

## 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

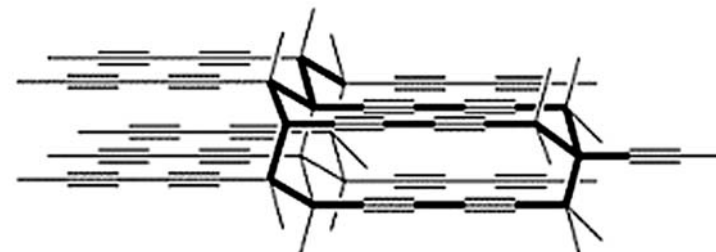


Рис. 4.1. Структура слоисто-цепочечного углерода [1]

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 которого 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

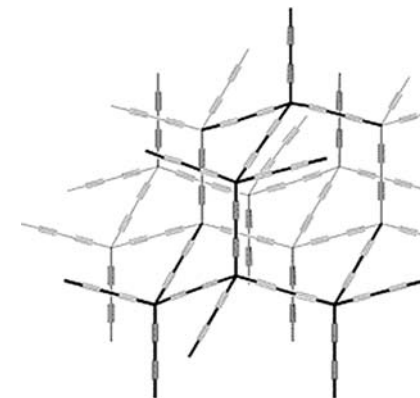


Рис. 4.2. Структура супералмаза [2]

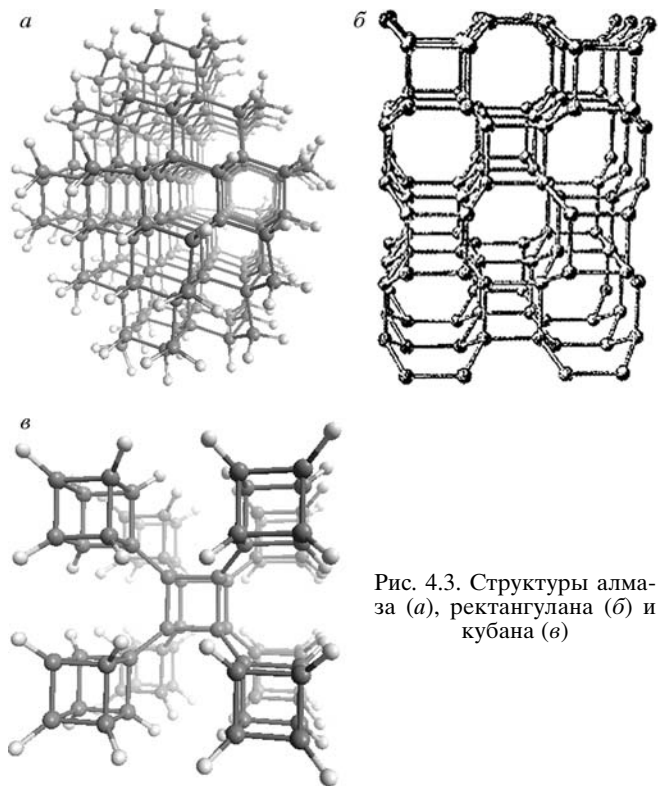


Рис. 4.3. Структуры алмаза (а), ректангулана (б) и кубана (в)

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).

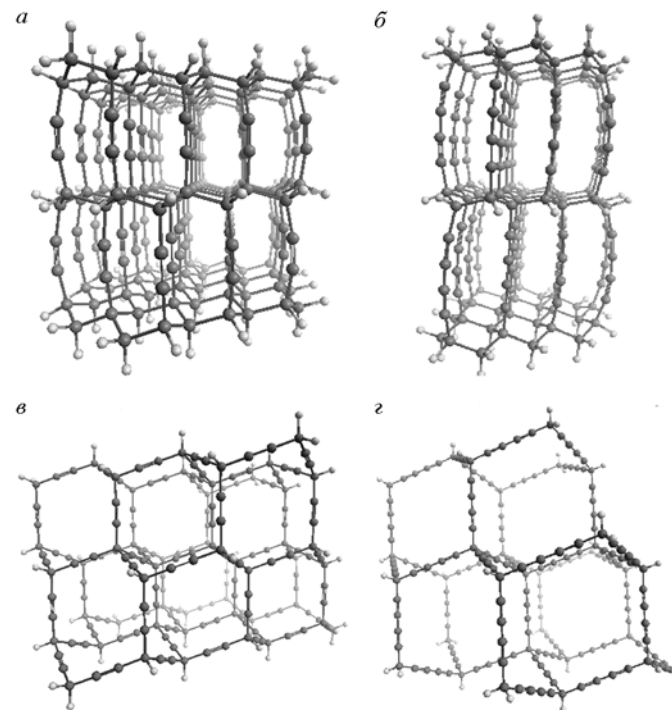


Рис. 4.4. Геометрически оптимизированные кластеры  $\alpha$ -карбиноалмаза-1 (а),  $\alpha$ -карбиноалмаза-2 (б),  $\delta$ -карбиноалмаза-1 (в) и  $\delta$ -карбиноалмаза-2 (з)

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  $sp^3$ -гибридизированными атомами, расположены вдоль одной оси [2, 3]. Для этого типа структуры вводится обозначение  $\alpha$ -карбиноалмаз (рис. 4.4, а, б) [5].

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

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

Еще один тип  $sp-sp^3$ -гибридных структур можно получить, если каждый  $sp^3$ -атом все четыре связи будет образовывать с  $sp$ -атомами. Такой тип карбиноалмазов был предложен в работе [1] и носит название слоисто-цепочечного углерода согласно описываемой схеме классификации обозначение для этого структурного типа  $\delta$ -карбиноалмаз (рис. 4.4, в, 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  $\alpha$ -карбиноалмаз-1,  $\alpha$ -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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ -алмазов показывает, что получаемые для каждого из подтипа фазы имеют эквивалентные структуры и новых структурных разновидностей нет.

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

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

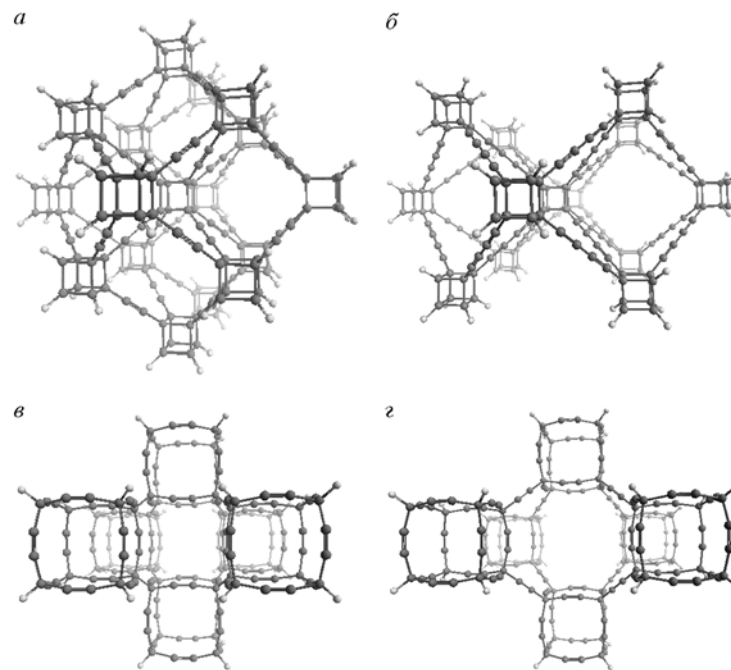


Рис. 4.5. Геометрически оптимизированные кластеры  $\alpha$ -карбинокубана-1 (а),  $\alpha$ -карбинокубана-2 (б),  $\gamma$ -карбинокубана-1 (в) и  $\delta$ -карбинокубана-1 (з)

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

Вторая  $sp-sp^3$ -структура, которую можно построить на основе кубана –  $\beta$ -карбинокубан, образуется заменой двух связей у каждого  $sp^3$ -атома на связи с карбиновыми цепочками. Для данного типа карбинокубана возможно всего шесть способов замены связей на 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  $90^\circ$ , а в  $\beta 2$ -карбинокубане  $125.26^\circ$  [5].

