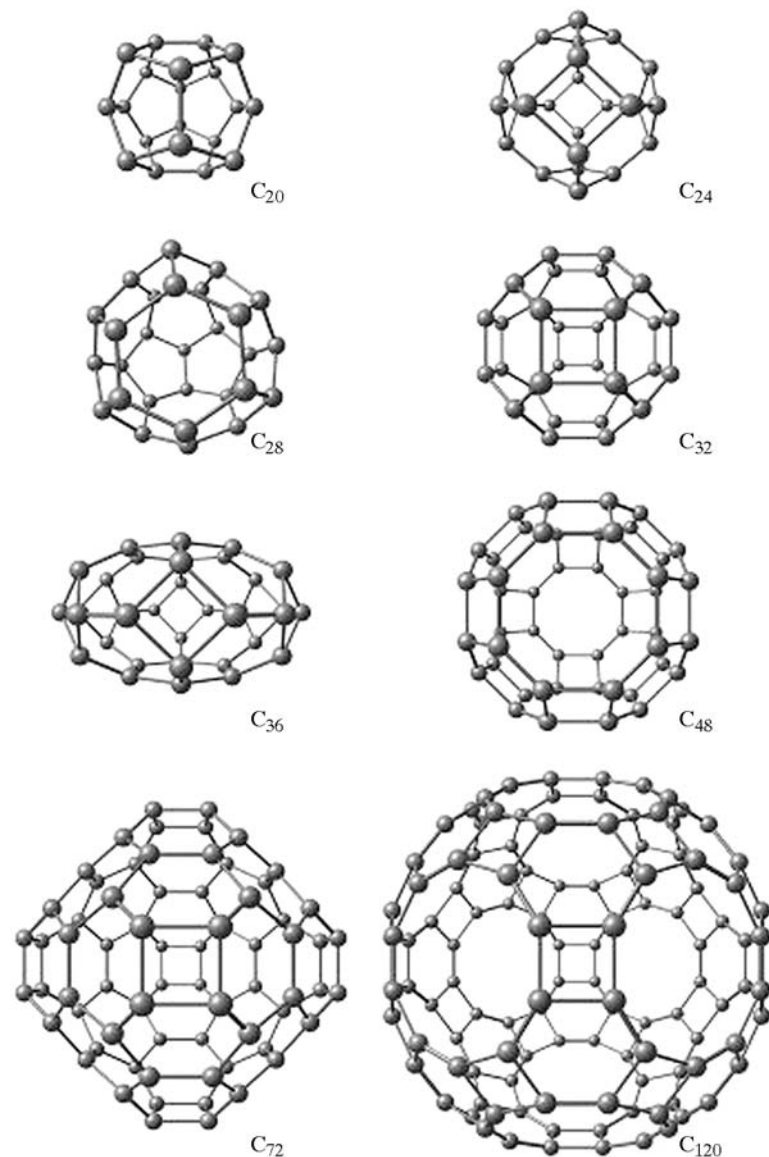


Рис. 3.11. Оптимизированные конфигурации кристаллообразующих кластеров-полиэдров C_{2n}

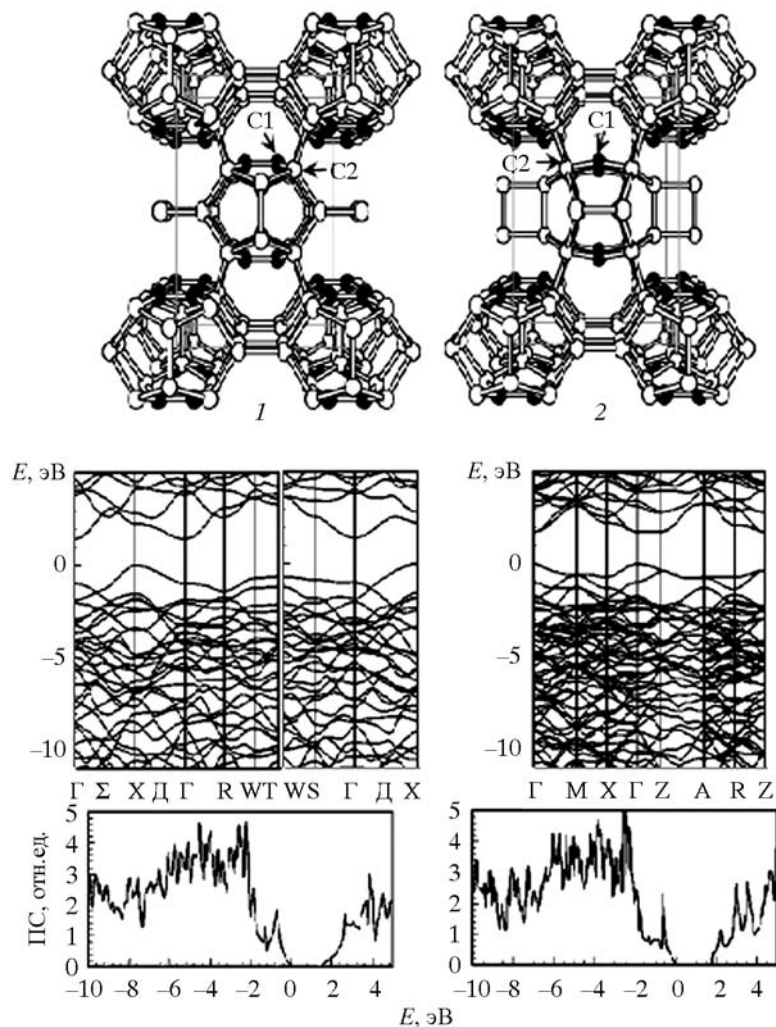
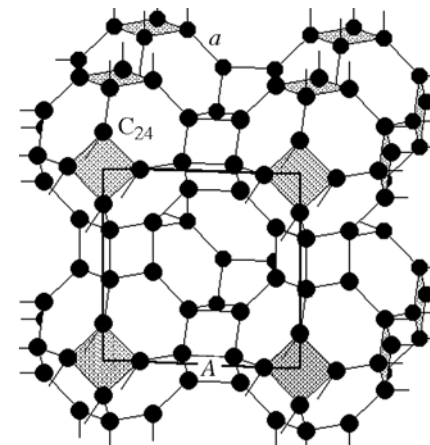


