

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

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

НАНОАЛМАЗЫ И РОДСТВЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Компьютерное материаловедение

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2008

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

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

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

Ответственный редактор

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

Рецензент

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

Б $\frac{-40}{8П6(03)1998}$ ПВ-2008

© Институт химии твердого тела УрО РАН, 2008 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

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

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

1.2. О КЛАССИФИКАЦИИ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

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

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

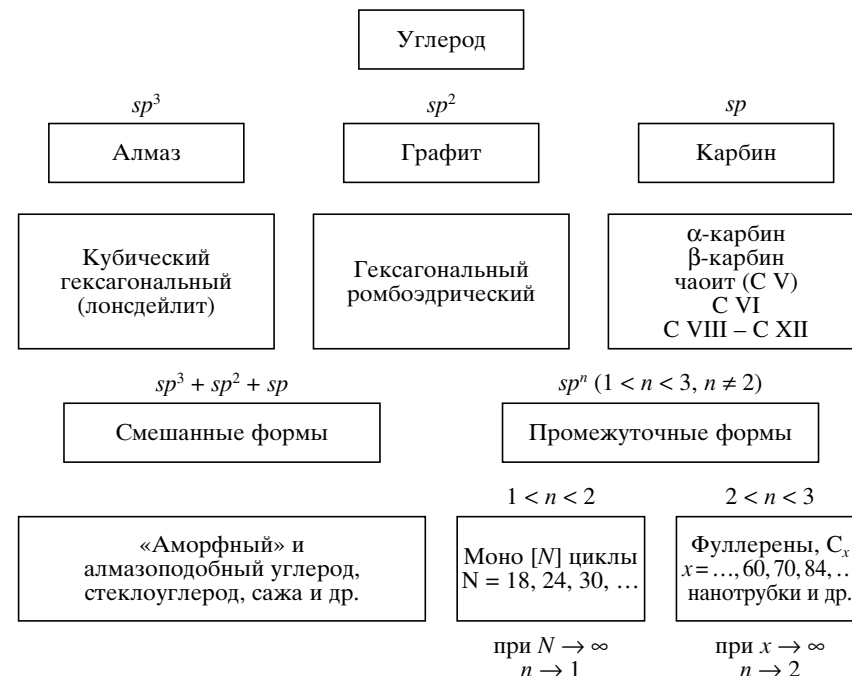


Рис. 1.1. Схема классификации углеродных материалов в зависимости от степени гибридизации составляющих их атомов [25]

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

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

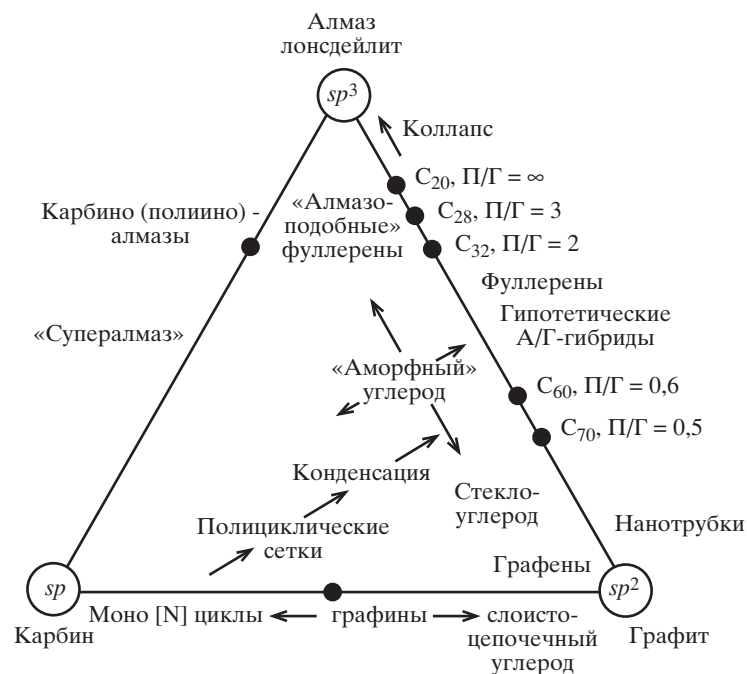


Рис. 1.2. Конфигурационная диаграмма аллотропных форм углерода по схеме их классификации [25]

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

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



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

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

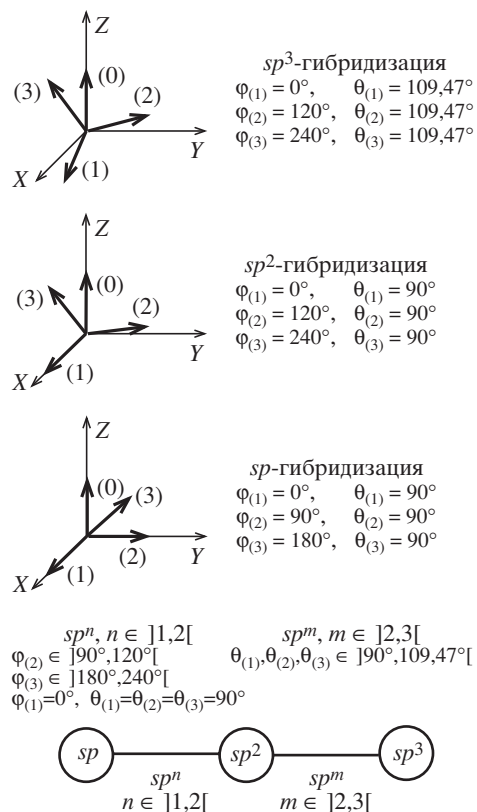


Рис. 1.4. Схема классификации гибридных состояний углеродных атомов в различных соединениях [26]