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

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

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

Так, для структуры  $\alpha$ -карбиноалмаз-1 число атомов углерода составило 208, а для структуры  $\alpha$ -карбиноалмаз-2 – 189, при этом общее число атомов составило 296 и 255 соответственно. Далее была проведена геометрическая оптимизация полученных кластеров для каждой исследованной структуры методами молекулярной механики (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

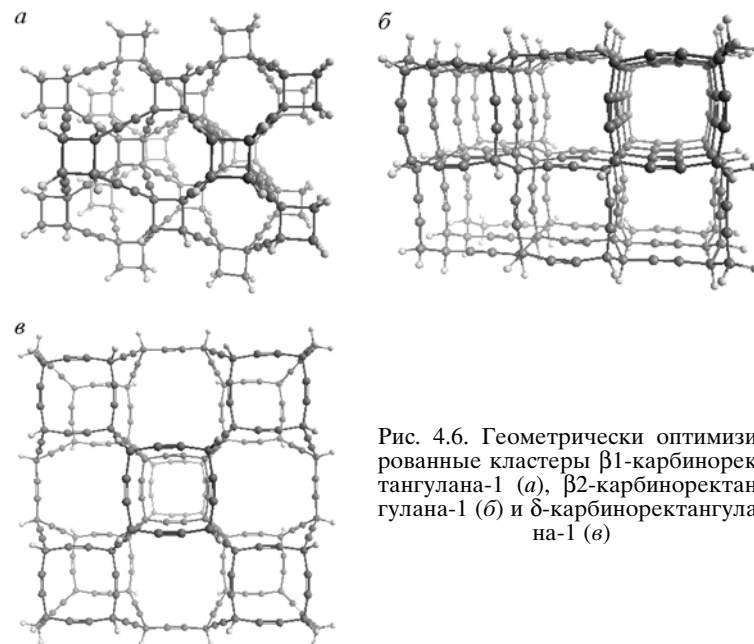


Рис. 4.6. Геометрически оптимизированные кластеры  $\beta 1$ -карбиноректангулана-1 (а),  $\beta 2$ -карбиноректангулана-1 (б) и  $\delta$ -карбиноректангулана-1 (в)

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

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

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

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

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

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  $sp^2$ -гибридированных атомов в трехмерную структуру  $sp^3$ -гибридированными атомами (рис. 4.7). Соединение графеновых слоев в трехмерную структуру осуществляется так, что угол между плоскостями составляет  $120^\circ$ , 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-

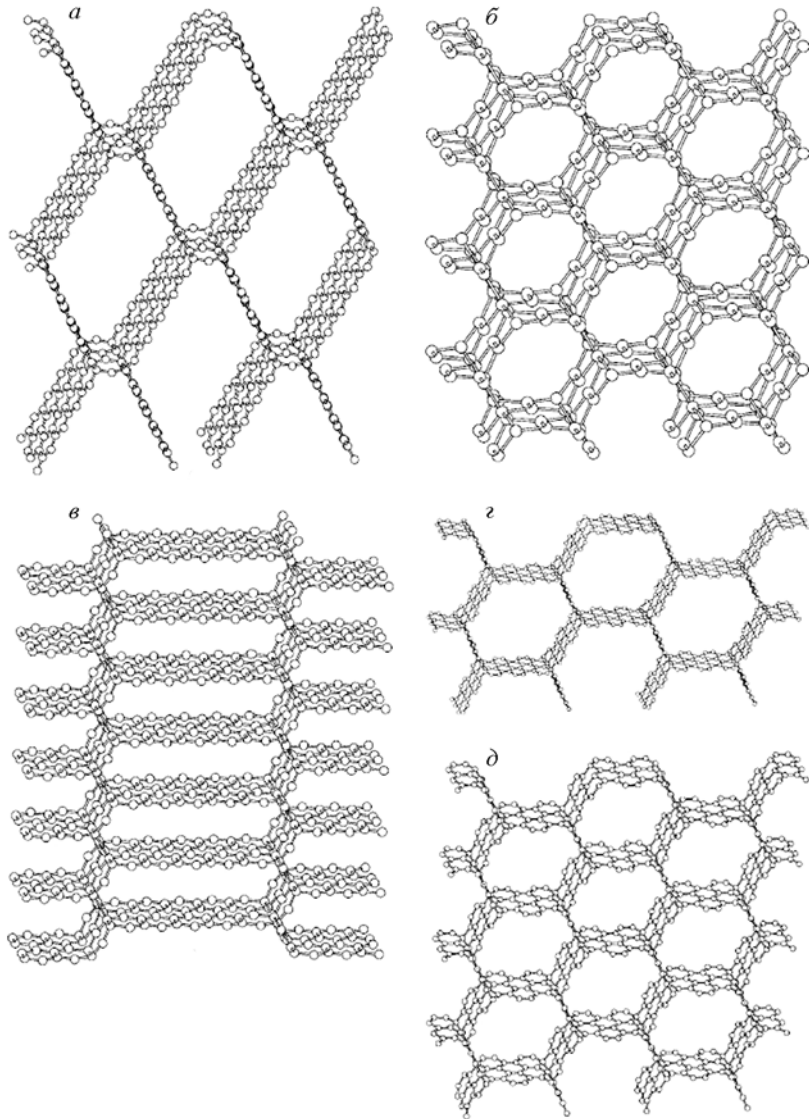
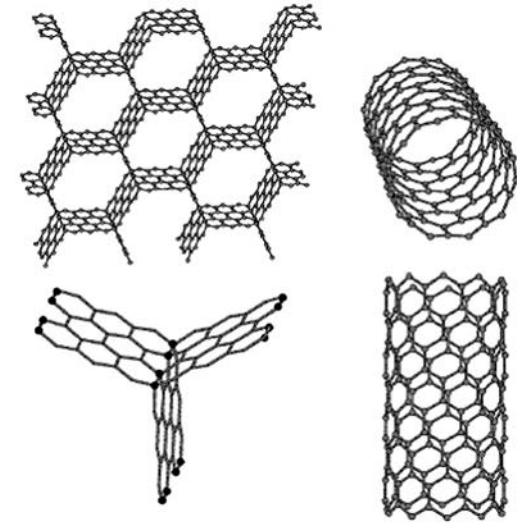


Рис. 4.7. Углеродная пена (*carbon foam*) со структурой: а–в *zigzag* (1.5) (1.1) и (5.1) соответственно; г, д – *armchair* (5.5) и (3.3) соответственно [15]

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*-хонек-комб-структура трансформируется в гексагональный алмаз, а *armchair*-хонек-комб-структура – в алмазную структуру с кубической элементарной ячейкой. Плотность углеродных пен

варьируется в широком диапазоне, но не превышает плотность графита. Единственным исключением является *zigzag* хонек-комб (1,1), плотность которого составляет  $2.42 \text{ г/см}^3$  [15]. Низкая плотность углеродных пен и большой объем пор их структуры делает эти материалы перспективными для использования в качестве молекулярных сит или для хранения водорода [16, 17]. Углеродные пены можно использовать также в качестве конструкционных материалов, так как, согласно теоретическим оценкам механические характеристики хонек-комб-структур варьируются в интервале значений, характерных для графита и алмаза, и изменяются пропорционально соотношению углеродных атомов в различных гибридных 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)-хонек-комба 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*-хонек-комбов в зависимости от ширины графеновых слоев свойства могут быть как металлическими, так и полупроводниковыми.

