

УДК 661.66, 661.97/99

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО УГЛЕРОДА

Мельниченко В. М., Сладков А. М., Никулин Ю. Н.

С позиций науки о полимерах проведен критический анализ экспериментальных работ и модельных представлений по структурной организации различных форм конденсированного углерода. Подчеркнута роль химических межмолекулярных связей (узлов разветвления), ламелярных и других надмолекулярных образований в многоступенчатом процессе пространственного структурирования полимерного углерода. Сделан вывод о существовании, кроме алмазных и графитных, множества других кристаллических форм углерода — регулярных полимеров карбинового или переходного типов.

Библиография — 297 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	736
II. Координационная химия углерода. Длина С—С-связей	737
III. Сополимерная природа конденсированного углерода	738
IV. Пачечно-бахромчатая модель	739
V. Модель молекулярно-ленточного войлока	741
VI. Прямые экспериментальные наблюдения неоднородно-молекулярного строения полимерного углерода	742
VII. Карбиновые и переходные формы углерода	745
VIII. Конденсация углерода и ламелярные образования	751
IX. Заключение	756

I. ВВЕДЕНИЕ

Существующие в настоящее время взгляды на молекулярную и надмолекулярную организацию конденсированного углерода нельзя считать полностью установившимися. Различные школы исследователей по-разному трактуют те или иные результаты экспериментов, и, к сожалению, нет единства даже в понимании терминологии. В опубликованных работах представлены многочисленные, нередко противоречивые, модели строения углеродного вещества.

Хотя первые робкие высказывания о принадлежности твердого углерода к полимерным веществам ныне сменились большими обзорными статьями и монографиями, тем не менее развитие структурной физики углерода в целом отстает лет на 25 от современного уровня науки о полимерах. Строение разнообразных пространственно-сшитых полимеров углерода во многом остается невыясненным до сих пор, хотя бы с принципиальной точки зрения; полной ясности пока нет даже на уровне межатомных С—С-связей, т. е. структурной химии. Примерами могут служить угли, карбин и тонкие углеродные пленки. В еще большей степени это замечание справедливо в отношении более высоких, крупномасштабных уровней организации углеродного вещества. Признается лишь тот факт, что существуют разные формы его: сажи, коксы, графиты, угли, стеклоуглерод, пироуглерод, карбин, шунгит, антрацит, алмаз, углеродные волокна, микропористые адсорбенты, композиционные материалы и т. д. Сейчас в материаловедческой науке об углероде практически нет понятия, которое не подвергалось бы сомнению и критике. Состояние знаний в этой области соответствует лишь эмпирическому уровню, и предстоит выполнить большой объем исследований, прежде чем будет достигнут уровень теоретических знаний. Эта задача чрезвычайно актуальна для многих отраслей промышленности. Период детального изучения свойств отдельных видов полимерного углерода, широкого накопления разрозненных экспериментальных фактов неминуемо должен смениться периодом их синтеза и обобщений. Своеобразие современного

этапа развития физической химии углерода как раз и состоит в необходимости серьезных обобщений на базе накопленной информации.

Любой структурный метод расчленяется на два различных по своему характеру блока: математический аппарат (фундамент) с его аксиоматикой и интерпретация этого аппарата для применения в конкретных исследованиях. Для успешного применения структурного метода к таким неопределенным и разнообразным в структурном отношении объектам, как разные формы полимерного углерода, необходимо отчетливо разграничивать эти два блока. В противном случае будет непонятно, за что в полученных выводах ответственен теоретический базис метода, а что порождено гораздо более расплывчатыми правилами интерпретации эксперимента.

При построении теоретического фундамента метода желательно избегать терминов, явно перегруженных ассоциациями: кристаллит, фаза, графитация, межслоевое расстояние, аморфный (неорганизованный) углерод, дефект и т. п. Математические результаты всегда целесообразно формулировать на нейтральном языке с тем, чтобы не навязывать интерпретаций заранее. Весьма важно, чтобы общая теория метода в максимально возможной степени была бы независимой от априорных предположений о строении изучаемой системы. Исходные посылки метода должны быть четко указаны, они должны носить самый общий характер, а не предполагать заранее конкретную модель исследуемого объекта.