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

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

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

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

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

1.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА

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

1.3.1. Алмаз и другие углеродные sp^3 -аллотропы

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

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

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

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

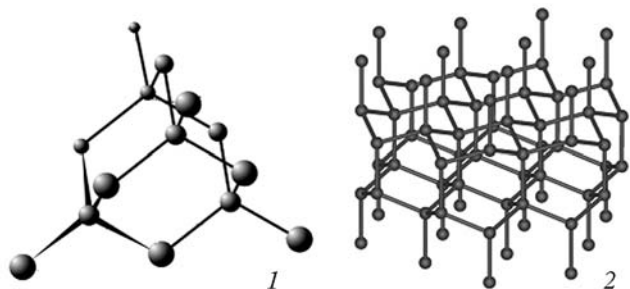


Рис. 1.5. Фрагменты кристаллических структур алмаза (1) и лонсдейлита (2)

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

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

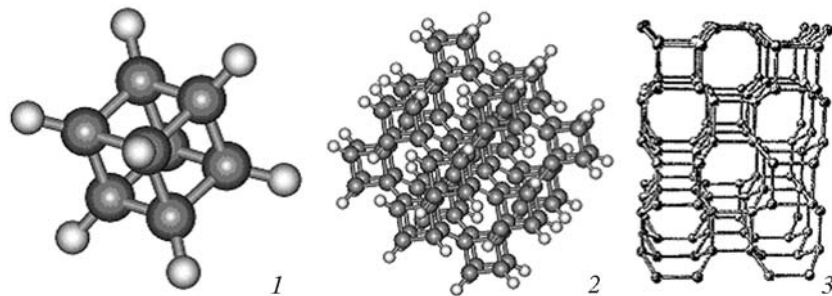


Рис. 1.6. Молекула кубана C_8H_8 [30], кластер $C_{120}H_{56}$ со структурой углеродного каркаса суперкубана [30] и фрагмент решетки ректангулана [32]

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

1.3.2. Графиты

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

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

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

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

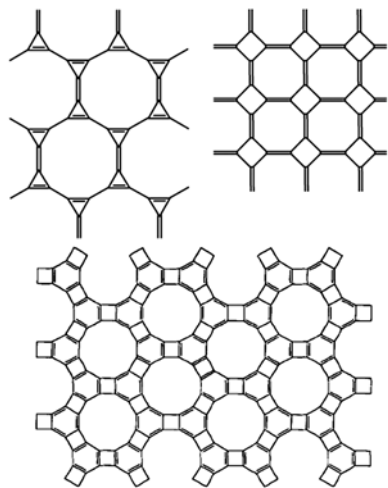


Рис. 1.7. 2D-углеродные сети из sp^2 -гибридизированных атомов [34, 35]

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

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

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

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

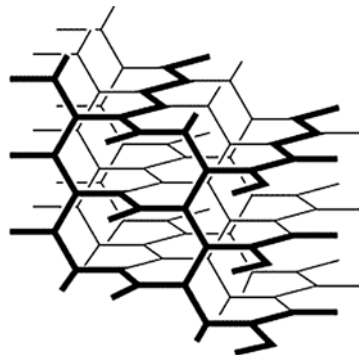


Рис. 1.8. 3D-углеродная структура из sp^2 -гибридизированных атомов («металлический углерод») [40]

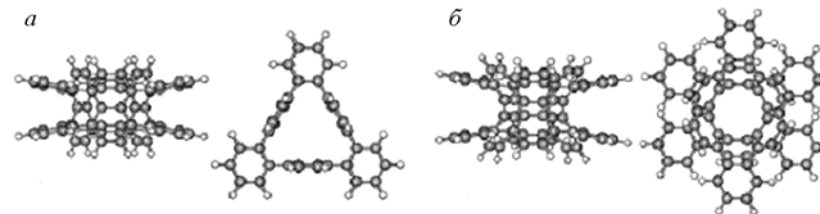


Рис. 1.9. Структура кластеров $\alpha_{1,1}$ (а) и $\alpha_{1,2}$ (б) фаз 3D-графита [30]

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

1.3.3. Карбин и карбиноиды

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

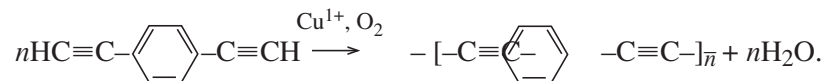
Первая попытка синтезировать одномерный полимер углерода была сделана Байером (Bayer) в конце 1885 г. Однако полученные им соединения оказались неустойчивыми. Поэтому Байер постулировал невозможность получения цепочкоподобного полимера углерода [42, 43]. Эти результаты на длительное время снизили интерес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

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

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

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

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



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

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

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

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

Возможно существование политипов карбина, различающихся относительным расположением друг относительно друга

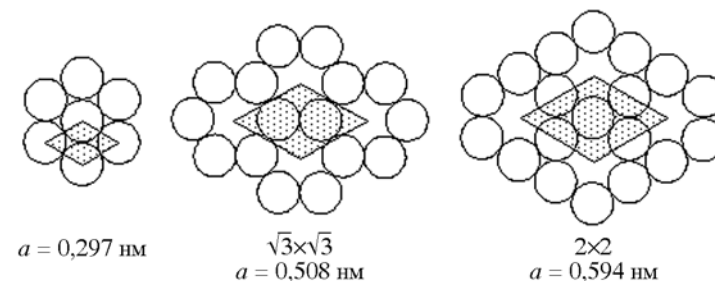


Рис. 1.10. Возможные способы двухмерной упаковки углеродных цепочек в карбине, вандерваальсовый диаметр углеродной цепочки 0.3 нм [47]

