

СТРУКТУРА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

В. А. Грешняков, Е. А. Беленков*

Челябинский государственный университет
454001, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 10 сентября 2010 г.

Предложена схема классификации алмазоподобных фаз, содержащих углеродные атомы с одинаковой степенью гибридизации, близкой к sp^3 . Установлено, что всего таких фаз может быть двадцать, десять из них впервые описаны в данной работе. Молекулярно-механическими и полуэмпирическими квантово-механическими методами рассчитана геометрически оптимизированная структура кластеров алмазоподобных фаз, определены их структурные параметры и некоторые свойства — плотности, объемные модули и энергии сублимации. Установлено, что отличие свойств алмазоподобных фаз от свойств алмаза определяется отличием структуры этих фаз от алмазной структуры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные углеродные фазы — это фазы, состоящие из углеродных атомов, в которых каждый атом, как в алмазной структуре, образует четыре σ -связи с соседними атомами. Эти фазы можно разделить на две группы: в фазах первой группы все атомы имеют одинаковую степень гибридизации, близкую к sp^3 , и находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. У другой группы фаз состояния гибридизации атомов также близки к sp^3 , но кристаллографически не эквивалентные. Фазы первой группы являются основными, и их количество должно быть ограничено. Фазы второй группы можно получить как комбинацию структур фаз первой группы, и число таких комбинаций огромно и вряд ли может быть классифицировано. Поэтому в дальнейшем ограничимся рассмотрением алмазоподобных фаз только первой группы.

Первой из фаз, подобных алмазу, которая была обнаружена экспериментально, является гексагональный $2H$ -политип алмаза — лондейлит. Элементарная ячейка лондейлита относится к гексагональной сингонии с параметрами $a = 0.252$ нм, $c = 0.412$ нм и содержит четыре атома [1], плотность данной фазы составляет 3.51 г/см³, что немного меньше плотности алмаза. Пространственная группа симметрии $R\bar{6}_3/mmc$.

Второй из экспериментально синтезированных алмазоподобных фаз является полимеризованный

кубический фуллерит C_{24} . Впервые эта фаза была получена из обычного графита при низких температурах ($T = 77$ К и $T = 296$ К) и давлении $P > 15$ МПа [2]. Элементарная ячейка фазы относится к кубической сингонии с постоянной решетки $a = 0.5545$ нм и числом атомов 24, плотностью фазы $\rho = 2.80$ г/см³. Впервые интерпретация структуры этой фазы, как фазы, состоящей из структурных элементов C_{24} , была предложена в работе [3]. Теоретически рассчитанная ширина запрещенной зоны для этой фазы составила 1.6 эВ, объемный модуль — 196 ГПа [4]. В работах [3, 5] была высказана гипотеза о возможности существования других алмазоподобных фаз на основе кристаллообразующих фуллеренов C_{48} .

Ряд алмазоподобных фаз был предсказан в результате теоретического анализа, их структура и свойства были рассчитаны теоретически.

Первая из таких фаз — суперкубан — впервые была изучена в работе [6]. Структуру суперкубана можно представить в виде сшитых углеродных каркасов молекул кубана [7, 8] так, что кубические каркасы молекул оказываются соединенными между собой углерод-углеродными связями по направлениям диагоналей куба.

Четыре алмазоподобные фазы были теоретически исследованы в работе [9]. Модельно эти фазы получаются в результате поперечной сшивки жгутов однослойных углеродных нанотрубок одинаковой хиральности — (2,2), (3,3) и (6,0).

Одна из фаз, получающаяся при сшивке тру-

*E-mail: belenkov@csu.ru

бок (2,2), была названа ректангулановой [9]. Элементарная ячейка этой фазы тетрагональная с параметрами $a = 0.4283$ нм и $c = 0.2540$ нм, содержит восемь атомов углерода, пространственная группа симметрии $I4/mmm$. Плотность ректангулана оказалась равной 3.425 г/см³, что на 4.6% меньше плотности алмаза. Особый интерес представляют прочностные характеристики ректангулана — теоретически определенный объемный модуль упругости составил 403 ГПа, что всего лишь на 6.8% меньше значения для алмаза. В более поздних работах [10, 11] было установлено, что ректангулановая фаза должна быть полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.3–2.59 эВ. Объемно-центрированная тетрагональная углеродная фаза, теоретически изученная в работах [12, 13] и названная $bct C_4$, является ректангулановой фазой, описанной ранее в работе [9]. В работах [12, 13] было установлено, что ректангулан может быть синтезирован из графита при низкой температуре и давлении больше чем 18.6 ГПа. В работе [14] была совершена попытка экспериментального синтеза ректангулана: при высоком (18 ГПа) давлении и комнатной температуре удалось синтезировать прозрачную смешанную лонсдейлито-ректангулановую фазу (квази-лонсдейлит), которая преобразуется в графит при нормальных условиях. Измеренный объемный модуль квази-лонсдейлита составил 425 ГПа.

Еще одна фаза, имеющая в своей структуре блоки, представляющие собой углеродные нанотрубки (2,2), отличается от ректангулана тем, что эти нанотрубки сшиты между собой лестничным образом. Тетрагональная элементарная ячейка этой фазы имеет параметры $a = 0.6409$ нм и $c = 0.2549$ нм и содержит 16 атомов углерода, плотность фазы 3.048 г/см³, пространственная группа симметрии $I4/mmm$ [9]. Рассчитанный объемный модуль данной фазы составил 352 ГПа. В работе [11] было установлено, что фаза из полимеризованных нанотрубок (2,2) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.70 эВ.

Элементарная ячейка фазы, получающейся в результате сшивки жгута нанотрубок (3,3), относится к гексагональной сингонии с параметрами $a = 0.5966$ нм и $c = 0.2602$ нм, причем в ней содержится 12 углеродных атомов, расчетная плотность фазы 2.984 г/см³ [9]. Пространственная группа симметрии $P6_3/mmc$. Модуль объемной упругости составил 332 ГПа.

В отличие от предыдущих трех фаз структура следующей фазы может быть получена модельно на основе поперечной сшивки различных жгутов оди-

наковых зигзагообразных углеродных нанотрубок: (2,0), (3,0) или (6,0). Гексагональная элементарная ячейка этой фазы с параметрами $a = 0.6722$ нм и $c = 0.4213$ нм содержит 24 атома, рассчитанная плотность 2.904 г/см³ [9]. Пространственная группа симметрии $P6/mcc$. Теоретически вычисленный объемный модуль фазы 326 ГПа.