Обычно при анализе и интерпретации экспериментальной структурной информации, образно говоря, на большой скорости проходят мимо самого трудного и интересного места — принятия исходной рабочей модели для исследуемого вещества. Альтернатива этому — более осторожный подход, при котором внимание первоначально сосредотачивается на эмпирико-индуктивном обосновании и анализе исходной модели объекта, — развивается в данной работе.

II. КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ УГЛЕРОДА. ДЛИНА C—C-СВЯЗЕЙ

Существует достаточно четкий критерий для решения вопроса о наличии или отсутствии химической связи между двумя атомами углерода, а следовательно, и об их принадлежности к одной и той же молекуле. Это — расстояние между их ядрами (r). При наличии межатомной связи — $r(\text{C—C}) = 120\text{—}170$ пм [1—3]. Расстояния менее 120 пм недопустимы при сближении двух атомов C из-за взаимного отталкивания; интервал 120—170 пм можно назвать «зоной валентных расстояний»; затем идет «запрещенная щель» 170—280 пм, сменяющаяся новой зоной возможных расстояний углерод — углерод (C—C-расстояний): $r(\text{C—C}) > 280$ пм. Это — уже зона межмолекулярных взаимодействий.

Под молекулой в принципе можно подразумевать любое (под)множество атомов, в котором каждый атом химически связан хотя бы с одним из атомов этого (под)множества [4]. С этой точки зрения весь кристалл алмаза представляет собой одну гигантскую полимерную пространственно-сшитую макромолекулу. Моноатомный слой в идеальном графите также представляет собой одну полимерную двумерно-сшитую макромолекулу.

Согласно современной структурной химии углерода, C-атом может быть химически связан с двумя, тремя или четырьмя ближайшими соседними атомами, находящимися от него не обязательно на одинаковых расстояниях. В стереохимии органических соединений хорошо известно правило Стойчева, выражающее зависимость длины связи C—C от числа присоединенных к ней связей или атомов:

$$r(\text{C—C}) = 129,9 + 4,0n \text{ (пм)}$$

Здесь $n=2\text{—}6$ представляет собой сумму координационных чисел двух атомов C, образующих связь, минус два:

$$n = z_1 + z_2 - 2$$

Считается, что другие координационные числа: $z=0$ (клатратная связь), $z=1$ (конечный атом в радикале) и $z>4$ (в карбораноподобных фрагментах, например), хотя принципиально и возможны, но, по-видимому, не характерны для полимерного углерода.

Заметим, что координационная химия углерода еще совершенно не развита: как правило, химическое поведение С-атома описывается в терминах разных валентных состояний его — sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации волновых водородоподобных функций. Однако показано [3], что понятие координационного числа помогает вскрыть новые закономерности в изменении межатомных расстояний С—С. Так, координационные числа, больше четырех, в обычной структурной химии полимерного углерода вообще не допускаются [1, 2, 5, 6]. Тем не менее твердо установлено [3], что в карборанах встречаются и координационные числа С-атомов, равные 4, 5 и 6, причем:

$$r(\text{C—C}) = 107,4 + 5,8n \text{ (нм)}; \quad n=6, 8, 9, 10$$

Экспериментально найденная максимальная длина С—С-связи в карборанах составляет 171 пм [3].

III. СОПОЛИМЕРНАЯ ПРИРОДА КОНДЕНСИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

Авторы работы [7] под полимерным подразумевают только неграфитирующийся углерод. Однако с методологической точки зрения это, пожалуй, неверно. По-видимому, правильнее без каких-либо ограничений считать понятия «конденсированное» и «полимерное» состояния углерода тождественными.

Полимерный, или, правильнее, сополимерный, углерод — это некоторая ажурная сетка, каркас, определенная совокупность в случае химически сшитых друг с другом цепочечных (одномерных), слоисто-ленточных (двумерных), алмазоподобных, полиэдрических (карбораноподобных), т. е. трехмерно-сшитых (стержневидных, ламелярных, глобулярных) фрагментов. Согласно [8], создается достаточно жесткая напряженная пространственно-сшитая структура, пронизанная системой сквозных и закрытых пор цилиндрической, дискообразной, линзоподобной, игольчатой и шарообразной формы, естественно, со всеми промежуточными видами. Авторы работ [9—11] рассматривают уголь как конгломерат линейных, разветвленных и пространственно-структурированных аморфных полимерных веществ, связанных между собой силами межмолекулярного взаимодействия. Выделить здесь отдельные молекулы (как и отдельные поры) в общем невозможно. Именно поэтому неоднократные попытки [12—14] описать структуру твердого конденсированного углерода и углей как молекулярную оказались безуспешными. Этот подход можно назвать «теорией малых молекул» [15].