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

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

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

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

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

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

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

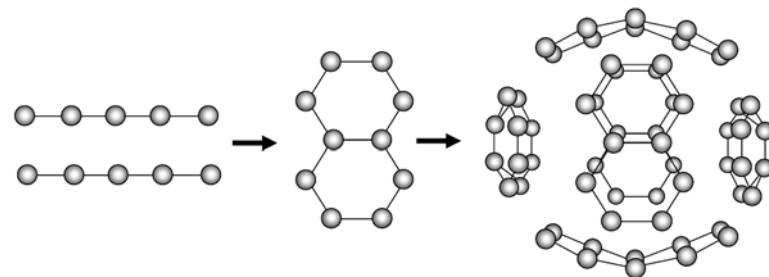


Рис. 1.11. Возможный механизм формирования фуллеренов из фрагментов карбиновых цепей [23]

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

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

1.4. НАНОАЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА

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

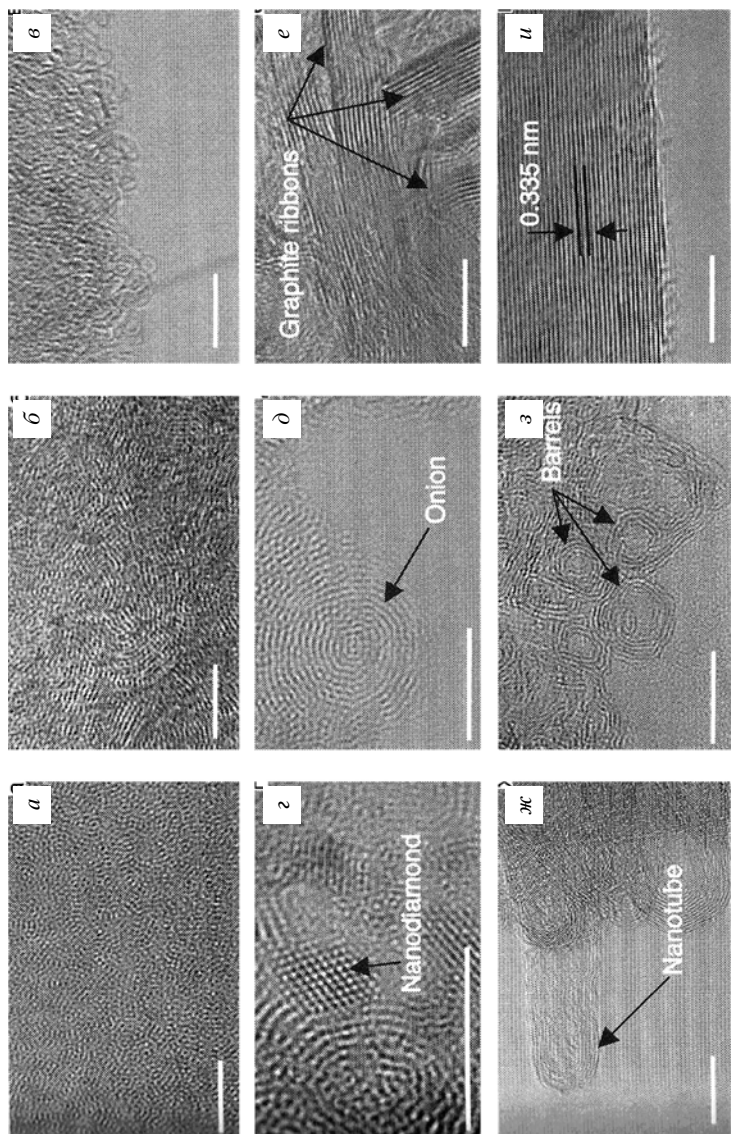


Рис. 1.12. Наноструктуры углерода:
 а – аморфный углерод, состоящий из случайно расположенных микрофрагментов графита; б – турбоэстратный углерод, состоящий из случайно расположенных микрофрагментов графенов; в – фуллереноподобный углерод, состоящий из фуллеренов; г – наноалмаз, состоящий из случайно расположенных нанокристаллов алмаза; д – оннион – многооболочечная структура, состоящая из вложенных друг в друга полиэдральных кластеров; е – графитовые ленты; ж – нанотрубка; з – баррели – несовершенные цилиндрические нанотрубки и бочкообразные наночастицы; и – упорядоченный графит [79]

Таблица 1.1. Характеристические размеры основных наноаллотропов углерода

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

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

1.4.1. Фуллерены

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

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

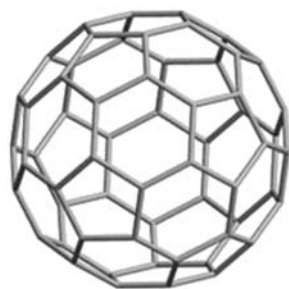


Рис. 1.13. Атомная модель фуллерена C_{60}

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

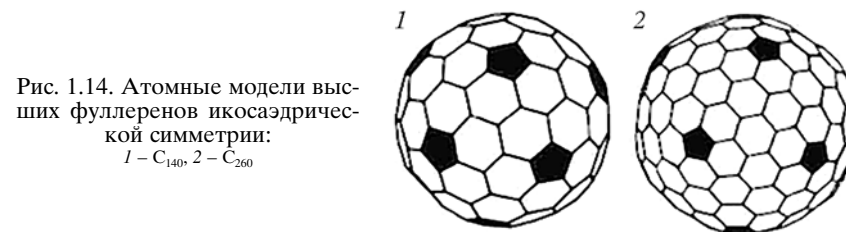


Рис. 1.14. Атомные модели высших фуллеренов икосаэдрической симметрии:
1 – C_{140} , 2 – C_{260}