Полициклопропановая алмазоподобная углеродная фаза, предложенная в работе [10], может быть модельно сформирована в результате сшивки углеродных каркасов циклопропановых колец. Элементарная ячейка фазы гексагональная, содержит 6 углеродных атомов. Длины векторов элементарных трансляций $a = 0.440$ нм и $c = 0.251$ нм, расчетная плотность фазы составила 2.84 г/см³. Пространственная группа симметрии фазы из полимеризованных циклопропановых колец $P6_3/mmc$. Результаты расчетов показали, что данная фаза представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 2.3 эВ.

Алмазоподобная фаза из полимеризованных углеродных нанотрубок (4,0) была теоретически исследована в работе [11]. Структура фазы представляет собой ковалентно связанные нанотрубки (4,0). Элементарная ячейка фазы, содержащая 32 атома, относится к тетрагональной сингонии. Пространственная группа симметрии $I4/mcm$. Плотность фазы 3.23 г/см³. Расчеты показали, что кристалл из полимеризованных нанотрубок (4,0) будет полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.18 эВ.

Еще ряд фаз (M -углерод, клатратные и тубулановые фазы), которые можно получить из графита, фуллереноподобных кластеров и нанотрубок, были экспериментально и теоретически изучены в работах [9, 12, 13, 15–20]. Эти фазы состоят из углеродных или кремниевых атомов, находящихся в состояниях, близких к гибридным sp^3 -состояниям. Однако в таких фазах атомы находятся не в эквивалентных кристаллографических состояниях, и поэтому они не рассматриваются в данной работе, которая посвящена анализу структуры алмазоподобных фаз, состоящих из атомов в эквивалентных кристаллографических состояниях.

Таким образом, к настоящему времени экспериментально синтезирован и теоретически исследован ряд алмазоподобных углеродных фаз, однако закономерности формирования таких фаз остаются недостаточно изученными, нет классификационной схемы таких фаз, и остается неясным, сколько таких фаз может быть и какова их структура. В данной работе сделана попытка найти ответы на эти вопросы.

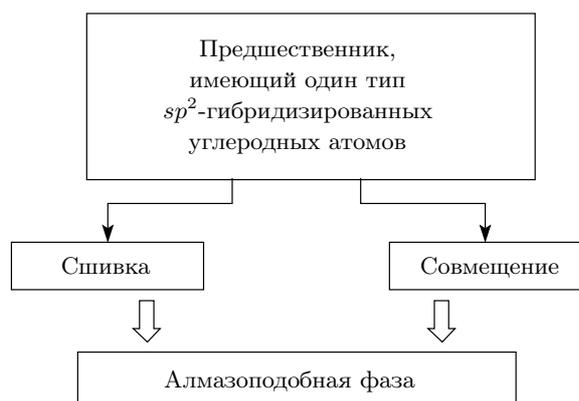


Рис. 1. Схема модельного получения углеродных алмазоподобных фаз

2. МЕТОДИКА МОДЕЛЬНОГО ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

Углеродные нанотрубки (УНТ) можно получить путем сворачивания графенового листа, но этот способ не реализуется экспериментально. Модельное рассмотрение получения УНТ путем сворачивания графеновых слоев позволяет их классифицировать. Аналогично можно предложить способ получения алмазоподобных фаз первой группы, который, по-видимому, не может быть реализован экспериментально, но позволит описать их структуры.

Модельный подход получения алмазоподобных фаз с одинаковой степенью гибридизации всех атомов был впервые предложен в работе [9] — фазы получались в результате сшивки жгутов однослойных УНТ одинаковой хиральности. Как показал анализ, проведенный в данной работе, эту методику необходимо использовать для генерации фаз не только из УНТ, но и из фуллеренов и графеновых слоев. Получать фазы можно не только путем сшивки структур, но и их совмещением — последний способ, очевидно, полностью модельный и никогда экспериментально не может быть реализован.

Схема модельного получения алмазоподобных фаз приведена на рис. 1. Представленная схема показывает, что структуру любой алмазоподобной фазы можно получить путем сшивки или совмещения sp^2 -гибридизированных атомов, из которых состоит структуры предшественников, причем все атомы в этих предшественниках должны находиться в эквивалентных кристаллографических состояниях.

В качестве структур предшественников можно использовать различные графитоподобные структуры, состоящие из sp^2 -гибридизированных ато-

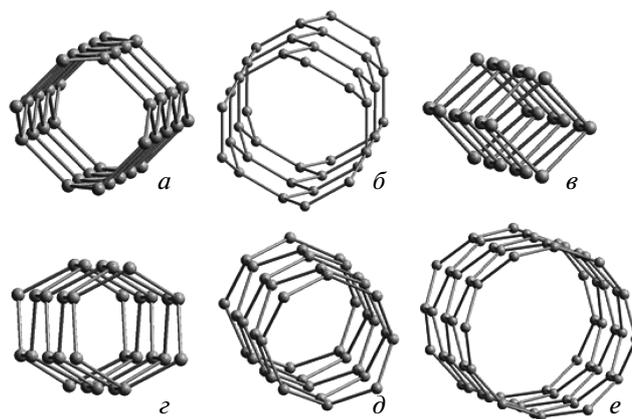


Рис. 2. Углеродные нанотрубки: *a* — (2, 2); *b* — (3, 3); *в* — (2, 0); *г* — (3, 0); *д* — (4, 0); *е* — (6, 0)

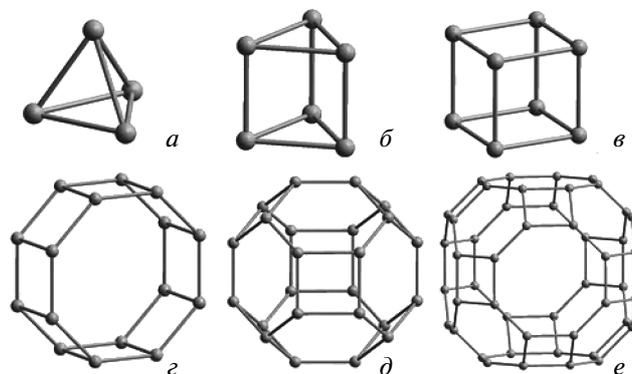


Рис. 3. Углеродные каркасы фуллереноподобных молекул: *a* — C_4 ; *b* — C_6 ; *в* — C_8 ; *г* — C_{16} ; *д* — C_{24} ; *е* — C_{48}

мов. Такими графитоподобными структурами могут быть каркасные углеродные наноструктуры — фуллерены (нуль-мерные) и однослойные нанотрубки (одномерные), а также слои из sp^2 -гибридизированных атомов (двумерные). В данной работе в качестве предшественников, являющихся исходными структурными элементами для получения алмазоподобных углеродных фаз, были рассмотрены следующие: 1) графеновый лист; 2) однослойные углеродные нанотрубки (рис. 2); 3) углеродные фуллереноподобные молекулы (рис. 3).