То, что твердый углерод нельзя рассматривать как молекулярное вещество, подобное, например, воде, бензолу и т. п., сейчас уже достаточно твердо установлено [16—21]. Так, по [22] преобладающая часть веществ, составляющих природные угли, может быть отнесена к высокомолекулярным соединениям (ВМС). Угли представляют собой смесь различных ВМС трехмерной гетерополиконденсатной структуры гидроароматического характера с небольшой степенью поликонденсации (2—5 колец), причем ароматические ядра содержат заместители в виде боковых радикалов, алифатических групп, количество которых уменьшается с возрастанием степени метаморфизма углей. Ядра могут быть связаны (сшиты) друг с другом метиленовыми мостиками, эфирными связями, алициклами и гетероциклами или по бифенильному типу. По мнению авторов [9], общепринятое представление об угле как о пространственно-структурированном высокомолекулярном соединении делает беспредметной саму постановку вопроса об исследовании его молекулярного строения, поскольку из химии ВМС известно, что понятие «макромолекула» в этом случае лишено физического смысла. Тем не менее выяснение природы отдельных молекулярных участков (сегментов, фрагментов,

звеньев) между узлами разветвления или сшивками не только полезно, но и необходимо для лучшего понимания организации углеродного вещества.

IV. ПАЧЕЧНО-БАХРОМЧАТАЯ МОДЕЛЬ

С точки зрения рентгеновской дифракции наиболее характерной особенностью углеродных веществ является наличие на непрерывной кривой интенсивности рассеяния нескольких более или менее размытых максимумов, соответствующих структуре графита. Среди них особое значение имеет первый рефлекс, расположенный в области углов рассеяния 2θ от 18 до 32° (при $\lambda = 154$ пм), что отвечает брэгговским периодам $d = 280\text{--}500$ пм. Этот рефлекс в той или иной форме наблюдается практически у всех форм углерода и имеет наибольшую интенсивность. Он обычно ассоциируется с наличием маленьких кристалликов графита [23, 24], а интервал d — с расстоянием между параллельно упакованными плоскими моноатомными слоями, или ароматическими молекулами. Считалось очевидным, что атомы углерода имеют повышенную тенденцию к двумерной конденсации в такие ароматические молекулы — графитизации.

Авторы работы [25] замечают, что наличие на дифракционной картине углей двух — четырех размытых рефлексов, которые занимают положение, близкое к отражениям от плоскостей графита с индексами (002), (100, 101), (004) и (110), послужило основанием для утверждения, что основная структурная единица углей представляет собой плоскую графитоподобную сетку. Только сейчас начали понимать, что это утверждение в целом противоречиво, а «совпадение» положений рефлексов от «аморфных» типов углерода, таких как угли, шунгит, стеклоуглерод, сажи и т. п., и от кристаллического графита во многом носит случайный характер [26]. Тем не менее на указанные типы углерода стали распространять турбостратную модель Уоррена [23] для двумерно-упорядоченных структур. По ширине рефлексов и приблизительным значениям «межплоскостных расстояний» стали делать выводы о размерах графитоподобных сеток — конденсированных «ароматических макромолекул», и о степени их взаимной ориентации. Под ароматическую модель стали подгонять структуру всех форм углерода, в том числе и тех, которые дают иную, неграфитоподобную дифракционную картину.

Полагают [27], что наличие графитоподобных рефлексов прямо указывает на образование пачки (кластера, пакета) из двумерных ароматических молекул-слоев. На этом основании было постулировано существование так называемых кристаллитов — графитоподобных частиц (мицелл), имеющих достаточно резкие границы раздела и расположенных в аморфной матрице (рис. 1). Таким образом, углеродное вещество фактически рассматривалось как двухфазная система (даже без учета пор) [27].