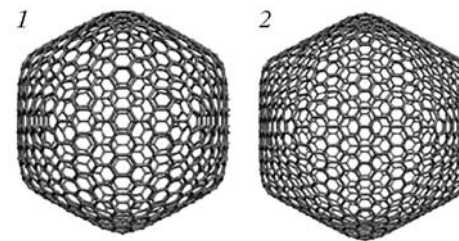


Рис. 1.15. Атомные модели высших (т. н. «гигантских») фуллеренов икосаэдрической симметрии с полигональной «огранкой»:
1 – C_{960} , 2 – C_{1500}

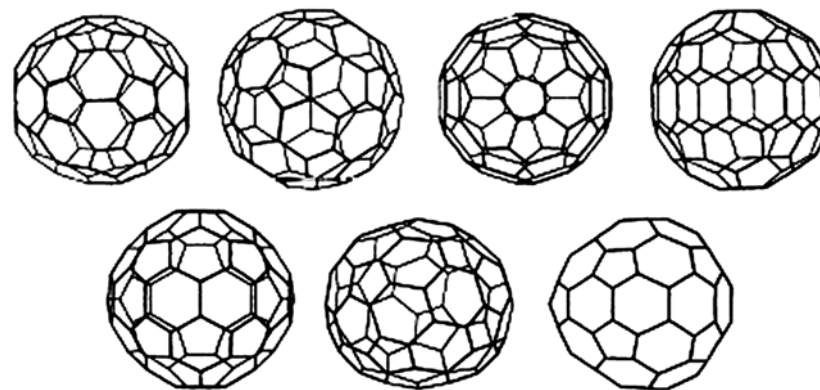


Рис. 1.16. Атомные модели семи изомеров фуллерена C_{80}

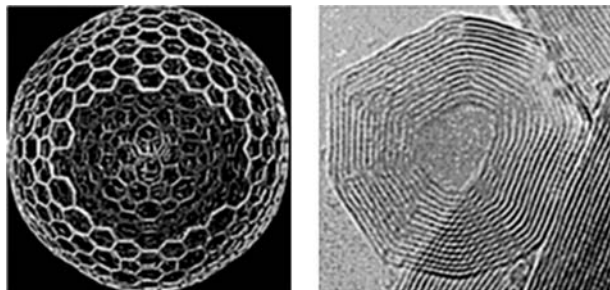


Рис. 1.17. Атомная модель и микрофотография многооболочечного фуллерена (ониона)

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

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

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

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

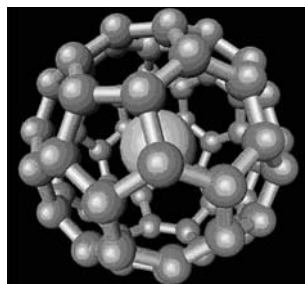


Рис. 1.18. Атомная модель эндофуллерена: атом-«гость» внутри оболочки фуллерена C_{60}

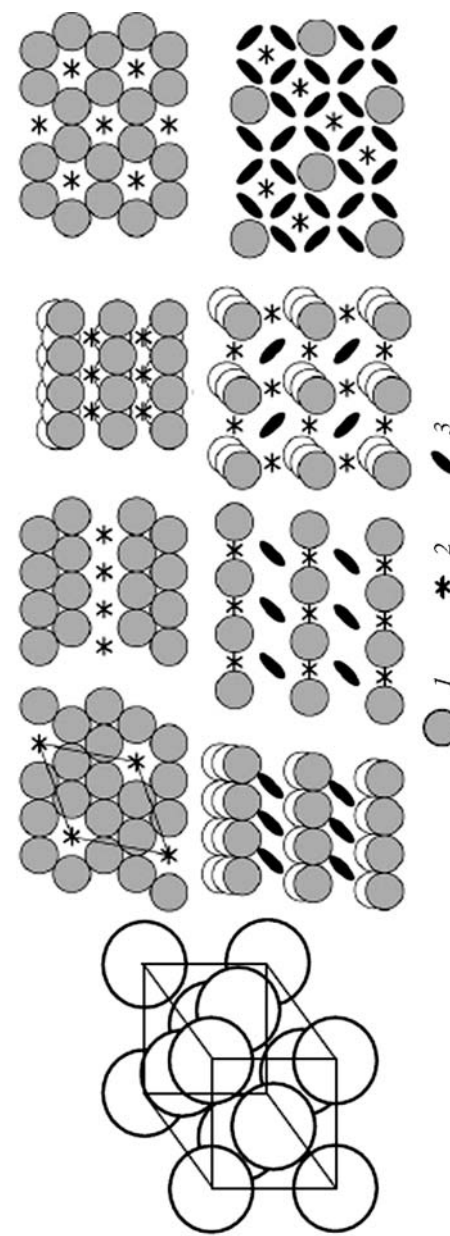


Рис. 1.19. Фрагмент кристаллической структуры кубического фуллерита C_{60} (слева) и мотивы упаковок в молекулярных кристаллах производных C_{60} (справа):
1 – фуллерен C_{60} , 2 – молекула растворителя, 3 – молекула-«гость» [74]