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

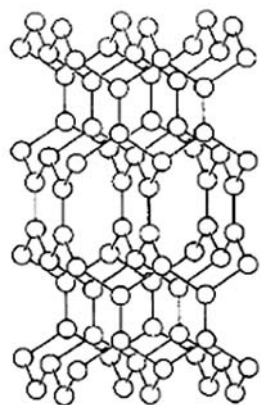


Рис. 4.9. Структура глиттера (*glitter*) [19]

Кристаллическая решетка глиттера представляет собой аналог кристаллической решетки фаз  $B_2C$  и  $CN_2$ , и построена из  $sp^2$ - и  $sp^3$ -атомов углерода (рис. 4.9) [18–20]. Соотношение атомов  $sp^3:sp^2$  в данной структуре составляет 1:2. Пространственная группа  $P4_2/mmc$ , параметры решетки  $a = 0.253$  нм и  $c = 0.598$  нм, расчетная плотность  $3.12$  г/см<sup>3</sup> [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-

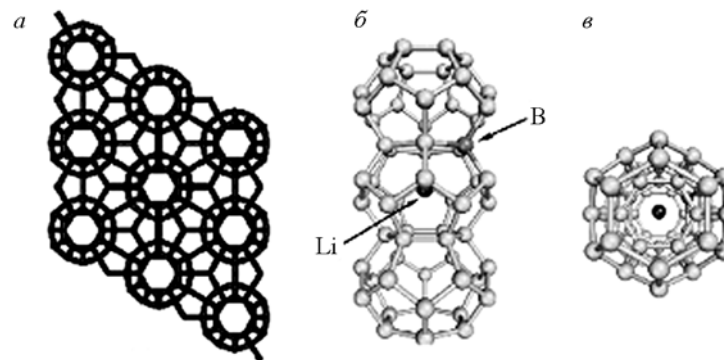


Рис. 4.10. Структура класрита hex-40 [29]:

$a$  – 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;  $v$  – 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 реально 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

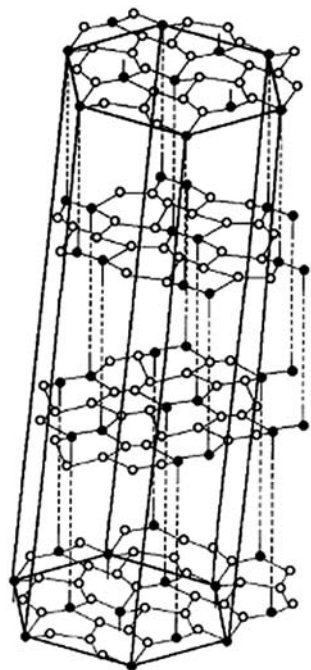


Рис. 4.11. Кристаллическая структура  $sp^2$ - $sp^3$ -гибридной углеродной фазы [30].  
○ – атомы в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, ● – в состоянии  $sp^3$

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 С–С  $sp^2$ -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,

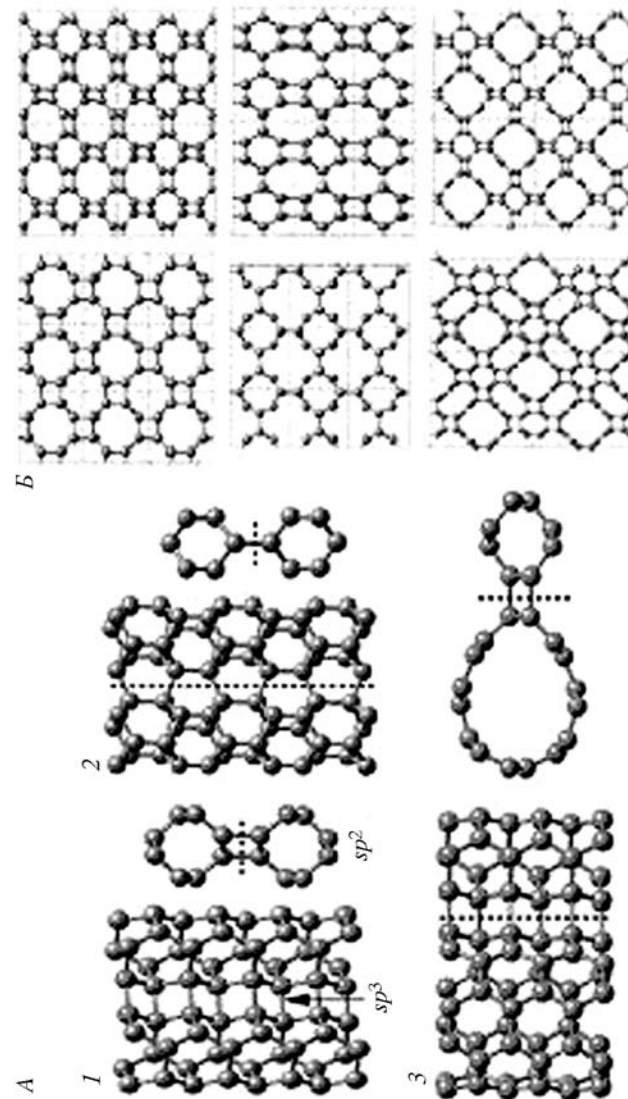


Рис. 4.12. «Димеры»  $sp^3$ -ковалентно-связанных нанотрубок: 1 – (2.2)/(2.2); 2 – (3.0)/(3.0); 3 – (4.0)/(2.2) НТ (А) и возможные типы кристаллических решеток на основе этих нанотрубок (Б) [32]



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 С–С-связей (рис. 4.13).

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

Предложен [22, 41–43] ряд регулярных 3D-структур, составленных из ковалентно-связанных нанотрубок (см. рис. 4.12, 4.15). Расчеты их электронной структуры показали, что ширина запрещенной щели для этих материалов зависит от типа полимеризации (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.

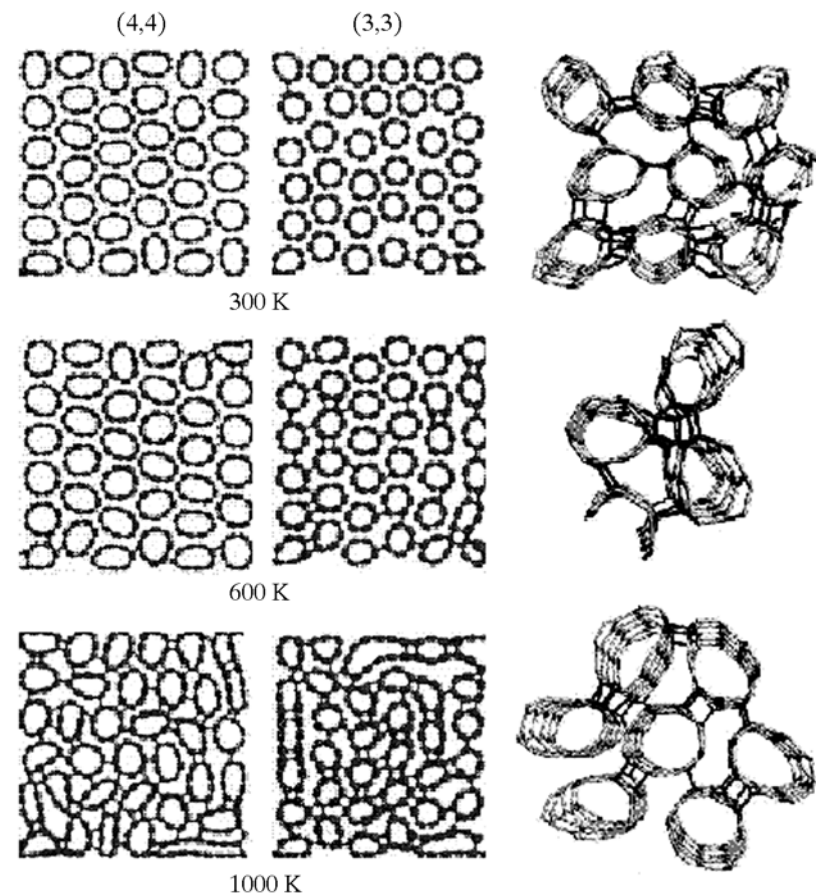


Рис. 4.13. Полимеризация ансамблей углеродных (3,3) и (4,4)-нанотрубок при сжатии и нагреве [38].