Весь углерод условно был разделен на два вида [16—20, 28—34]: 1) организованный: (упорядоченный, ароматический, ядерный, кристаллический, находящийся в кристаллитах) и 2) неорганизованный: (аморфный, неароматический, периферийно-боковой, неупорядоченный, расположенный между кристаллитами в аморфной матрице).

Считалось, что местоположение рефлексов определяется внутренним слоистым строением кристаллитов, а их ширина — внешними размерами кристаллитов. Последние рассматривались в качестве важнейшей структурной характеристики и оценивались обычно величиной 1—100 нм. Предполагали, что аморфная матрица ответственна за непрерывный фон

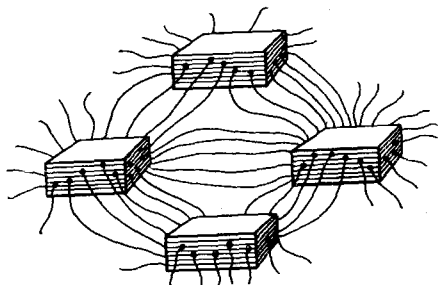


Рис. 1. Пачечно-бахромчатая модель строения полимерного углерода

на рентгенограммах. Было создано несколько структурных моделей строения углерода, в основе которых неизменно лежала ароматическая макромолекула (слой), окруженная алифатическими, гидроароматическими и другими атомными группировками. В качестве основного структурного преобразования в процессе углефикации и термообработки априори принимались рост и упорядочение ароматических макромолекул и кристаллитов за счет перестройки атомных группировок с другими типами связей. Такой подход привел авторов цитированных работ к модели, которую можно назвать пачечно- или мицеллярно-бахромчатой моделью строения углерода (по аналогии с давно отвергнутой моделью бахромчатых мицелл в структурной физике линейных полимеров [35, 36]).

В этой модели («паука») в качестве первичных структурных фрагментов выступали: 1) двумерный ароматический слой в кристаллите, который чаще всего считался плоским, т. е. абсолютно жестким, не обладающим никакой гибкостью, и 2) углеродная цепочка с боковыми группами из гетероатомов, связывающая разные кристаллиты.

Все цепи, примыкающие к какому-либо одному кристаллиту, образовывали как бы его бахрому [37]. Пачка (или пакет, кристаллит, мицелла, кластер) рассматривалась как вторичное, надмолекулярное образование с расстоянием между плоскими параллельно расположенными углеродными слоями, равным 335,4—344 пм в зависимости от степени корреляции (трехмерной упорядоченности) в их взаимном расположении. Считалось, что нижний предел отвечает структуре идеального кристалла графита, верхний — турбостратному, т. е. полностью некоррелированному расположению слоев [23, 24, 30]. Однако в [38] показано, что значению $d=344$ пм все же отвечает частично коррелированное расположение слоев. Таким образом, одно из основных предположений Франклин [30], оказывается, не соответствует действительности.

Пачечно-бахромчатая (мицеллярно-бахромчатая или кристаллитная) модель строения углерода была постулирована в начале 50-х годов независимо друг от друга Франклин [29—32] и Касаточкиным [16—19, 33]. Она получила значительное развитие во многих работах [5, 14, 20, 27, 34, 38—51]. В рамках этой модели интерпретировались практически все экспериментальные результаты [1, 2, 37]; была предложена даже методика экспериментального определения доли ароматического углерода [52]. Было разработано множество моделей беспорядка или частичной аморфности полимерного углерода [23, 24, 50—57]; считали, что аморфность обусловлена главным образом беспорядочными трансляциями, поворотами и изгибами слоев [24, 58—68], нетождественностью валентных связей отдельных атомов (хиноидная структура Полинга [63—65]) или состояний разных поверхностей одной и той же или разных двумерных ароматических молекул [50, 51], а также двухфазностью системы: пачечно-кристаллитная фаза + аморфный (бахромчатый) углерод. Предполагалось [5, 20, 37], что последний характеризуется всевозможными степенями гибридизации состояний внешних четырех электронов каждого С-атома. Хотя и акцентировалось внимание на более или менее регулярной упаковке ароматических слоев в пачке (кристаллите), но тем не менее наряду с атомными слоями допускалось (в подспудном виде) существование и цепочечных фрагментов, упакованных обязательно нерегулярным образом. Казалось, что не существует другой возможности для интерпретации многочисленных фактов, особенно данных рентгеновской дифракции.