Кроме реально существующих графеновых слоев в качестве предшественников были рассмотрены три типа теоретически предсказанных ранее sp^2 -листов, состоящих из следующих правильных геометрических фигур: 1) 4- и 8-; 2) 3- и 12-; 3) 4-, 6- и 12-угольников [21]. Однако в результате модельно-

го анализа было установлено, что алмазоподобные фазы, получающиеся в результате их сшивки, могут быть также сгенерированы на основе таких предшественников, как УНТ и некоторые виды фуллереноподобных молекул. Поэтому в качестве двумерных предшественников алмазоподобных фаз рассматривались только графеновые слои.

Из однослойных УНТ в качестве предшественников алмазоподобных фаз были использованы шесть нанотрубок: (2,2), (3,3), (2,0), (3,0), (4,0) и (6,0) (рис. 2). Ограниченность ряда нанотрубок связана с тем, что: 1) при сшивке или совмещении УНТ с большими индексами часть углеродных атомов остается sp^2 -гибридизованными и получают гибридные sp^3 - sp^2 , а не алмазоподобные структуры; 2) при сшивке хиральных трубок с небольшими значениями индексов (например, (2,1), (3,1) и т. п.) получают алмазоподобные фазы, состоящие из sp^3 -атомов в разных состояниях гибридизации, которые в данной работе не рассматриваются.

Третьим из возможных sp^2 -предшественников алмазоподобных фаз может быть ряд каркасных углеродных наноструктур — фуллереноподобные молекулы C_4 , C_6 , C_8 , C_{16} , C_{24} и C_{48} (рис. 3). Малое количество фуллеренов в этом ряду связано с тем, что, как и в случае УНТ больших диаметров, сшивкой или совмещением фуллеренов, содержащих большее число атомов, можно получить только гибридные sp^3 - sp^2 -фазы. Вторым ограничивающим фактором, отсеивающим многие фуллереноподобные молекулы с числом атомов меньше 48, является требование нахождения атомов углерода в одинаковых состояниях; поэтому молекулы, для которых это требование не выполняется, в ряд не попадают. Третьим ограничением, сокращающим ряд молекул предшественников, является необходимость построения из молекул предшественников периодических кристаллических структур; периодические структуры можно построить из молекул, имеющих оси симметрии только порядков 2, 3, 4, 6 или 8. Среди перечисленных выше фуллереноподобных молекул предшественников отсутствует только одна, C_{12} , не отсеиваемая по перечисленным выше трем критериям. Эта молекула не вошла в ряд из-за того, что алмазоподобная фаза, получающаяся в ходе сшивки таких молекул, также может быть получена в результате сшивки каркасной молекулы C_{48} .

Первым механизмом генерации алмазоподобных фаз является сшивка sp^2 -гибридизованных наноструктур. В результате данной операции происходит образование углерод-углеродных связей между атомами структур предшественников. Наглядные при-

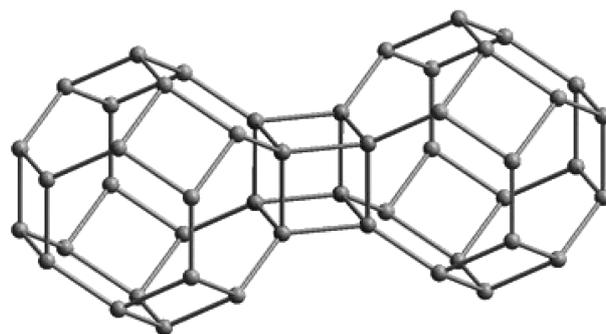


Рис. 4. Модельное получение структуры фуллерена-А4 путем сшивки квадратных граней фуллеренов C_{24}

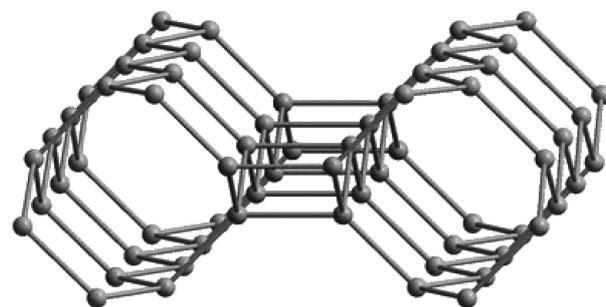


Рис. 5. Фрагмент структуры тубулана-А1, показывающий сшивку двух нанотрубок (2,2)

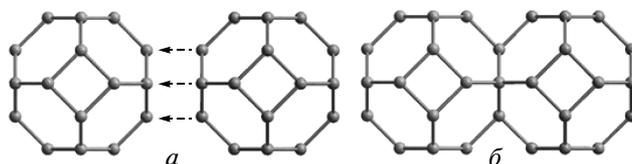


Рис. 6. Механизм получения структуры фуллерена-А6 на основе совмещения фуллеренов C_{24} : а — сближение фуллеренов квадратными гранями; б — непосредственно совмещение стенок фуллеренов

меры процесса получения структур алмазоподобных фаз путем сшивки фуллереноподобных молекул представлены на рис. 4, сшивки УНТ — на рис. 5. Механизм сшивки не только модельный, он реализуется экспериментально при полимеризации.

Второй механизм модельного получения алмазоподобных фаз заключается в совмещении атомов их sp^2 -предшественников; при этом происходит совмещение одинаковых граней наночастиц предшественников с дальнейшим удалением атомов у одной из совпавших граней и сшивкой оборванных свя-

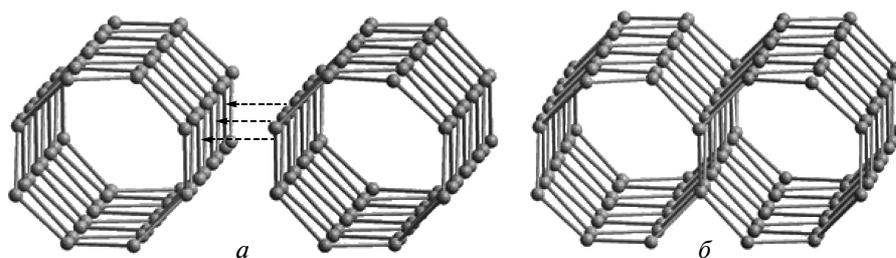


Рис. 7. Механизм получения структуры тубулана-А6, основанный на совмещении зигзагообразных УНТ (4, 0): *a* — сближение нанотрубок; *б* — совмещение стенок УНТ

зей. Примеры образования структур алмазоподобных фаз из фуллереновых предшественников приведены на рис. 6, из УНТ — на рис. 7.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ схемы получения алмазоподобных фаз показывает, что все алмазоподобные фазы можно разделить на три структурных семейства: 1) графаны — получаемые из графеновых листов; 2) тубуляны — на основе нанотрубок (тубуленов); 3) фуллераны — получаемые из фуллереноподобных молекул. Названия всех семейств алмазоподобных фаз получают из названий структур предшественников заменой суффикса «ен» на суффикс «ан», используемый для алканов, в которых каждый углеродный атом образует четыре σ -связи с соседними атомами.