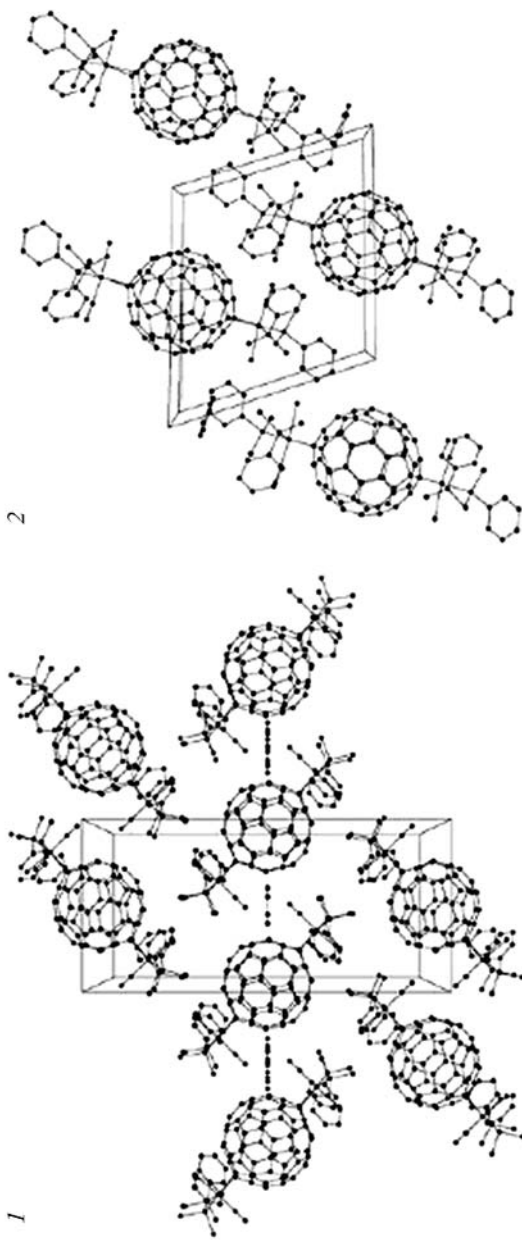


Рис. 1.20. Фрагмент кристаллической упаковки в кристаллах:
1 – $C_{60}[Ir(CO)Cl(PRhMe_2)_3]C_6H_6$, 2 – $C_{60}[Ir(CO)Cl(PRhMe_2)_3]2C_6H_6$ [74]

1.4.2. Нанотрубки

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

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

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

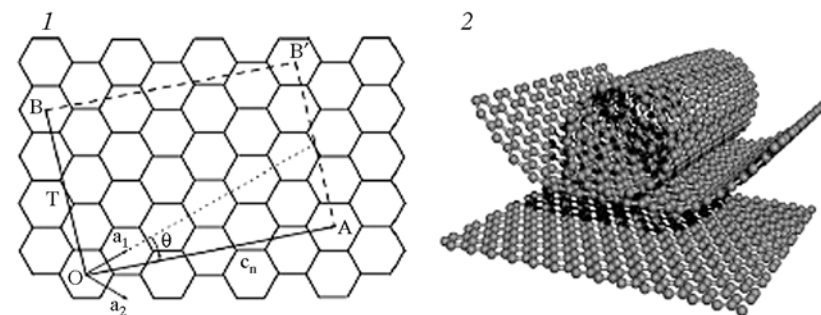


Рис. 1.21. Фрагмент графеновой сетки (1) (базисные a_1 , a_2 и хиральный c_h векторы, свертка осуществляется соединением точек О–А и В–В') схематическое изображение процедуры «свертки» сетки в бесшовный цилиндр (углеродную нанотрубку) (2)

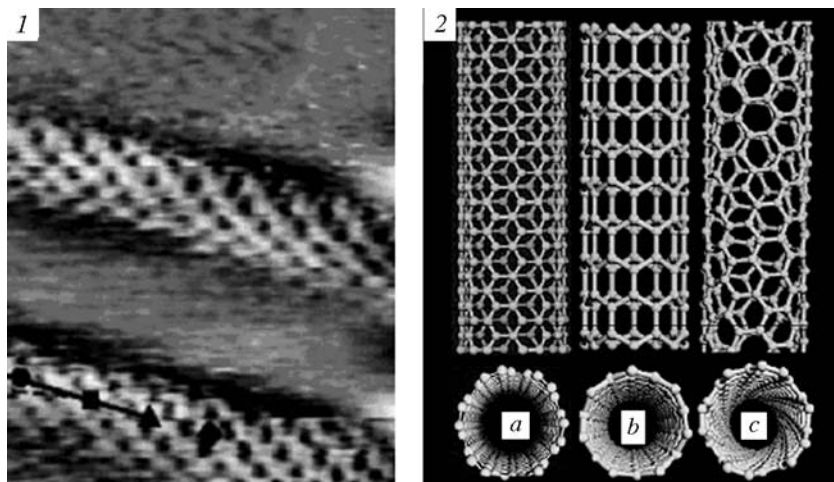


Рис. 1.22. СТМ изображение атомной структуры углеродных нанотрубок (1) и атомные модели основных конфигураций трубок (2):
a – armchair, b – zigzag, c – хиральная НТ

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

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

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

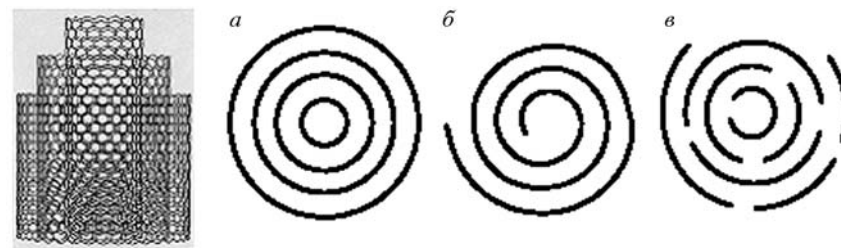


Рис 1.23. Атомная модель многослойной нанотрубки и характерные сечения многослойных нанотрубок:
a – русская матрешка, б – свиток, в – папье-маше