Но, во-первых, положение первого рефлекса часто соответствовало $d>344$ пм [42—49], и этот факт не мог быть объяснен в рамках пачечно-бахромчатой модели [66, 67]. Кроме того, интенсивности некоторых рефлексов, в частности (002) и (004), были часто аномальными в смысле их несоответствия структуре графита [66]. Во-вторых, конечность размеров областей когерентного рассеяния сама по себе не указывает ни на двухфазность системы, ни на ее микрогетерогенность, как это было осознано в отношении цепных (линейных) полимеров [68, 69].

Действительно, с помощью электронной микроскопии высокого разрешения ($\sim 0,3$ нм), интерференционной микроскопии (для выявления атомно-слоистой периодичности), фазоконтрастных методов [70] не было обнаружено никаких дискретных частиц-кристаллитов [67, 71—88]. Более того, оказалось, что часто протяженность в общем изогнутой, скрученной, сплетенной пачки (микрофибриллы) из нескольких лентоподобных слоев (молекул) значительно превышает обычные значения L_a , L_c , достигая микронных размеров [71—73, 81—86]. Большой неожиданностью явилось обнаружение достаточно высокой гибкости не только отдельных слоев (лент), но и их пачек — микрофибрилл [71—77, 87].

Из этих исследований вытекало, что основными микроструктурными единицами являются большие искаженные графитовые слои, длинные узкие ленты, а не маленькие трехмерные кристаллиты, как заключали из рентгенодифракционных исследований.

Предполагалось [7], что полимерные (жесткие, неграфитирующиеся) виды углерода являются сильно деформированной формой графита, состоящей не из слоев, а из лент.

Сторонники кристаллитной (мицеллярно-бахромчатой) модели под кристаллитом стали подразумевать не обычную частицу (мицеллу), а область примерно параллельной упаковки слоев, не имеющую видимых границ раздела с окружающей средой [34, 42, 66, 74—76]. В основе такой трактовки лежит концепция, в которой интенсивность дифракции характеризует распределение не размеров «рассеивающих частиц», а концентрации дефектов [7]. Но такие представления по существу отвергли мицеллярно-бахромчатую модель строения углеродов.

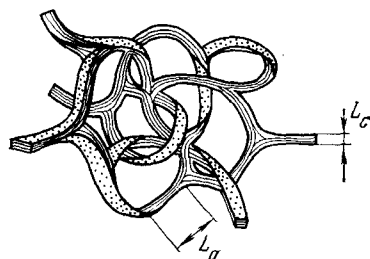


Рис. 2. Молекулярно-ленточная модель углеродного войлока

V. МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛЕНТОЧНОГО ВОЙЛОКА

На смену мицеллярно-бахромчатой пришла модель переплетенных лент [74, 75], в которой любое углеродное вещество, начиная со стекловидного [72—76] и кончая волокнистым [7, 34, 81—88], представляется в виде однородного молекулярно-ленточного войлока без каких-либо дискретных надмолекулярных образований (рис. 2). Различие между стеклогуглеродом и волокнистым углеродом здесь заключается лишь в степени предпочтительной макроскопически видимой ориентации пачек лент, расходящихся, переплетающихся и вновь соединяющихся [7, 44, 67].

Эта модель строения углерода обошла страницы многих журналов и монографий [27, 66, 89—90]. Тем не менее, несмотря на казалось бы прямое экспериментальное обоснование, она в двух аспектах неадекватно отражает действительность. Во-первых, предполагая все атомы углерода тригональными, находящимися только в sp^2 -гибридном валентном состоянии [42], модель ленточного войлока не учитывает возможность существования участков цепочечного углерода, алмазоподобных областей с тетраэдрическими связями, химических сшивок, резких изгибов, складывания, спирализации (скручивания) цепей, лент, слоев. Во-вторых, вместе с отрицанием кристаллитов как реальных структурных элементов [73, 91], в этой модели отрицаются вообще любые дискретные структурные единицы высшего, надмолекулярного уровня организации.