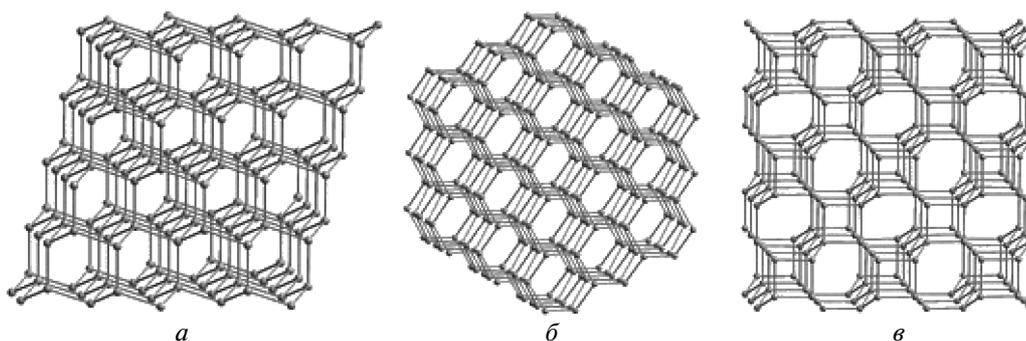
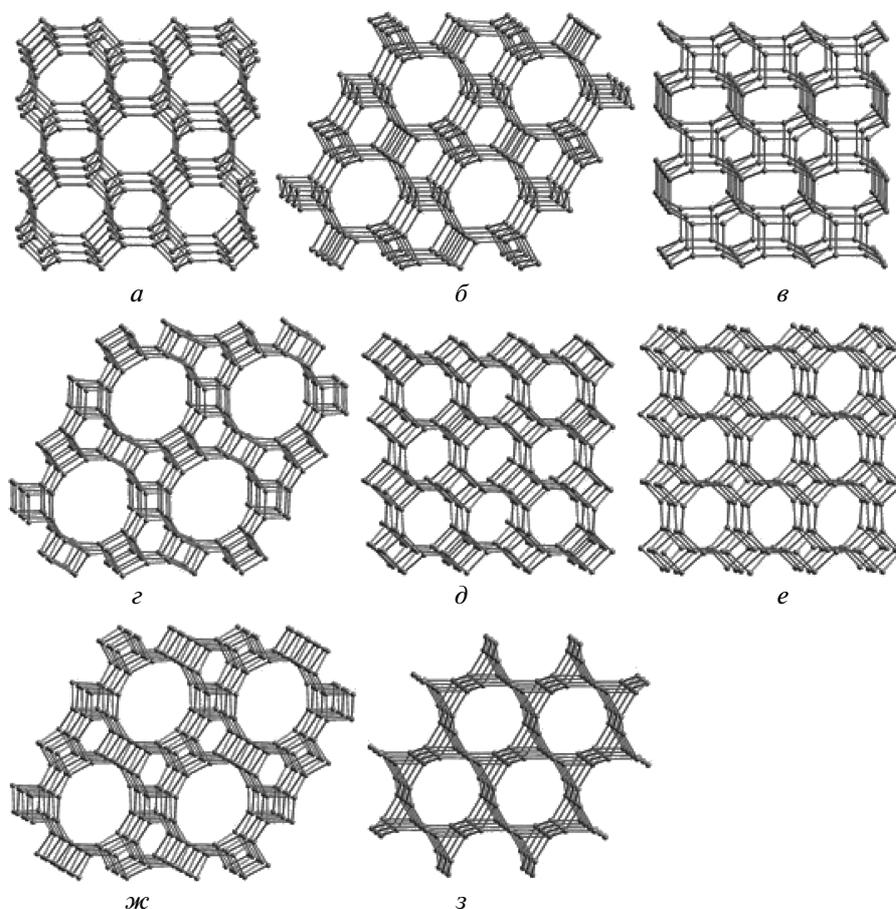
Кроме того, в названиях фаз были введены символы, обозначающие способ их получения из предшественников: «А» — сшивка, «В» — совмещение. Различным фазам одного семейства, полученным одинаковым способом, присваивались разные условные порядковые номера.

В результате теоретического анализа была установлена возможность существования двадцати алмазоподобных фаз (табл. 1), из которых 3 — графаны (рис. 8), 8 — тубуляны (рис. 9), 9 — фуллераны (рис. 10). Графановые фазы могут быть только типа графан-А, т. е. их можно получить только при сшивке графеновых слоев, фаз графан-В не существует. Из всех тубуляновых и фуллерановых фаз только две фазы, тубулан-В и фуллеран-В, получают путем совмещения, все остальные 15 фаз относятся к фазам А-разновидности, получаемым сшивкой. Минимальным структурным элементом предшественников алмазоподобных фаз является фуллереноподобная молекула C_4 (см. рис. 3а), максимальным — графеновый лист.

Обозначения алмазоподобных фаз по разработанной классификационной схеме следующим образом соответствуют названиям известных ранее фаз: графан-А1 — алмаз, графан-А2 — лонсдейлит; графан-А3 — ректангулан; фуллеран-А3 — суперкубан.

Сравнительный анализ структур всех алмазоподобных фаз, состоящих из sp^3 -гибридизированных атомов углерода, показал, что разница между ними заключается в различных состояниях атомов в различных фазах. Различие состояний определяется относительной ориентации углерод-углеродных σ -связей, образуемых каждым атомом. Структурное состояние атомов (взаимная ориентация образуемых ими связей) наиболее корректно описывается шестью углами β_{ij} ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3, 4$, где i и j — номера связей) между каждой парой из четырех связей (рис. 11). Еще одной группой параметров, которые должны характеризовать структурное состояние атома, должны быть длины связей L_i ; по-видимому, эти величины являются функциями трех углов, прилежащих к каждой из связей.