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]

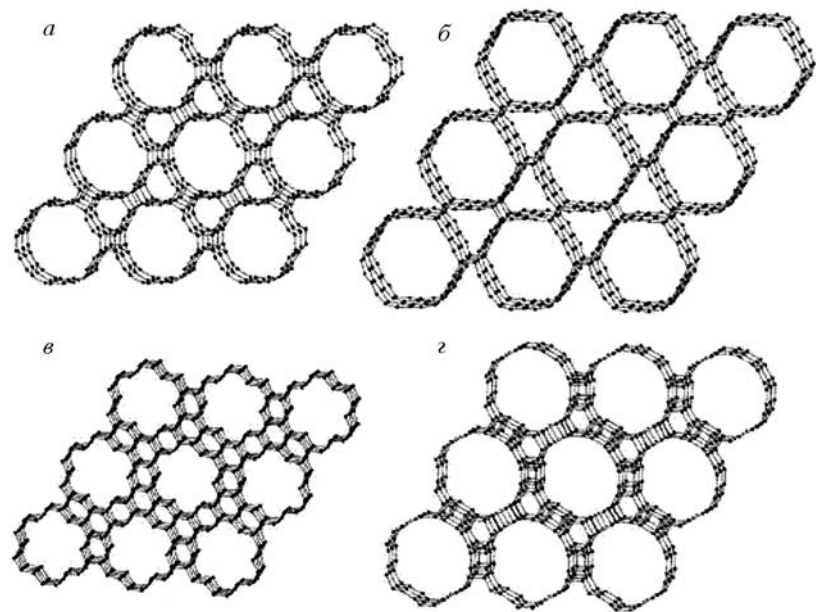


Рис. 4.15. Типы регулярных нанотубулярных кристаллов с ковалентными  $sp^3$ -связями (образующими 2+2- и (или) 2+4-циклы) между трубками:  $a - (6,6)$ ,  $б - (12,12)$ ,  $в - (9,0)$ ,  $г - (6,6)$  (в последнем все атомы имеют  $sp^3$ -конфигурации (нанотубулярный клатрат) [42])

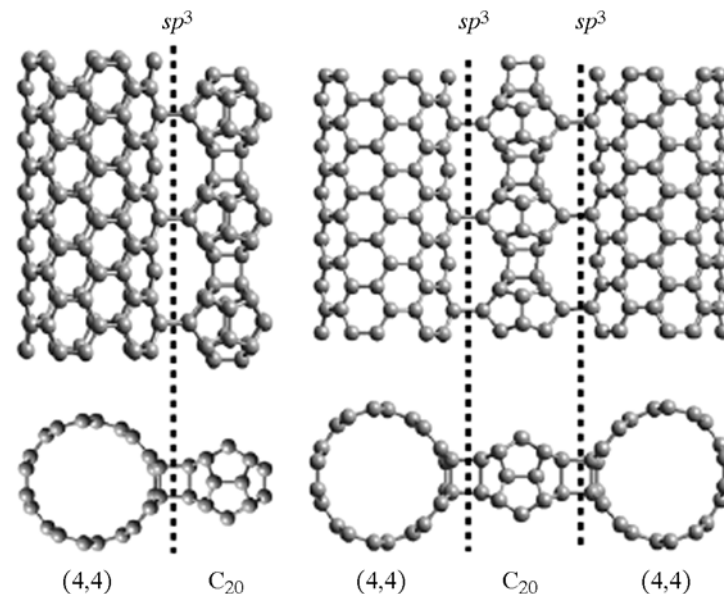


Рис. 4.16. Примеры  $sp^3$ -ковалентно-связанных ансамблей фуллеренов и нанотрубок: цепь полимеризованных фуллеренов  $C_{20}$  и (4,4)-нанотрубка (слева) и цепь полимеризованных фуллеренов  $C_{20}$  между двумя (4,4)-нанотрубками (справа) [32]

вадается 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-

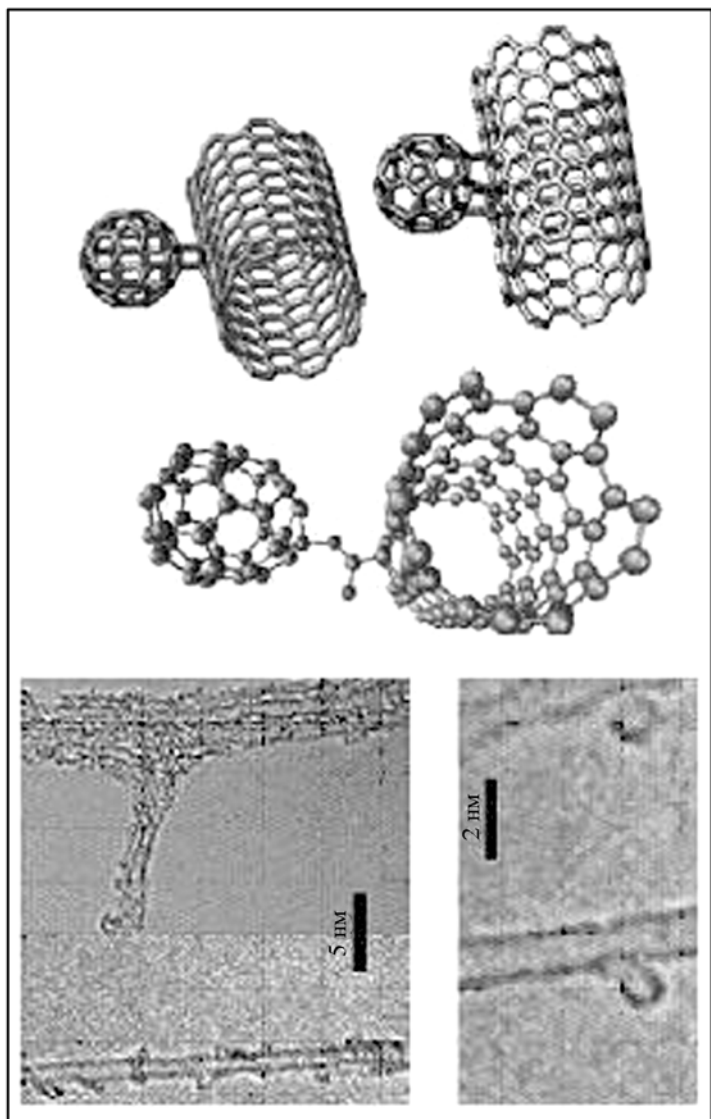


Рис. 4.17. «Нанопочки» – углеродные нанотрубки с прикрепленными к ним фуллеренами и их атомные модели [44]

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  $sp^2$  гибридизированные один, два, три или четыре. Это т. н.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ -графитоалмазные фазы. В рамках этой схемы описанные углеродная пена и фуллереновые и НТ полимеры являются разновидностями  $\gamma$ -графито-алмазных фаз, а глиттер- $\delta$ -графитоалмазной фазой.

Теоретически возможно также существование огромного количества графитоалмазных материалов, где  $sp^3$ -атомы находились бы не в одинаковых, а в различных состояниях. Однако вероятность их синтеза по сравнению с  $sp^2$ – $sp^3$ -фазами, содержащими  $sp^3$ -атомы в эквивалентных состояниях, представляется низкой. Возможным способом получения  $sp^2$ – $sp^3$ -фаз, как и для  $sp$ – $sp^3$ -фаз, представляется их синтез при полимеризации 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 гибридизированных состояниях, на порядок превосходит число возможных  $sp^3+sp^2$ - или  $sp^3+sp^1$ -гибридных фаз. Такие  $sp^3+sp^2+sp^1$ -фазы до сих пор не стали предметом систематического теоретического анализа, схемы их классификации отсутствуют. В первую очередь, это связано с тем, что вероятность синтеза  $sp^3+sp^2+sp^1$ -углеродных материалов оценивается как более низкая по сравнению с  $sp^3+sp^2$ - или  $sp^3+sp^1$ -гибридными фазами. Тем не менее в результате теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность устойчивого существования при нормальных условиях ряда гибридных фаз, которые состоят из атомов углерода в состояниях  $sp^{3\pm\delta}$ ,  $sp^{2\pm\delta}$  и  $sp^{1+\delta}$ -гибридизации.