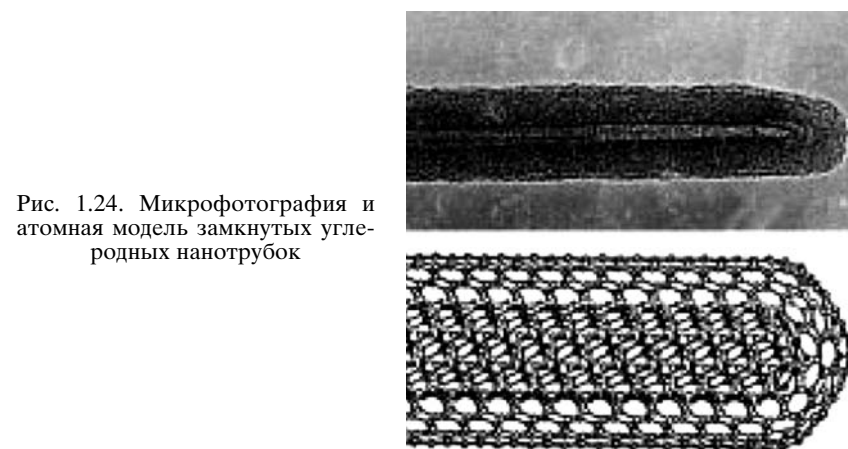


Рис. 1.24. Микрофотография и атомная модель замкнутых углеродных нанотрубок

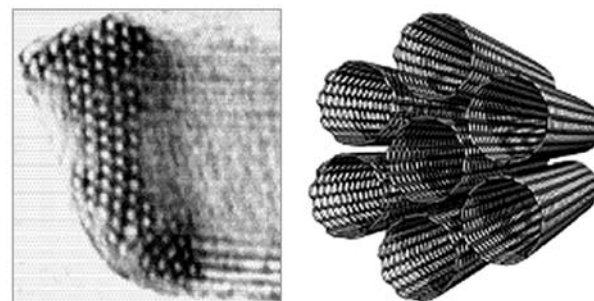


Рис. 1.25. Микрофотография и атомная модель пучка нанотрубок

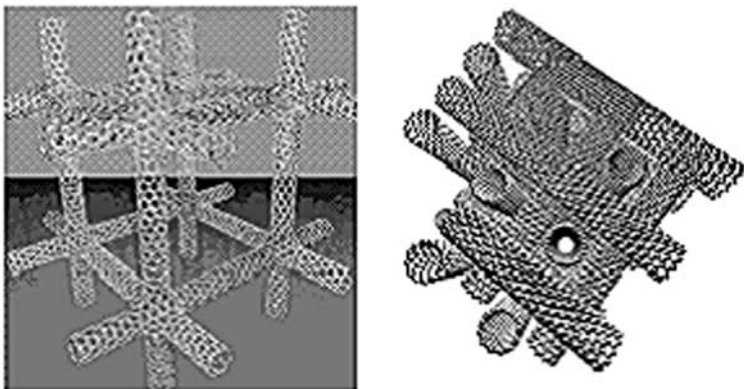


Рис. 1.26. Атомные модели решеток из трубок

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

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

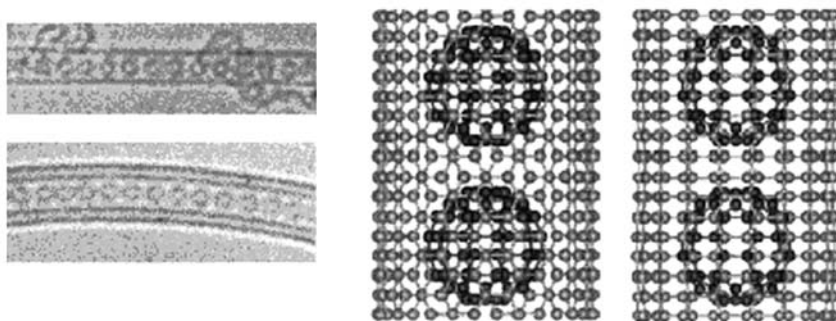


Рис. 1.27. микрофотографии пиподов: фуллерены C_{60} внутри одно- и двухслойных нанотрубок (слева) и модели атомного строения пиподов $C_{60}@(10,10)C-NT$ и $C_{60}@(9,9)C-NT$ (справа)

1.4.3. Графен

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

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

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

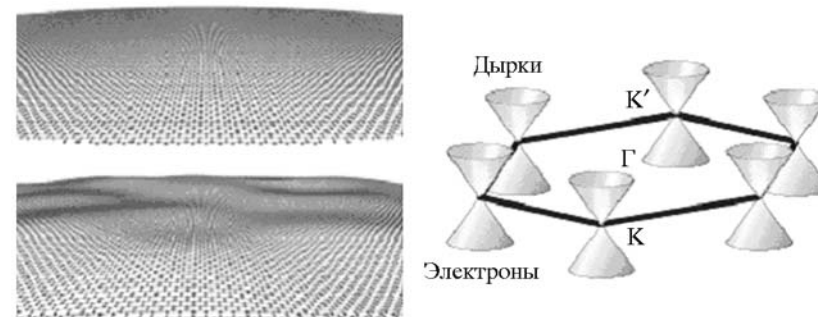


Рис. 1.28. Атомные модели «идеального» и «вспученного» графенов (слева) и топология электронных (π) и дырочных (π^*) зон графена (справа)

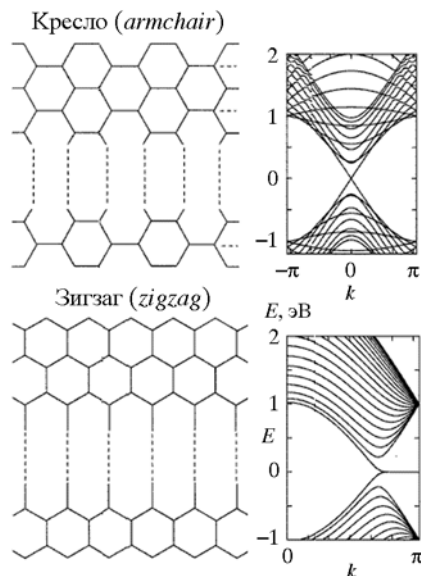


Рис. 1.29. Энергетические зоны графена при его «разрыве» по типам *armchair* и *zigzag* [102]