Геометрическая оптимизация структур всех алмазоподобных фаз проводилась методом молекулярной механики ММ+ [22] и полуэмпирическим квантовомеханическим методом РМЗ (parametric method number 3) [23, 24]. Полуэмпирический метод РМЗ использует модификацию ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей) метода МО (молекулярных орбиталей). Для нахождения собственных функций (МО) и собственных значений (энергий МО) гамильтониана молекулы решалось уравнение Хартри–Фока–Рутаана в пренебрежении двухатомным дифференциальным перекрытием орбиталей (neglect of diatomic differential overlap, NDDO). В качестве критерия завершения геометрической оптимизации структуры при расчетах было принято значение изменения градиента энергии 0.002 ккал/Å·моль.

Рис. 8. Фрагменты структур графитов: *a* — А1; *b* — А2; *v* — А3Рис. 9. Фрагменты кристаллических структур тубуляновых фаз: *a* — А1; *b* — А2; *v* — А3; *г* — А4; *д* — А5; *e* — А6; *ж* — А7; *з* — В

Углы β_{ij} между связями были измерены для всех алмазоподобных фаз во фрагментах геометрически оптимизированных структур. Численные значения углов приведены в табл. 1. Сравнительный анализ углов β_{ij} всех фаз показал, что их значения изменя-

ются в диапазоне от 60.00 до 144.74° . Во всех алмазоподобных фазах, кроме алмаза, углы между связями меньше или больше 109.47° . Установлено, что число углов β_{ij} , меньших 109.47° , может варьироваться в различных фазах от одного до трех, а число

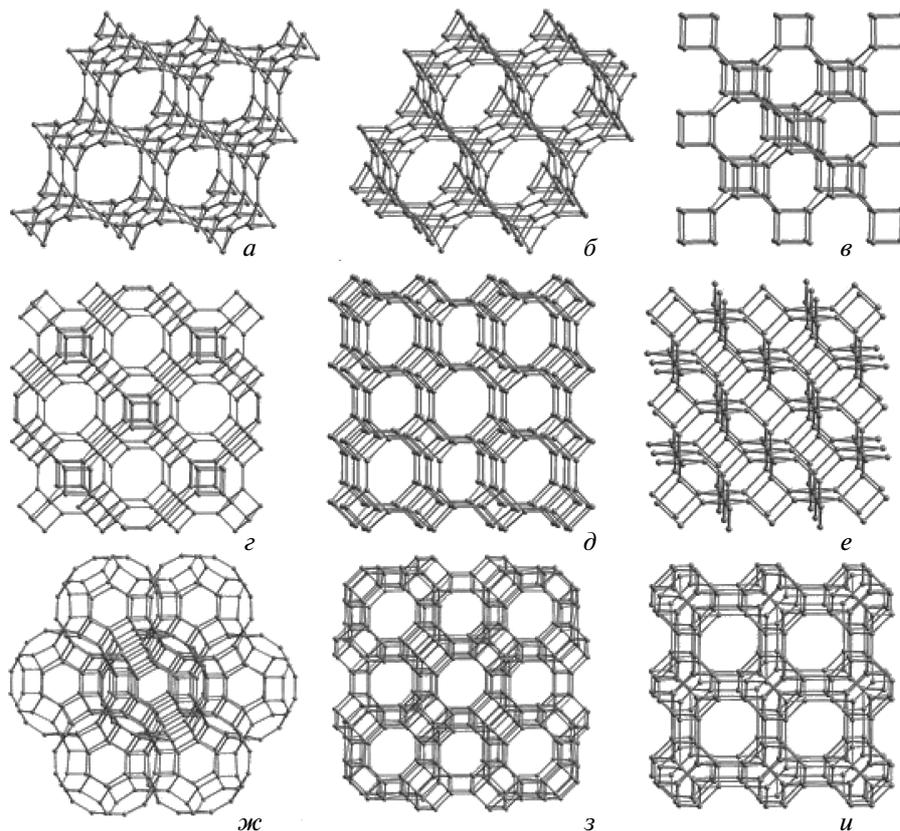


Рис. 10. Фрагменты структур фуллеренов: *a* — А1; *б* — А2; *в* — А3; *г* — А4; *д* — А5; *е* — А6; *жс* — А7; *з* — А8; *и* — В

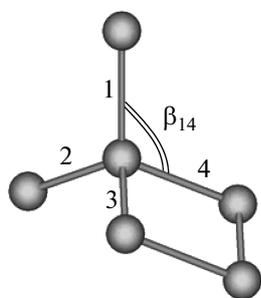


Рис. 11. Пример нумерации связей и определения угла β_{14} (графан-А3)

углов β_{ij} , больших 109.47° , — от трех до пяти. Углы β_{ij} определялись по структурам, геометрически оптимизированным разными методами, поэтому численные значения углов не всегда оказывались тождественными — наибольшее расхождение значений β_{ij} , рассчитанных методами ММ+ и РМЗ, составило 4.5° для фуллерена-А2.

Рассчитанные в алмазоподобных фазах длины связей (табл. 1) находятся в пределах от 1.408 до 1.611 Å для ММ+ и от 1.406 до 1.662 Å для РМЗ. Только в алмазе и фуллерене-А6 все четыре σ -связи одинаковые; два вида связей наблюдаются в шести фазах; три различных связи имеются в семи фазах, и, наконец, пять фаз характеризуются четырьмя видами σ -связей. Длины связей, рассчитанные методами ММ+ и РМЗ, достаточно сильно различаются — минимальная разница длин σ -связей составила 0.002 Å для тубулана-А5, максимальная — 0.074 Å для фуллерена-А2.

Еще одна структурная характеристика (R) алмазоподобных фаз в символической форме описывает структуру колец, состоящих из минимального числа ковалентных связей и включающих один атом. В алмазоподобных структурах число таких различных колец, проходящих через один атом, всегда шесть, так как в различных кольцах должно быть всегда две связи, прилежащих к выбранному атому, у каждого атома по четыре связи, и поэтому число различ-

Таблица 1. Структурные характеристики алмазоподобных фаз, рассчитанные методом молекулярной механики ММ+ (в скобках указаны значения, найденные квантовомеханическим методом РМЗ, в случае, если они отличаются от полученных методом ММ+)