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

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

**Нанобусы.** Термином нанобусы (или «жемчужное ожерелье» (*pearl necklace*)) в литературе обозначают ряд достаточно разнородных 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

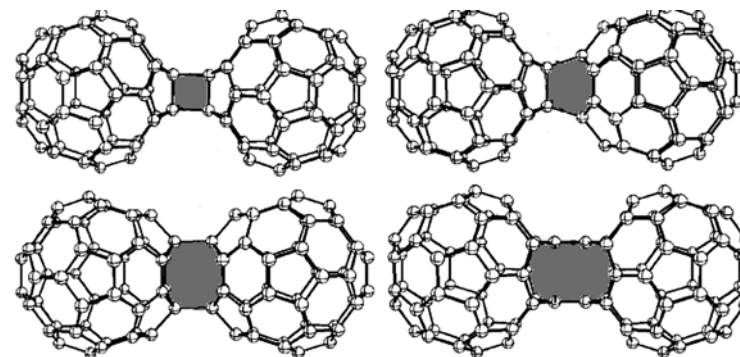


Рис. 4.18. Возможные способы полимеризации малых фуллеренов  $C_{50}$  как фрагментов нанобус [45]

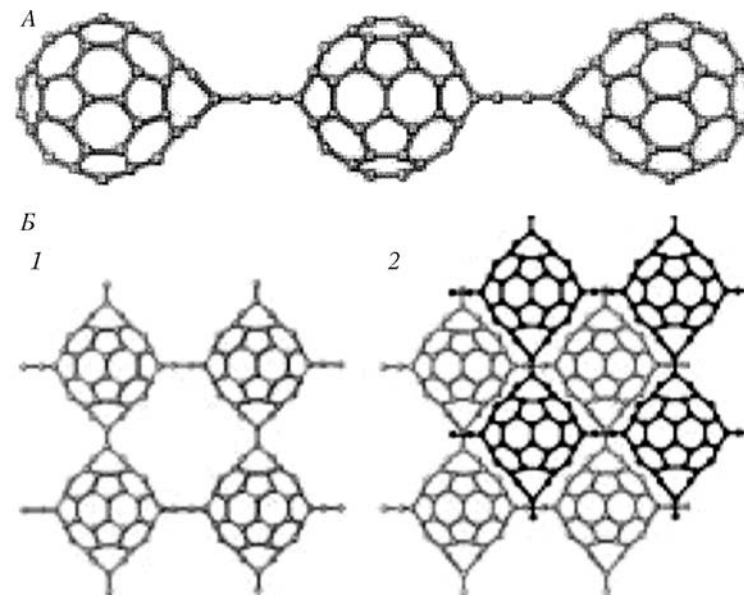


Рис. 4.19. Фрагмент периодической квазиодномерной структуры (нанобусы) из фуллеренов  $C_{60}$ , связанных цепочками из атомов углерода (A) и гипотетические 2D- и 3D-структуры на основе нанобус (B): 1 – фрагмент планарной сетки; 2 – фрагмент кристалла [48]

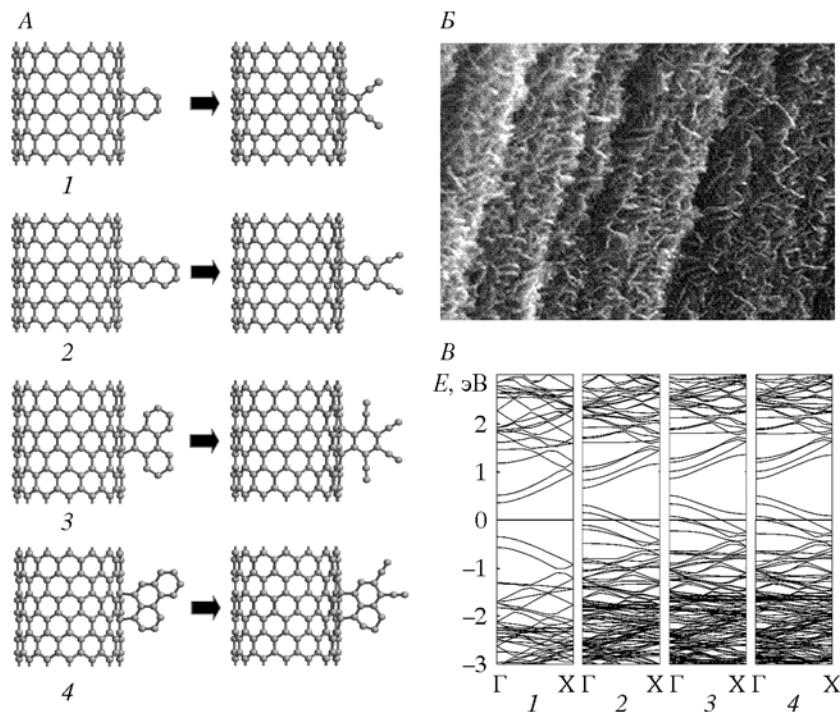


Рис. 4.20. Атомные модели [50] исходных (слева) и оптимизированных (справа) структур (14,0)-трубки с ковалентно-связанными графитовыми пластинками (1–4) (А), углеродная нанотрубка, покрытая графитовыми нанопластинками [5]. (Б) и зонные структуры изолированной (14,0)-УНТ (1) и этой же трубки, модифицированной 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 нанопластинки на стенках НТ (рис. 4.20). В результате площадь поверхности углеродных трубок (около 90 м<sup>2</sup>/г) для композитного материала графитовые нанопластины – НТ возросла до 131 м<sup>2</sup>/г. Такие углеродные материалы, имеющие высокую площадь поверхности, могут быть использованы также [49] для катализаторов с повышенной активностью или электродов топливных элементов. Альтернативными «матрицами»

для функционализации графитовыми нано-пластинками могут стать фуллерены.

Построены [50] атомные модели этих композитов и изучены их стабильность и электронные свойства в зависимости от типов углеродных нанотрубок (хиральных или нехиральных); графитовых пластинок и возможных вариантов адсорбции пластинки на внешних стенках трубок (см. рис. 4.20). Установлено, что эти композиты (пластинки – НТ), благодаря сильным ковалентным  $sp^3$ -связям С–С, сохраняют общую структуру (т. е. не разделяются на исходные элементы: 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  $C_6$ , 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.

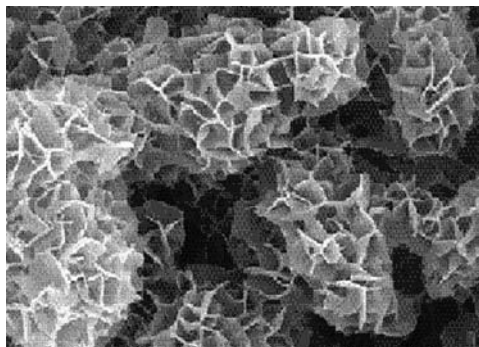


Рис. 4.21. Углеродные наноцветы [51]

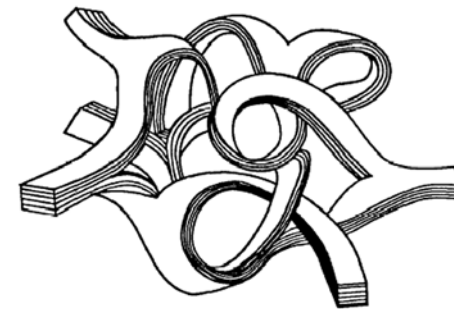
**Наноцветы.** В качестве родственных упомянутым композитам (пластинки – НТ) можно рассматривать т. н. «наноцветы» (*nano-flowers*), образцы [51] которых представляют собой сферы диаметром от 200 до 600 нм, со-

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

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

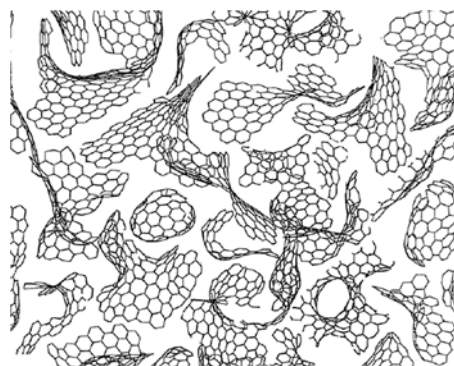


Рис. 4.23. Модель стеклоуглерода, состоящего из фуллереноподобных  $sp^2$ -фрагментов [60]

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

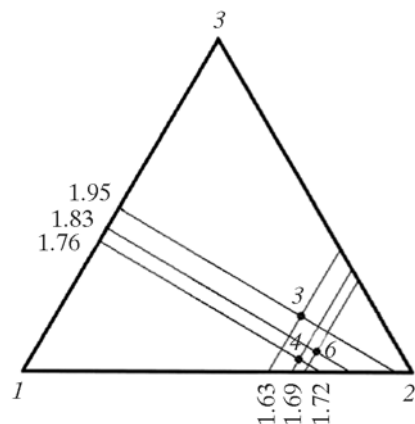


Рис. 4.24. Соотношение атомов углерода в состояниях  $sp^1$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации для трех образцов стеклоглерода [62]

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 стеклоглерода занимают закрытые микропоры [59, 62].

В результате плотность стеклоглерода невысока:  $\rho \sim 1.5 \text{ г/см}^3$ , что в 1.5 раза меньше плотности графита. При этом стеклоглерод отличается изотропией свойств, высокой химической стойкостью и низкой газопроницаемостью [53–55].