Очевидно, в действительности организация углерода является менее однородной, чем постулируется в этой модели, причем как на химическом уровне (межатомных связей), так и на более высоких уровнях. Проведенные в последние годы многочисленные структурные исследования показали, что не только в кристаллических, но и в аморфных углеродных объектах образуются упорядоченные структуры на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Их возникновение приводит к тому, что углерод-

ные вещества перестают вести себя как пространственно-гомогенные системы. В них появляются границы раздела, локальные неоднородности, которые могут быть зародышами трещин, графитации и местами концентрации низкомолекулярных соединений.

В работе [92] предложена, например, весьма сложная модель строения чешуйки высокомодульного углеродного волокна ($T_{TO}^1 = 3100\text{ K}$), включающая перекрещивающиеся (даже под прямым углом) и проходные пачки ароматических лент, поры с острыми углами, участки несовершенной упаковки лент, их резкие изгибы и скручивание.

Многочисленные разновидности двух основных структурных моделей (пачечно-бахромчатой и модели молекулярно-ленточного волокна) конденсированного (сополимерного) углерода описаны в монографиях [7, 12, 15, 20, 22, 27, 66, 73, 90] и обзорах [6, 8, 40—42, 48, 51, 56, 89, 93]. В принципе они не опровергают, а дополняют друг друга и поэтому имеют право на одновременное существование. Каждая из них акцентирует внимание на определенных аспектах структурной иерархии и аморфности углерода, другие же аспекты, наоборот, выпадают из поля зрения. В действительности структура полимерного углерода намного богаче и многокрасочнее самой сложной модели.

VI. ПРЯМЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ НЕОДНОРОДНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО УГЛЕРОДА. ПРИРОДА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАГМЕНТОВ

В настоящее время широко распространено мнение, что все некристаллические формы углерода состоят из графитоидов — локализованных пачек ароматических двумерных макромолекул. Однако во многих случаях профили наблюдаемых дифракционных пиков не описываются удовлетворительно этой моделью. Например, с этим обстоятельством встретилась уже Франклин [31] при изучении продуктов карбонизации поливинилиденхлорида (ПВДХ) при 1300 K. На основе анализа профилей рентгеновских рефлексов, в основном индекса (110), Франклин пришла к выводу, что 65% атомов углерода в этом веществе находится в виде совершенных и плоских графитоподобных слоев, а 35% — в аморфном виде, дающем диффузное рассеяние. С аналогичными экспериментальными фактами встретились и другие исследователи [14, 40, 41].

В работе [57] показано, что средняя длина C—C-связей в антраците, найденная по положению первого пика на кривых радиального распределения атомов, после 20-минутного размола образца на вибромельнице уменьшается от 145 до 128 пм. Авторы работы [57] также сделали вывод, что 66,5% углерода в исходном образце находится в форме плоских графитоподобных слоев размером ~2 нм, а 33,5% приходится на долю аморфного, т. е. неупорядоченного в пакеты, углерода. Они обнаружили, что в процессе размола доля аморфного углерода в антраците возрастает с 33,5 до 43%, площадь ароматических слоев уменьшается, но межслоевое расстояние d_{002} остается неизменным и равным 356 пм. Как и в работах [14, 29—32, 40—41], в [57] природа так называемого аморфного углерода осталась невыясненной.

Авторы работ [94, 95], анализируя кривые радиального распределения атомов, пришли к заключению, что в стеклоуглероде имеются области или домены двух типов: с тригональными межатомными связями — графитовые, и с тетраэдрическими связями — алмазоподобные. Аналогичных представлений придерживались и другие исследователи [45—49, 96—102], хотя многие и подвергали сомнению возможность существования алмазоподобных доменов в стеклоуглеродах. Автор [45—49], исходя из измерений твердости и плотности образцов и ширины дифракционных линий, полагал, что в неграфитирующихся (жестких) углеродах сосуществуют разные кристаллические формы углерода, в том числе в значительном количестве присутствуют и микроструктуры с тетраэдрической координацией атомов.

¹ ТТО — температура термической обработки.

Согласно полиамтановой гипотезе [103, 104], в природных углях электронное состояние и координация разных атомов углерода неодинаковы: ~50% атомов находится в структурных фрагментах типа комплексных циклоалканов (полиамтанов), ~10% — в алкановых цепях и только 26—30% — в виде конденсированных бензольных колец.