Фаза	Предшественник	Углы между связями, град					
		β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}
Графан-А1	Графеновый лист	109.47					
Графан-А2	Графеновый лист	109.71(109.78)			109.23(109.16)		
Графан-А3	Графеновый лист	114.14 (111.41)	112.61(113.48)				90.00
Тубулан-А1	УНТ (2,2)	112.73(113.61)		135.00	113.74 (110.99)	90.00	
Тубулан-А2	УНТ (3,3)	117.33(118.07)		120.00	115.97 (114.18)	90.00	
Тубулан-А3	УНТ (2,0)	90.00	110.23(111.44)		131.56(131.16)		83.13 (82.32)
Тубулан-А4	УНТ (3,0)	117.75 (115.51)	101.13 (104.05)	140.03 (141.41)	116.06 (113.44)	90.00	
Тубулан-А5	УНТ (4,0)	117.20 (115.92)	111.19 (113.37)	128.97 (129.49)	116.29 (114.56)	90.00	
Тубулан-А6	УНТ (4,0)	111.71 (111.35)	118.77(119.72)		110.95(109.87)		82.66 (83.37)
Тубулан-А7	УНТ (6,0)	112.34 (111.63)	126.98 (128.54)	107.12 (108.48)	111.90 (110.67)	111.13 (109.28)	82.27 (83.31)
Тубулан-В	УНТ (3,3)	117.19 (115.20)	116.83(117.65)				60.00
Фуллеран-А1	C ₄	144.74			60.00		
Фуллеран-А2	C ₆	129.45(132.60)		132.80 (128.30)	60.00	90.00	
Фуллеран-А3	C ₈	125.26			90.00		
Фуллеран-А4	C ₈	135.00	120.00		90.00		
Фуллеран-А5	C ₁₆	128.30 (126.61)	90.00	135.00	118.79 (122.50)	90.00	
Фуллеран-А6	C ₂₄	90.00	120.00				90.00
Фуллеран-А7	C ₄₈	120.00	135.00	90.00		135.00	90.00
Фуллеран-А8	C ₄₈	120.00	135.00	91.10 (91.72)	90.00	88.90 (88.28)	125.26
Фуллеран-В	C ₄₈	90.00	135.00		120.00		60.00

ных комбинаций пар связей составляет шесть. На рис. 11 показан фрагмент структуры графана-А3, который содержит четырехчленное циклобутановое кольцо, полученное при замыкании трех и четырех

связей. В алмазоподобных фазах циклобутановые и циклогексановые кольца являются самыми распространенными среди других колец и содержатся в 16 фазах, за ними следуют циклооктановые — в 11

Таблица 1. Продолжение

Фаза	Предшественник	Длины С-С-связей, Å			
		L_1	L_2	L_3	L_4
Графан-А1	Графеновый лист	1.543(1.546)			
Графан-А2	Графеновый лист	1.538(1.522)	1.540(1.548)		
Графан-А3	Графеновый лист	1.548(1.522)		1.562(1.567)	
Тубулан-А1	УНТ (2,2)	1.508(1.492)	1.561(1.564)		1.539(1.572)
Тубулан-А2	УНТ (3,3)	1.524(1.486)	1.548(1.545)		1.570(1.606)
Тубулан-А3	УНТ (2,0)	1.576(1.586)	1.519(1.502)	1.551(1.562)	
Тубулан-А4	УНТ (3,0)	1.504(1.483)	1.558(1.566)	1.594(1.606)	1.542(1.554)
Тубулан-А5	УНТ (4,0)	1.506(1.485)	1.552(1.554)	1.554(1.561)	1.549(1.583)
Тубулан-А6	УНТ (4,0)	1.520(1.487)	1.551(1.541)	1.572(1.593)	
Тубулан-А7	УНТ (6,0)	1.523(1.489)	1.551(1.536)	1.552(1.555)	1.605(1.662)
Тубулан-В	УНТ (3,3)	1.495(1.498)		1.478(1.515)	
Фуллеран-А1	C_4	1.408(1.406)	1.442(1.494)		
Фуллеран-А2	C_6	1.440(1.441)	1.479(1.543)		1.499(1.573)
Фуллеран-А3	C_8	1.510(1.446)	1.568(1.570)		
Фуллеран-А4	C_8	1.498(1.456)	1.546(1.557)	1.565(1.591)	
Фуллеран-А5	C_{16}	1.517(1.505)	1.535(1.511)	1.573(1.589)	1.549(1.579)
Фуллеран-А6	C_{24}	1.562(1.560)			
Фуллеран-А7	C_{48}	1.511(1.501)		1.540(1.566)	
Фуллеран-А8	C_{48}	1.550(1.505)	1.611(1.600)	1.561(1.497)	1.592(1.583)
Фуллеран-В	C_{48}	1.450(1.499)	1.495(1.540)	1.450(1.492)	

фазах, циклопропановые — в 4 фазах, циклодекано-вые — в 1 фазе (табл. 2).

Чтобы охарактеризовать деформацию структур алмазоподобных фаз, был введен параметр D , который представляет собой сумму модулей разности углов β_{ij} и алмазного угла $\beta_{diamond} = 109.47^\circ$:

$$D = \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 |\beta_{ij} - \beta_{diamond}|.$$

Сравнительный анализ численных значений деформационных параметров для различных алмазоподобных фаз (табл. 2) показал, что для обоих методов оптимизации, ММ+ и РМЗ, значения D заключены в интервале от 0 до 254.21° . Величины па-

раметра деформации для графанов минимальны и не превышают 37.45° , для тубулановых фаз заключены в пределах от 50.33 до 93.94° , для фуллеранов максимальны и варьируются от 81.06 до 254.21° . Прослеживается корреляция между параметром D и числом колец, состоящих менее чем из шести звеньев, — значение деформационного параметра растет при уменьшении числа звеньев в кольцах и увеличении числа таких колец.

Элементарные ячейки алмазоподобных фаз (табл. 2) принадлежат следующим сингониям: кубической — 7 фаз, тетрагональной — 7 фаз, гексагональной — 6 фаз.