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

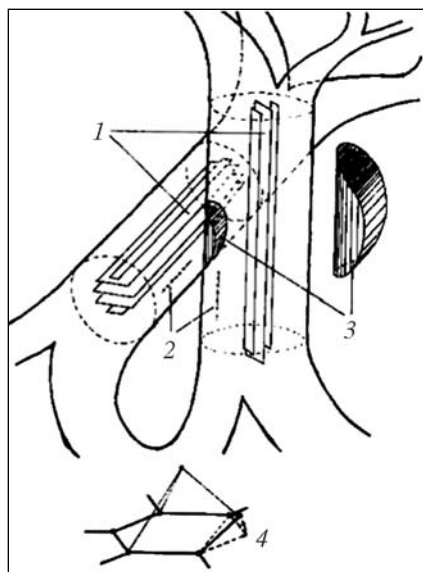


Рис. 4.25. Модель стеклоглерода [62]:

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

#### 4.4. КАРКАСНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Формирование каркасных гибридных углеродных наноструктур должно происходить подобно тому, как образуются обычные фуллерены и нанотрубки – за счет изменения степени гибридизации углеродных атомов. Действительно, если в графеновых слоях углеродные атомы находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, то атомы в составе фуллеренов и нанотрубок принимают 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  $\gamma$ - и  $\delta$ -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  $\gamma$ - $sp^1-sp^3$ -наноструктурах пары  $sp^{3-\delta}$ -гибридизированных атомов связаны карбиновыми цепочкам. В  $\delta$ - $sp^1-sp^3$ -наноструктурах карбиновые цепочки связывают отдельные  $sp^{3-\delta}$ -атомы.

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

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

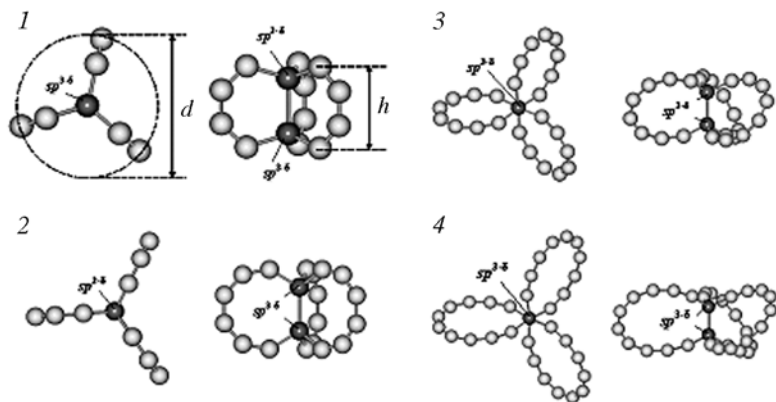


Рис. 4.26. Структура  $\gamma$ - $sp^1-sp^3$ -кластеров:  
 1 –  $C_{14/12/0/2}$ ; 2 –  $C_{20/18/0/2}$ ; 3 –  $C_{26/24/0/2}$ ; 4 –  $C_{32/30/0/2}$  (вид вдоль осей  $z$  и  $x$ ). Выделены углеродные атомы, находящиеся в состоянии гибридизации  $sp^{3-\delta}$

нанокольцах находятся в  $sp^{1+\delta}$ -гибридизованном состоянии. Геометрическая форма  $\gamma$ - $sp^1-sp^3$ -кластеров характеризуется диаметром ( $d$ ), толщиной ( $h$ ) и углом ( $\phi$ ) 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 нанокольца оказываются развернутыми на  $30^\circ$  относительно прямой, соединяющей пару  $sp^{3-\delta}$ -атомов, а в кластере  $C_{26/24/0/2}$  угол  $\phi$  увеличивается до  $34^\circ$  (см. рис. 4.26, табл. 4.2). Сравнение удельной энергии связей  $E_{уд}$ , приходящейся на один атом, показывает, что эта величина уменьшается с увеличением количества атомов в наноструктуре (см. табл. 4.2), т. е. устойчивость кластеров  $\gamma$ - $sp^{1+\delta}-sp^{3-\delta}$  повышается с ростом числа атомов. Это обусловлено тем, что с увеличением размеров кластеров отклонение степени гибридизации  $\delta$  составляющих их атомов ста-

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

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

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

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

Следующий класс гибридных углеродных наноструктур – каркасные наноструктуры (КНС), которые названы нанодисками и 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.



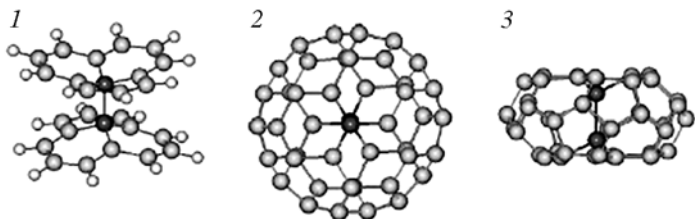


Рис. 4.27. Зонтообразная группа атомов  $C_{26}H_{18}$  – структурный элемент нанодисков (по краям – атомы водорода) (1) и структура простейшего нанодиска  $C_{44/0/42/2}$ , вид вдоль осей  $z$  (2) и  $x$  (3). Выделены углеродные атомы в состоянии  $sp^3$ -гибридизации

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-

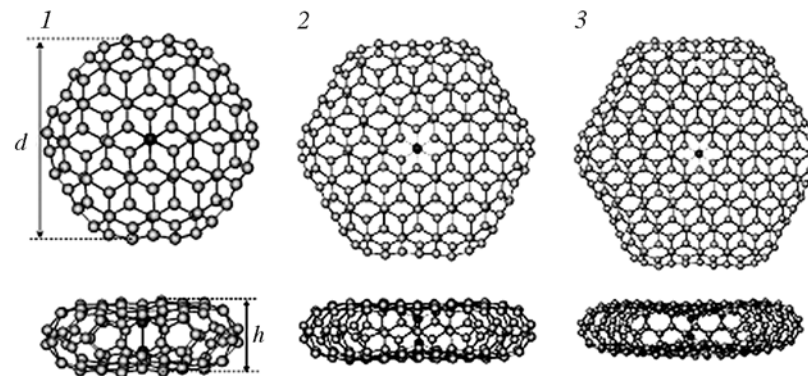


Рис. 4.28. Структура нанодисков: 1 –  $C_{104/2}$ ; 2 –  $C_{188/2}$ ; 3 –  $C_{296/2}$ ; вид вдоль осей  $z$  (вверху) и  $x$  (внизу)

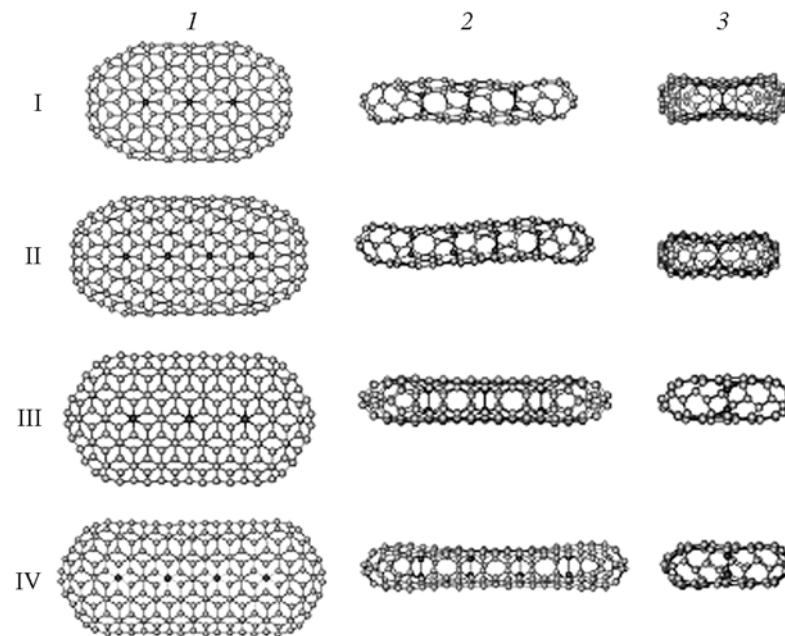


Рис. 4.29. Структуры нанобатонов: I – *zigzag*  $C_{192/6}$ ; II – *zigzag*  $C_{236/4}$ ; III – *armchair*  $C_{200/5}$ ; IV – *armchair*  $C_{248/8}$ ; вид вдоль осей  $z$  (1),  $y$  (2) и  $x$  (3)