Рис. 3.12. Фрагменты кристаллической структуры (вверху), энергетические зоны (средняя панель) и плотности электронных состояний (внизу) орторомбической ОФ- C_{20} (1) и тетрагональной ТФ- C_{20} (2) фаз C_{20} [43].
Выделены sp^3 (C1, ●) и sp^2 (C2, ○)-атомы

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-

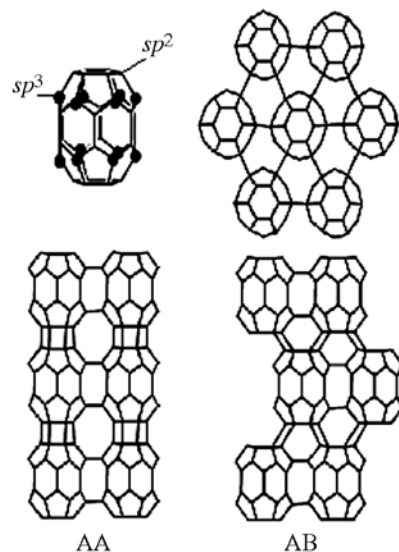


Рис. 3.14. Кристаллы из фуллеренов C_{36} .

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-

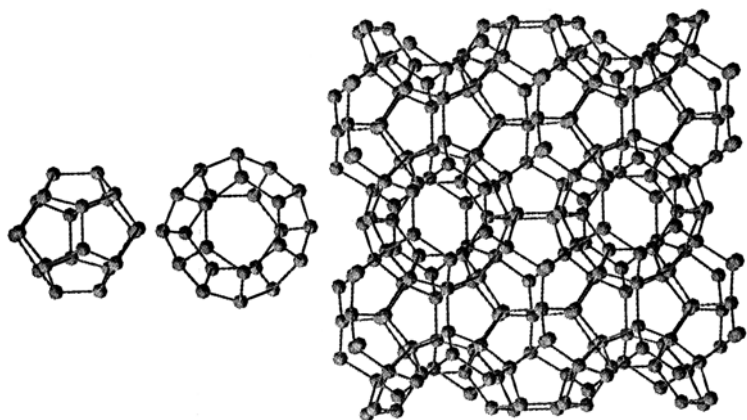


Рис. 3.15. Гипотетические наноаллотропы углерода типа клатрата на основе кластеров C_{20} , C_{24} , C_{46} [51]

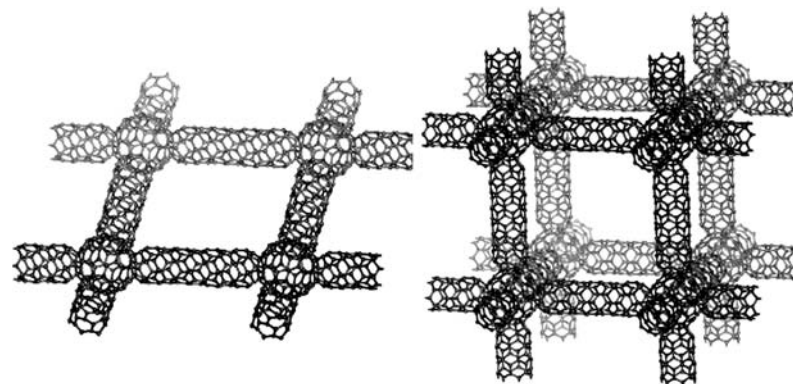


Рис. 3.16. Фрагменты квадратной и кубической «решеток из трубок и фуллеренов» – модельных ($sp^2 + sp^3$)-структур [52]

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-

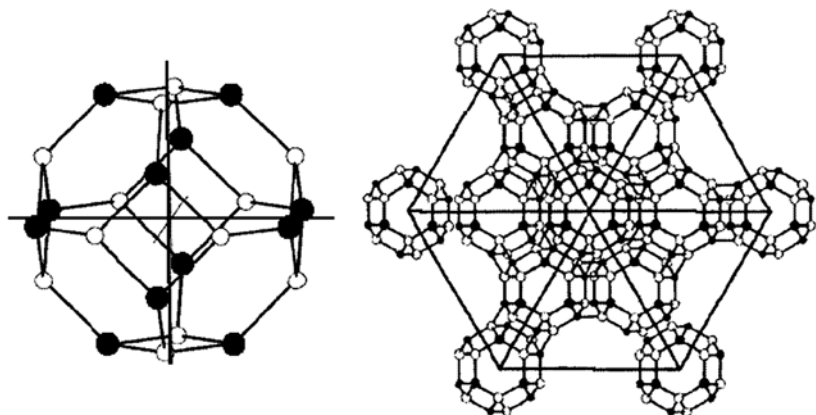


Рис. 3.17. Атомные структуры фуллерена $B_{12}N_{12}$ и фрагмента решетки гипералмаза $B_{12}N_{12}$ (в проекции на плоскость (111)) [55]

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.