Рассчитанные методом ММ+ плотности алмазо-

Таблица 2. Параметры структуры и свойства алмазоподобных фаз, рассчитанные полуэмпирическим методом РМЗ (в скобках указаны значения, найденные методом молекулярной механики ММ+); сингонии: «К» — кубическая; «Т» — тетрагональная; «Г» — гексагональная

Фаза	Параметры структуры					
	R (кольца у sp^3 -атома)	D , град	Параметры элементарной ячейки			
			Сингония	a , Å	c , Å	N_C , ат.
Графан-А1	6 ⁶	0.00(0.00)	К	3.57(3.56)	—	8
Графан-А2	6 ⁶	1.86(1.44)	Г	2.52(2.51)	4.15(4.12)	4
Графан-А3	4 ¹ 6 ⁵	37.45(36.68)	Т	4.35(4.31)	2.52(2.60)	8
Тубулан-А1	4 ² 6 ³ 8 ¹	74.28(75.33)	Т	6.46(6.40)	2.58(2.61)	16
Тубулан-А2	4 ² 6 ⁴	71.38(71.78)	Г	6.03(6.04)	2.59(2.63)	12
Тубулан-А3	4 ² 6 ² 8 ²	93.94(91.52)	Т	3.56(3.58)	4.31(4.23)	8
Тубулан-А4	4 ² 6 ³ 8 ¹	86.31(92.90)	Г	6.84(6.76)	4.41(4.52)	24
Тубулан-А5	4 ² 6 ³ 8 ¹	74.70(74.67)	Т	6.92(6.84)	4.41(4.48)	32
Тубулан-А6	4 ¹ 6 ⁵	49.28(50.61)	Т	7.01(6.98)	4.17(4.23)	32
Тубулан-А7	4 ¹ 6 ⁵	49.77(54.19)	Г	6.86(6.81)	4.17(4.26)	24
Тубулан-В	3 ¹ 6 ⁵	87.91(86.63)	Г	4.42(4.31)	2.53(2.55)	6
Фуллеран-А1	3 ³ 12 ³	254.21(254.21)	К	7.47(7.33)	—	32
Фуллеран-А2	3 ¹ 4 ² 8 ³	153.79(150.37)	Г	5.04(4.79)	4.94(4.95)	12
Фуллеран-А3	4 ³ 8 ³	105.79(105.79)	К	4.81(4.88)	—	16
Фуллеран-А4	4 ³ 6 ² 8 ¹	105.00(105.00)	К	5.87(5.88)	—	24
Фуллеран-А5	4 ³ 8 ³	114.11(112.08)	Т	7.05(7.13)	4.80(4.63)	32
Фуллеран-А6	4 ² 6 ⁴	81.06(81.06)	К	4.41(4.45)	—	12
Фуллеран-А7	4 ³ 6 ¹ 8 ²	120.00(120.00)	К	7.38(7.35)	—	48
Фуллеран-А8	4 ³ 6 ¹ 8 ²	110.26(109.53)	К	8.97(9.18)	—	96
Фуллеран-В	3 ¹ 4 ¹ 6 ² 8 ²	141.06(141.06)	К	9.40(9.12)	—	96

подобных фаз заключены в пределах от 1.62 для фуллерана-А1 до 3.55 г/см³ для графана-А2, а методом РМЗ — от 1.53 для фуллерана-А1 до 3.50 г/см³ для графана-А1 (табл. 2). Максимальное расхождение плотностей, определенных методами ММ+ и РМЗ, составило 9.5 % для фуллерана-А2, минимальное — 0.4 % для тубулана-А5. В результате сравнительного анализа данных табл. 2 было установлено, что плотность алмазоподобной фазы прямо пропор-

циональна параметру деформации D (рис. 12а), причем эта зависимость лучше всего интерполируется функцией вида

$$\rho = A_1 + B_1 D,$$

где $A_1 = 3.5 \pm 0.1$ г/см³, $B_1 = (-8 \pm 2) \times 10^{-3}$ г/см³·град). Коэффициент упаковки f алмазоподобных фаз варьируется в диапазоне от 0.13 (фуллеран-А1) до 0.34 (алмаз) (табл. 2).

Таблица 2. Продолжение

Фаза	Свойства фаз			
	Плотность ρ , г/см ³	Коэфф. упаковки f	Объемный модуль K , ГПа	Энергия сублимации E_{sub} , ккал/моль
Графан-А1	3.50(3.53)	0.34(0.34)	483	167.2
Графан-А2	3.49(3.55)	0.34(0.34)	474	166.3
Графан-А3	3.36(3.30)	0.32(0.33)	427	163.7
Тубулан-А1	2.97(2.98)	0.29(0.29)	393	159.9
Тубулан-А2	2.93(2.89)	0.28(0.28)	333	158.9
Тубулан-А3	2.92(2.95)	0.29(0.29)	329	160.0
Тубулан-А4	2.58(2.68)	0.26(0.26)	331	159.4
Тубулан-А5	3.03(3.05)	0.29(0.29)	390	160.0
Тубулан-А6	3.12(3.10)	0.31(0.31)	418	162.0
Тубулан-А7	2.82(2.80)	0.28(0.28)	354	161.0
Тубулан-В	2.79(2.92)	0.25(0.25)	—	157.6
Фуллеран-А1	1.53(1.62)	0.13(0.13)	—	133.4
Фуллеран-А2	2.20(2.43)	0.21(0.20)	—	145.7
Фуллеран-А3	2.87(2.75)	0.27(0.27)	342	154.3
Фуллеран-А4	2.37(2.36)	0.23(0.23)	249	153.7
Фуллеран-А5	2.68(2.72)	0.26(0.26)	—	157.0
Фуллеран-А6	2.79(2.77)	0.28(0.28)	323	161.8
Фуллеран-А7	2.38(2.41)	0.23(0.22)	207	158.9
Фуллеран-А8	2.66(2.47)	0.26(0.26)	—	155.0
Фуллеран-В	2.31(2.53)	0.21(0.21)	—	154.9

Расчет модулей объемной упругости K алмазоподобных фаз при температуре 298 К проводился с использованием полуэмпирического квантовомеханического метода РМЗ по методике, предложенной в работе [25]. Имеется достаточно хорошее соответствие между объемным модулем алмаза ($K_{diamond}$), вычисленным методом РМЗ (483 ГПа), и экспериментально измеренным [26] модулем (442 ГПа), что доказывает корректность рассчитанных объемных модулей алмазоподобных фаз, представленных в табл. 2. Максимальными объемными модулями

обладают кубический (графан-А1) и гексагональный (графан-А2) алмазы, значения которых соответственно равны 483 и 474 ГПа. Наименьшее значение модуля объемной упругости (207 ГПа) имеет фуллеран-А7, которое меньше $K_{diamond}$ на 57%. Примечательно, что среди всех алмазоподобных фаз выделяются две с наиболее высокими объемными модулями: графан-А3 — 427 ГПа и тубулан-А6 — 418 ГПа, которые меньше $K_{diamond}$ соответственно на 12 и 13%. Алмазоподобные фазы, имеющие в качестве предшественников графеновые листы, об-