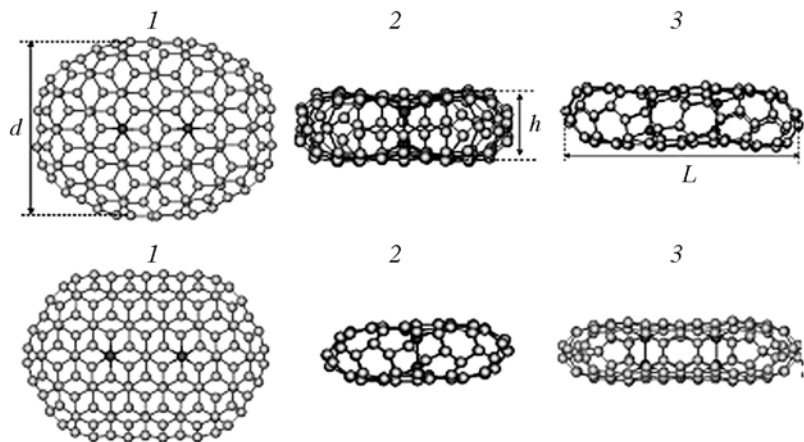
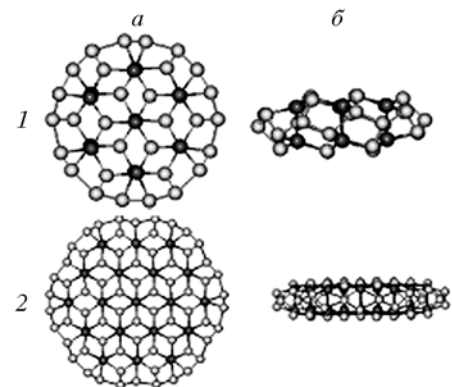


Рис. 4.30. Структуры нанобатонов: zigzag  $C_{148/0/144/4}$  (вверху) и armchair  $C_{152/0/148/4}$  (внизу). Вид вдоль осей  $z$  (1),  $x$  (2) и  $y$  (3)

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  $\sim 1.5$ . Ряд дисков большего размера, содержащих 104, 188, 296 атомов ( $C_{104/0/102/2}$ ,

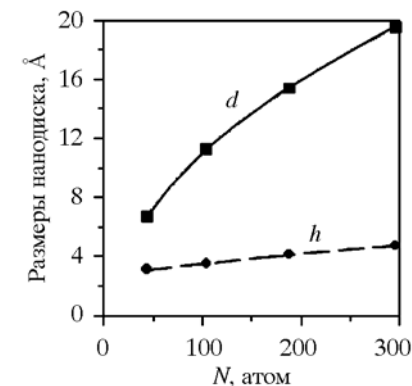


$C_{188/0/186/2}$  и  $C_{296/0/294/2}$ ), образуется при сшивке пропорционально увеличиваемых  $sp^2$ -слоев (см. рис. 4.28). Общее число атомов  $N$  для возможных дисков с двумя  $sp^3$ -атомами ( $N' = 2$ ) составляет:  $N = 44 + 48i + 12i^2$  (где  $i = 0, 1, 2, \dots$ ).

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 сшивок, которые распределены по всей поверхности стенок. Расчеты этих структур указывают на возможность их устойчивого существования. В качестве примеров на рис. 4.31 приведены оптимизированные структуры диска  $C_{44/0/30/14}$  (с максимально возможным числом  $sp^3$ -атомов – 14) и диска  $C_{104/0/66/38}$ . Для этой группы дисков общее число атомов  $N = 44 + 48i + 12i^2$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ), но количество  $sp^3$ -атомов ( $N'$ ) может меняться от 4 до  $N'_{\max} = 14 + 18i + 6i^2$ . Увеличение числа центральных связей приводит к увеличению  $d$  и уменьшению толщины дисков (см. табл. 4.2). Так, для диска  $C_{44/0/30/14}$  величина  $d = 7.58$ ,  $h = 2.53$  Å, что на  $\sim 12$  и 21 % больше и меньше соответствующих параметров для диска  $C_{44/0/42/2}$ .

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

Таблица 4.3. Состав и структурные (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.

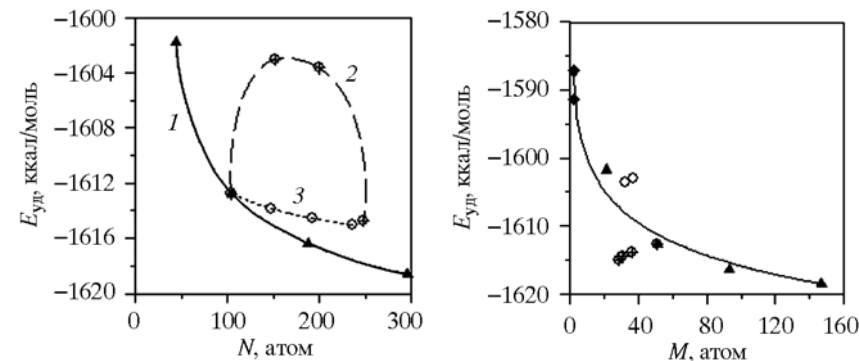


Рис. 4.33. Зависимость удельной энергии связи  $E_{уд}$  от количества атомов  $N$  в нанодисках (1) и нанобатомах *armchair*- (2) и *zigzag*- (3) хиральности

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 – графиноподобных  $sp + sp^2$ -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 гибридизированных состояний,

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, нанодиски

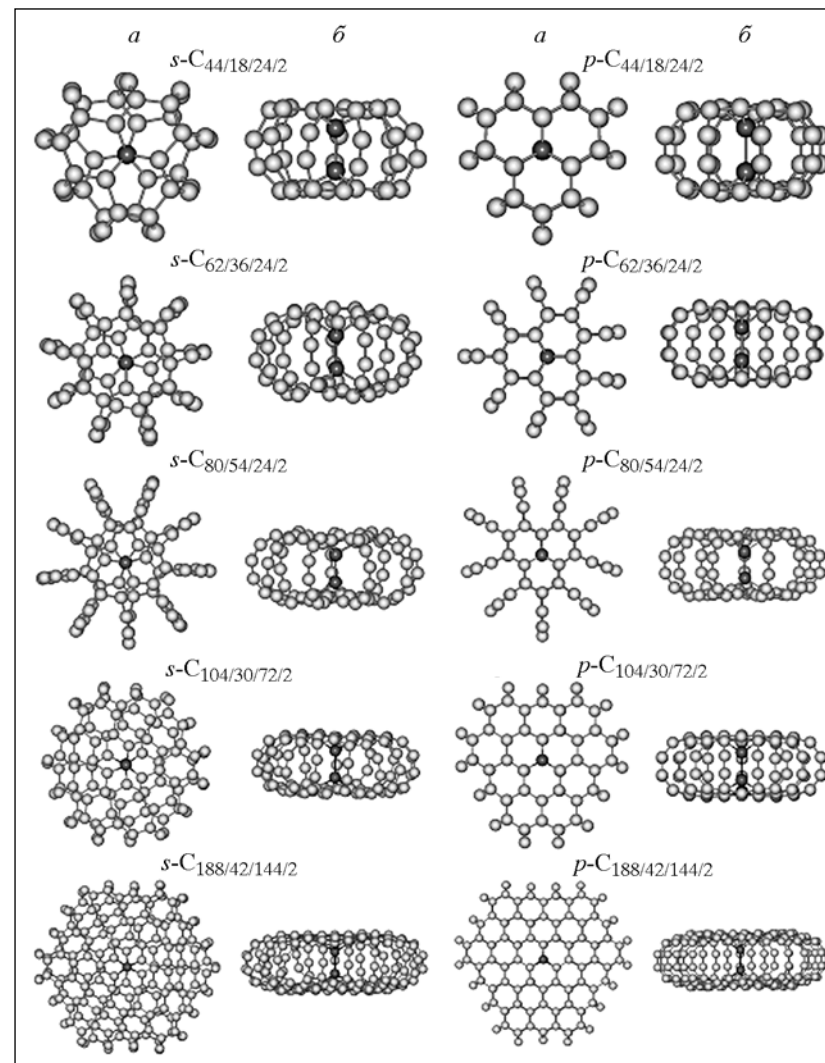


Рис. 4.35. Структура  $s$ - и  $p$ -нанодисков; вид вдоль осей  $z$  (а) и  $x$  (б)