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

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

1.4.4. Другие sp^2 -наноаллотропы углерода

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

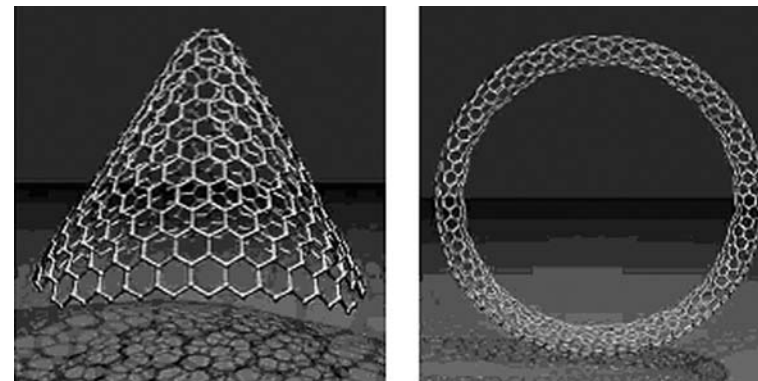


Рис. 1.30. Атомные модели углеродных конуса и тора [104]

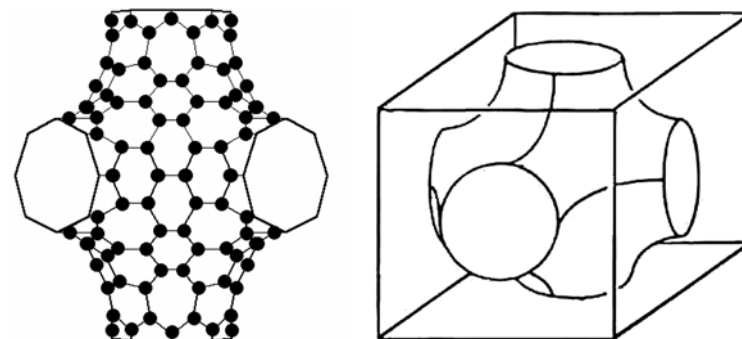


Рис. 1.31. Шварцон – фуллерен отрицательной кривизны и элементарная ячейка кубического шварцита – кристалла из шварценов

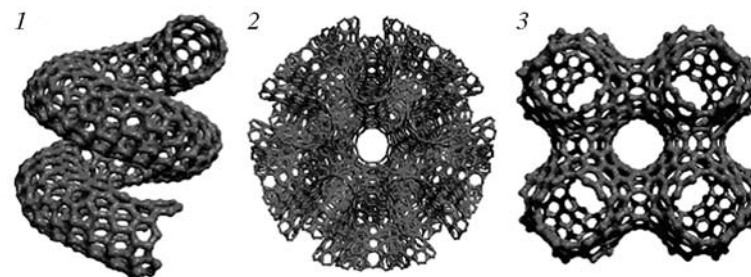


Рис. 1.32. Атомные модели: 1 – т. н. геликоидального графита (структура включает пентагоны C_5 , гексагоны C_6 и гептагоны C_7); 2 – квазипериодическая графитоподобная структура симметрии I_h с ориентацией по осям пятого порядка; 3 – периодическая графитовая структура, образованная при участии гексагонов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

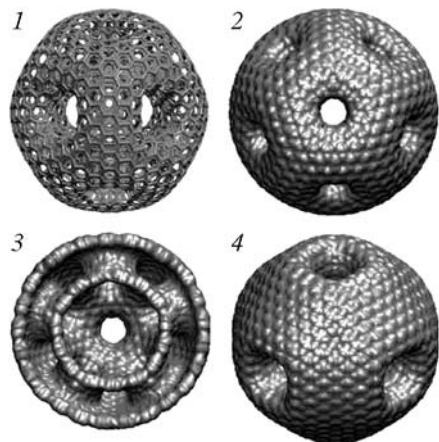


Рис. 1.33. Модели «фуллереновых цеолитов», содержащих гексагоны C_6 и гептагоны C_7 [104]

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

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

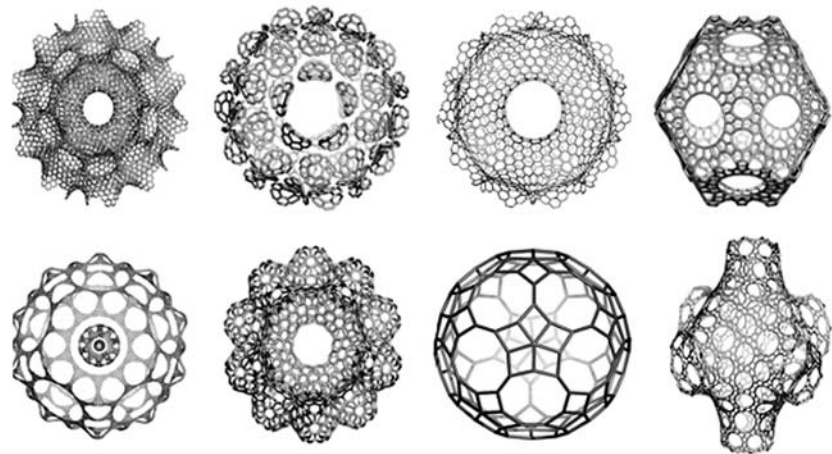


Рис. 1.34. Структурные формы возможных наноаллотропов углерода [105]