В [105, 106] на основе анализа кривых радиального распределения атомов установлено, что в витринитах из битуминозных углей с содержанием 77—90% углерода вообще нет конденсированных ароматических систем. Авторы работы [25] также считают, что структура витринитов из антрацита не может быть описана с помощью модели, в основе которой лежит конденсированная ароматическая макромолекула. Они полагают, что в витрините из антрацита, как и в шунгите, статистически реализуются все возможные для углерода типы связей. Существуют по крайней мере два пути карбонизации угольных веществ: один в направлении графитации, другой — в направлении антрацитизации (шунгитизации), точнее, карбинизации, т. е. формирования цепочечных, разветвленных, лестничных и ленточных пространственно-сшитых макромолекулярных фрагментов.

С помощью комплекса физических, физико-химических и углепетрографических исследований [9—11] установлено не только наличие в витринитной части угля полимерных веществ с линейной и разветвленной макромолекулярными структурами глобулярной формы, особенно в природных углях средней стадии метаморфизма, но даже преобладание в последних макромолекулярных фрагментов линейного строения.

Мысль об алифатической природе углей высказывали и другие ученые [103, 107, 108]. Предполагается, что ароматических фрагментов в углях находится мало: основу их составляют линейные алкановые цепи. Авторы работы [109] провели ацелирование углей разной стадии метаморфизма хлорангидридами различных алифатических кислот (используя реакцию Фриделя—Крафтса) и пришли к очень важному выводу, что образование трехмерных сеток даже на стадии тощих углей еще не имеет места. По оценкам [110—112], объем графитоидов в природных углях и антрацитах не превышает 10%; основное место в их строении занимает линейно-полимеризованный углерод. Используя газовую хроматографию и масс-спектроскопию для анализа продуктов окисления углей 40%-ным водным раствором азотной кислоты при 333 К, авторы [113] нашли, что до 38% углерода находится в форме линейных алкановых цепей; длина их достигает 23 связей С—С.

Таким образом, несмотря на разногласия в отношении количественного содержания цепочечного углерода в природных углях и антрацитах, сам факт его присутствия признается многими исследователями, в том числе и сторонниками мицеллярно-бахромчатой модели. Как отмечается в [111], строение пространственно-неоднородных структурированных углеродных твердых тел (углей, полукоксов, коксов, антрацитов, саж, стекловидного и волокнистого углерода, шунгита и т. д.) сильно усложнено развитием огромного количества поперечных связей и ветвлений полимерных цепей, в результате чего вещество полностью теряет способность размягчаться и переходить в жидкоплавкое состояние. Будучи застеклованным, этот гелифицированный материал сохраняет лишь возможность переходить в высокоэластическое состояние (размягчаться) при повышении температуры.

Авторы работ [114, 115], используя дифракцию электронов, обнаружили, что большая часть фрагментов стеклоуглерода (с ТТО вплоть до 3500 К) дает диффузные картины рассеяния с несколькими размытыми кольцами, но значительная их часть дает и точечно-кольцевые либо (в 10% случаев) даже точечные, резкие электронограммы монокристалльного типа. Неожиданно оказалось, что кристаллические фрагменты размером от 0,1 до нескольких микронов чаще обладали структурой не графита, а карбина (чаюита, углерода-VI), алмаза, лонсдейлита и других, ранее неизвестных кристаллических форм углерода. Картины же, соответствующие кристаллическому графиту, обычно появлялись как двой-

никовые, с углом разворота $\sim 28,5^\circ$. Это означало, что одна кристаллическая область лежала выше другой, но обе они принадлежали одному фрагменту (по-видимому, ламелярного, или пластинчатого типа).

Исходя из этих достаточно тщательных и детальных исследований, можно сделать следующие выводы.

1. Характерные размеры областей однородности в стекловидном углероде составляют 10—1000 нм и значительно превышают типичные размеры кристаллитов, определяемые по уширению рентгеновских рефлексов ($L_a, L_c = 1\text{—}20$ нм).

2. Хотя, вероятно, определенная часть атомов углерода и находится в виде ароматических фрагментов, состоящих из одного — трех колец [96], но значительное количество С-атомов характеризуется и другими видами кооперации (координации).