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

Нанодиск	N	M			D, Å	h, Å	$E_{уд}$ , 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, Å	d, Å	h, Å	$E_{уд}$ , 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
$C_{148p/38/106/4Z}$	148	0.36	9.5	26.5	14.96	10.82	4.21	-1610.75
$C_{192p/46/140/6Z}$	192	0.33	7.67	23.33	19.42	10.84	4.28	-1610.73
$C_{236p/54/174/8Z}$	236	0.31	6.75	21.75	23.77	10.89	4.40	-1610.70
$C_{152p/38/110/4A}$	152	0.35	9.5	27.5	15.93	10.55	4.40	-1612.03
$C_{200p/46/148/6A}$	200	0.31	7.67	24.67	20.85	10.57	4.42	-1612.63
$C_{248p/54/186/8A}$	248	0.29	6.75	23.25	25.76	10.57	4.42	-1613.00

ски, содержащие большую долю  $sp^2$ -гибридизированных атомов, устойчивее, чем нанодиски с большим числом  $sp^1$ - и  $sp^3$ -атомов. Уменьшение удельной энергии при увеличении размеров нанодисков обусловлено ростом доли  $sp^2$ -гибридизированных атомов, а не собственно размерным эффектом (см. табл. 4.4). Действительно, описанные ограничения на длину 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

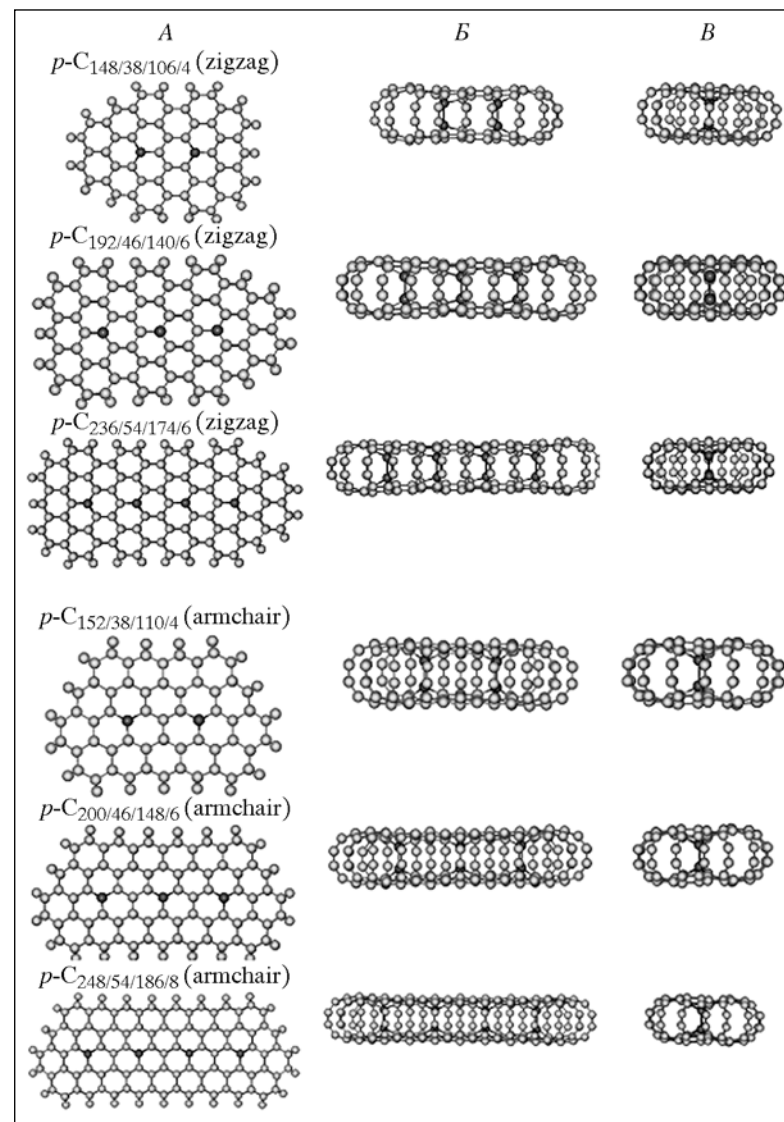


Рис. 4.36. Структура  $s$ -,  $p$ -нанобатонов с  $zigzag$ - и  $armchair$ -хиральностью; вид вдоль осей  $z$  (A),  $x$  (B) и  $y$  (B)

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко В.М., Никулин Ю.Н., Сладков А.М. // Природа, 1984. № 7. С. 22.
2. Diederich F., Rubin Y. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1992. V. 31. P. 1101.
3. Diederich F. // Nature, 1994. V. 369. P. 199.
4. Мавринский В.В., Беленков Е.А. // Тез. докл. XXXI Междунар. зимней школы физиков-теоретиков. Екатеринбург; Челябинск, 2006. С. 82.

5. Беленков Е.А., Мавринский В.В., 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., Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 2002. V. 193. P. 603.
41. Chernozatonskii L.A. // *Chem. Phys. Lett.*, 1998. V. 297. P. 257.
42. Chernozatonskii L., Richter E., Menon M. // *Phys. Rev. B*, 2002. V. 65. P. 241404.
43. Гальперн Е.Г., Сабиров А.Р., Станкевич И.В. и др. // *ФТТ*, 2002. Т. 44. С. 599.
44. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H. et al. // *Nature Nanotechnology*, 2007. V. 2. P. 156.
45. Lu X., Chen Z. // *Chem. Rev.*, 2005. V. 105. P. 3643.
46. Dragoe N., Nakahara K., Shimotani H. et al. // *Fullerene Sci. Technol.*, 2000. V. 8. P. 545.
47. Сабиров А.Р., Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А. // *Письма в ЖЭТФ*, 2004. Т. 79. С. 153.
48. Ren T., Sun B., Chen Z.L. et al. // *J. Chem. Phys. B*, 2007. V. 111. P. 6344.
49. Chen C.C., Chen C.F., Lee I.H., Lin C.L. // *Diamond Related Mater.*, 2005. V. 14. P. 1897.
50. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // *Mendeleev Commun.*, 2007. V. 17. P. 199.
51. Du J.M., Liu Z.M., Li Z.H. et al. // *Mater. Lett.*, 2005. V. 59. P. 456.
52. Fitzer E., Schaefer W., Yamada S. // *Carbon*, 1969. V. 7. P. 643.
53. Jenkins G.M., Kawamura K. *Polymeric carbon – carbon fibre, glass and char*. L.: Cambridge University Press, 1976.
54. Dubgen R. *Glassy carbon – a material for use in analytical chemistry*. Meitingen: Sigri, 1985.
55. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes* / Ed. H.O. Pierson. New Jersey: Noyes Publ., 1993.
56. Шумилова Т.Г. *Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода*. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
57. *Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии* / Под ред. М.М. Филипова, А.И. Голубева и др. Петрозаводск, 1994.
58. Oberlin A. // *Chemistry and physics of carbon*. N. Y.: Marcel Dekker, 1989.
59. Shiraishi M. *Graphitization of carbons*. Ch. 3 // *Kaitei tansozairyō minyūmon*. 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. С. 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 .....

1.4.5. Наноалмазные кристаллиты и волокна .....

1.4.6. Наноаллотропы углерода со смешанными электронными конфигурациями .....

Список литературы .....

**Глава 2. Наноалмазы** .....

2.1. Даймондоиды .....

2.2. Алмазоподобные нанокристаллиты .....

2.2.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазных кристаллитов .....

2.2.1.1. Размер частиц .....

2.2.1.2. Морфология частиц .....

2.2.1.3. Пассивация поверхности частиц .....

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

2.2.3. Электронная структура алмазоподобных нанокристаллитов .....

2.3. Наноалмазы  $C_{29}$  .....

2.4. Икосаэдрические наноалмазы .....

2.5. Алмазоподобные нановолокна .....

2.5.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазоподобных волокон .....

2.5.2. Пассивация поверхности волокон .....

2.5.3. Термическая стабильность алмазоподобных волокон .....



2.5.4.	Механические свойства алмазоподобных волокон . . . . .
2.5.5.	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. Чащиной**  
Дизайн

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

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

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