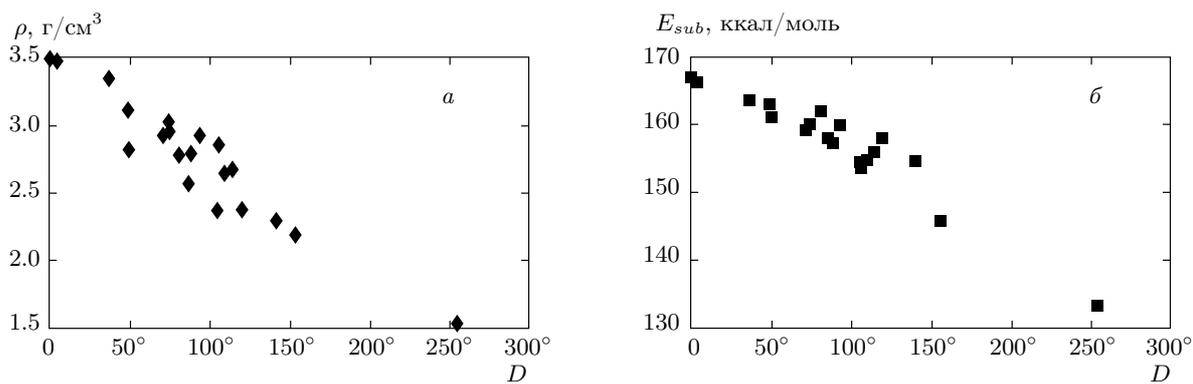


Рис. 12. Полученные методом РМЗ зависимости плотности ρ (а) и энергии сублимации E_{sub} (б) алмазоподобной фазы от параметра деформации D

ладают большими объемными модулями по сравнению с модулями фаз, содержащих в своей структуре звенья из нанотрубок или фуллереноподобные блоки. Наблюдается прямая пропорциональная зависимость между параметром деформации D и объемным модулем алмазоподобной фазы K : $D \propto K$.

Энергии сублимации (атомизации) алмазоподобных фаз были рассчитаны методом РМЗ (см. табл. 2). Малое расхождение между вычисленным значением $E_{sub} = 167.2$ ккал/моль для алмаза и экспериментальным значением 170 ккал/моль [27] свидетельствует о корректности вычисленных значений сублимационных энергий для алмазоподобных фаз. Значения энергий сублимации, представленные в табл. 2, находятся в интервале от 133.4 ккал/моль для фуллерана-А1 до 167.2 ккал/моль для графана-А1. Наибольшими энергиями сублимации обладают алмазоподобные фазы с высокими плотностями и объемными модулями. Прослеживается зависимость сублимационной энергии алмазоподобной фазы от параметра деформации (рис. 12б), которая хорошо аппроксимируется функцией вида

$$E_{sub} = A_2 + B_2 D,$$

где $A_2 = 169 \pm 3$ ккал/моль и $B_2 = (-12 \pm 2) \times 10^{-2}$ ккал/моль.град).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате выполненных исследований предложена классификационная схема алмазоподобных фаз, которые состоят из атомов углерода, находящихся в эквивалентных кристаллографических состояниях. Установлено, что всего таких

фаз может быть двадцать; из них в данной работе впервые описаны десять алмазоподобных фаз. Методом молекулярной механики ММ+ и полуэмпирическим квантовомеханическим методом РМЗ рассчитаны геометрически оптимизированные структуры кластеров алмазоподобных фаз, определены их структурные параметры и свойства, такие как плотность, объемный модуль и сублимационная энергия.

Энергии сублимации всех алмазоподобных фаз меньше, чем энергия сублимации алмаза, что указывает на их меньшую термодинамическую устойчивость и, по-видимому, на невозможность синтеза таких фаз в термодинамически равновесных условиях. Возможным способом синтеза графановых фаз может быть получение их из графита при воздействии ударными нагрузками. Тубулановые фазы можно получить при сжатии жгутов УНТ одинаковой хиральности в направлении, перпендикулярном осям нанотрубок. Фуллерановые фазы можно получить в результате объемного сжатия фуллеритов. Необходимость поиска путей экспериментального синтеза алмазоподобных фаз связана с тем, что из-за высокой прочности и низкой плотности их можно использовать в качестве конструкционных и абразивных материалов, а также в качестве молекулярного «сита».

ЛИТЕРАТУРА

1. F. P. Bundy and J. S. Kasper, J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1967).
2. R. B. Aust, Science **140**, 817 (1963).
3. В. В. Покропивный, А. В. Покропивный, ФТТ **46**, 380 (2004).

4. В. Л. Бекенев, В. В. Покропивный, ФТТ **48**, 1324 (2006).
5. Л. И. Овсянникова, В. В. Покропивный, В. Л. Бекенев, ФТТ **51**, 2070 (2009).
6. J. K. Burdett and S. Lee, J. Amer. Chem. Soc. **107**, 3063 (1985).
7. P. E. Eaton and T. W. Cole Jr., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 962 (1964).
8. P. E. Eaton and T. W. Cole Jr., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3157 (1964).
9. R. H. Baughman and D. S. Galvao, Chem. Phys. Lett. **211**, 110 (1993).
10. P. A. Schultz, K. Leung, and E. B. Stechel, Phys. Rev. B **59**, 733 (1999).
11. H. S. Domingos, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 9083 (2004).
12. K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, and S. Saito, Phys. Rev. Lett. **104**, 125504 (2010).
13. X.-F. Zhou, G.-R. Qian, and X. Dong, Phys. Rev. B **82**, 134126 (2010).
14. R. H. Baughman, A. Y. Liu, and C. Cui, Synth. Met. **86**, 2371 (1997).
15. W. L. Mao, H.-K. Mao, and P. J. Eng, Science **302**, 425 (2003).
16. Q. Li, Y. Ma, and A. R. Oganov, Phys. Rev. Lett. **102**, 175506 (2009).
17. Y. Omata, Y. Yamagami, K. Tadano, Physica E **29**, 454 (2005).
18. M. Bernasconi, S. Gaito, and G. Benedek, Phys. Rev. B **61**, 12689 (2000).
19. S. Vobev and S. C. Sevov, J. Sol. St. Chem. **153**, 92 (2000).
20. E. Reny, S. Yamanaka, and C. Cros, Chem. Comm. № 24, 2505 (2000).
21. A. T. Balaban, C. C. Rentia, and E. Ciupitu, Rev. Roum. Chim. **13**, 231 (1968).
22. N. L. Allinger, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
23. J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem. **10**, 209 (1989).
24. J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem. **10**, 221 (1989).
25. В. А. Грешняков, Е. А. Белевков, в сб. *Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах*, ДагНИЦ РАН, Махачкала (2009), с. 137.
26. M. H. Grimsditch and A. K. Ramdas, Phys. Rev. B **11**, 3139 (1975).
27. H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes. Properties, Processing, and Application*, Noyes Publ., Park Ridge, USA (1993).