1.4.5. Наноалмазные кристаллиты и волокна

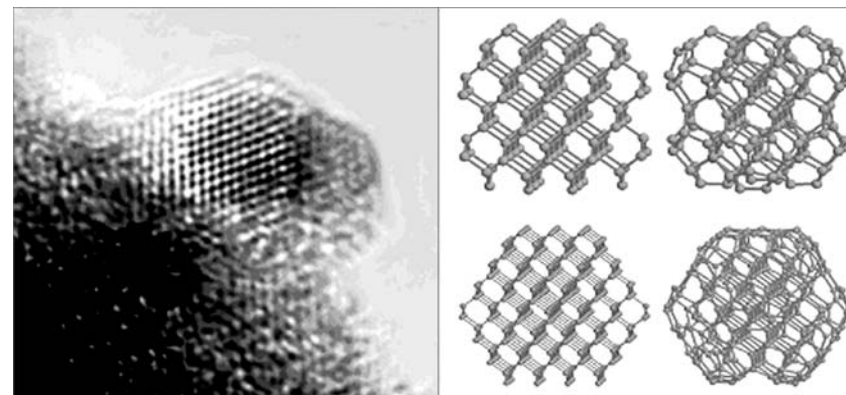


Рис. 1.35. Микрофотография и атомные модели алмазоподобных нанокристаллитов

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

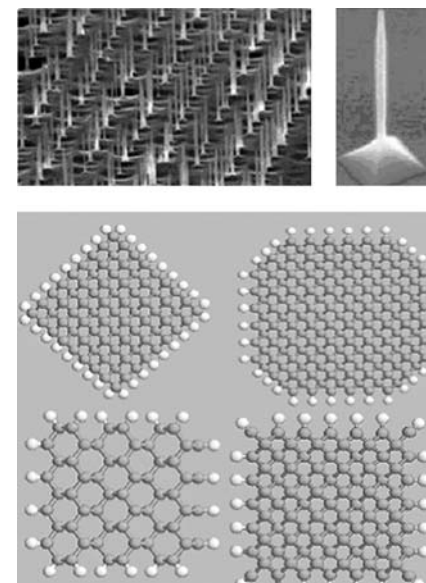


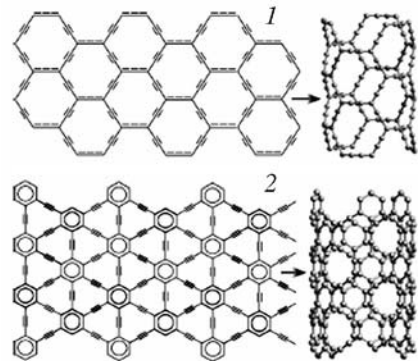
Рис. 1.36. Микрофотографии упорядоченного ансамбля алмазоподобных нановолокон и атомные модели поперечных сечений волокон различной морфологии

1.4.6. Наноаллотропы углерода со смешанными электронными конфигурациями

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

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

Предполагают [107], что графины будут термически стабильными, а их механические свойства – близкими таковым для графита. На основе квантово-химических расчетов [107]



установлено, что β -графин является полупроводником с величиной запрещенной щели около 1.2 эВ. Полупроводниками служат [108] и квазиодномерные системы – плоские ленты, вырезанные из графеновой сетки

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

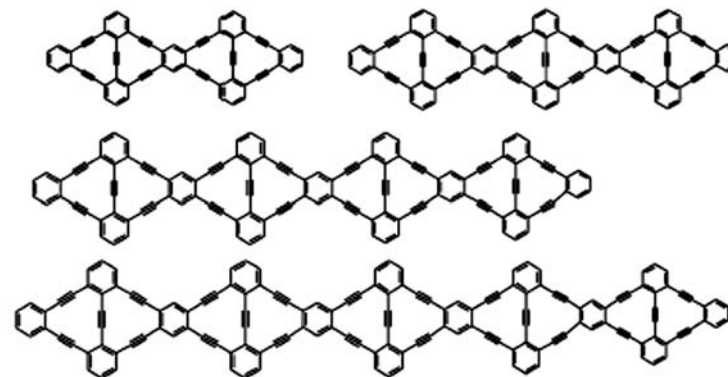


Рис. 1.38. Структуры графиноподобных атомных лент [108]

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

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

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

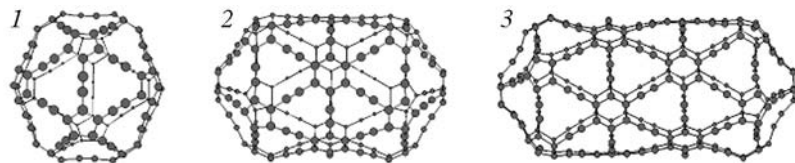


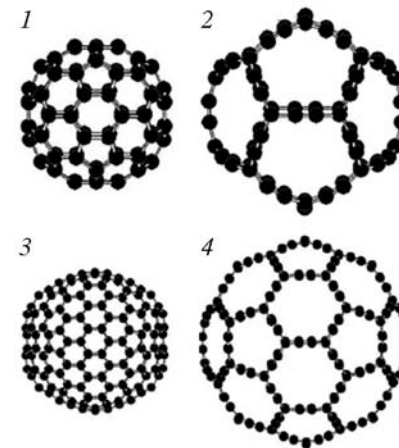
Рис. 1.39. Изображение геометрически оптимизированной структуры графенофуллерена $g\text{-C}_{120}$ (1), а также графенофуллеренов $g\text{-C}_{180}$ (2) и $g\text{-C}_{240}$ (3), получаемых добавлением к графенофуллерену $g\text{-C}_{120}$ 60 и 120 атомов соответственно [113, 115]

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

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

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

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



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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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