3. Наличие разнообразных кристаллических форм углерода вызывает дополнительное уширение «графитовых» рентгеновских линий (вдобавок к размерному эффекту), так как многие рефлексы этих форм лежат вблизи характерных для графита отражений. На такую возможность интерпретации значительного уширения полосы (002) и повышенного фона вблизи нее указывал еще в 1965 г. автор работы [116]. Он, по сути дела, предлагал проводить анализ интенсивности этой полосы в терминах распределения не размера пачек — кристаллитов L_c , а межмолекулярных расстояний d . Это, по мнению автора [116], дало бы возможность отказаться от довольно искусственного предположения Франклин о существовании одиночных моноатомных слоев (молекул) и атомно-аморфного углерода, некогерентно рассеивающего рентгеновское излучение, в такой плотно упакованной системе, какой является полимерный углерод. Однако этот подход не получил дальнейшего развития: ширина полосы (002) почти всегда ассоциировалась с размерами кристаллитов L_c .

В ранних работах [12—14, 28, 117, 118] по изучению строения природных углей упоминалось также о так называемой γ -полосе, отвечающей периодичности структуры с $d = 400\text{—}500$ пм. Повышенные значения d_{002} вообще характерны для многих форм углерода: так, например, для саж типичные значения $d_{002} = 360\text{—}420$ пм [119]; для карбинов определяющими являются периоды 430—480 пм. Для (полу)алмазных структур, построенных из сшитых атомных слоев, наоборот, характерны пониженные значения межмолекулярных периодов d . Предполагалось [12, 18, 117, 118], что в случае углей γ -полосе соответствует межмолекулярное расстояние в пачке диаметром ~ 2 нм, построенной из нескольких малых ароматических единиц — «битумных» молекул. Повышенные значения d_{002} в других типах углерода всегда связывались с дефектностью (искривлением) ароматических слоев. Сам факт существования последних не подвергался ни сомнению, ни анализу. Именно так автор [116] интерпретировал период 430 пм в карбонизованном полиаценафтилене (ТТО = 460—570 К).

Однако возможно и другое объяснение γ -полосы, а именно, как индикатора цепочечного (и ленточного) углерода [25, 26]. Такая трактовка γ -полосы предполагает существование не только отдельных цепочечных фрагментов, но целых областей их плотной и частично регулярной упаковки. Известно [120], например, что дифракционный образ аморфного поливинилового спирта ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$) ($M \approx 40000$), который, очевидно, является цепным полимером [36], для разных структурно-морфологических форм существования этого полимера (порошкообразной, студенистой, пленочной, волокнистой, стекловидной, мезоморфной — при 430—480 К) состоит из единственного, достаточно широкого пика, отвечающего $d = 437$ пм. Хотя авторы [120] и затруднялись однозначно его интерпретировать, но, безусловно, этот пик характеризует межцепное расстояние, возможно, в состоянии свободного или частично заторможенного вращения цепей (крутильных колебаний). В работе [121] по отношению интенсивностей полос при $d = 350$ и 520 пм вычисляли даже степень ароматизации — сшивания цепей, развивающуюся со временем в ходе процесса термоокисления полиакрилонитрильных волокон (ПАН).

Период, $d=460\text{--}480$ пм, которому отвечает широкая полоса, обнаруженная в [7] для низкотемпературных продуктов карбонизации фенольных смол ($T_{\text{ТО}} < 1140$ К), авторы [7] интерпретировали как среднее расстояние между узкими лентами ароматического углерода. Этот период непрерывно убывал от 480 до 350 пм с ростом температуры термообработки — с повышением степени ароматизации (сшивания) углерода, т. е. по мере развития узких лент (и цепей) в двумерные атомные слои. При этом образуется трехмерно-сшитая сетчатая структура. Данные по ЭПР — спектрам и электропроводности карбонизованного полиакрилонитрила ($T_{\text{ТО}} = 470\text{--}1370$ К) в работе [122] успешно интерпретируются в рамках двухфазной микрогетерогенной модели, согласно которой этот полупроводник представляет собой статистическую смесь двух фаз — высокопроводящей (области полисопряжения) и практически непроводящей (нециклизованная часть ПАН). Размеры этих областей в расчете на один парамагнитный центр (ПМЦ) оцениваются величинами $\sim 1,5\text{--}20$ нм.

Особенно широкий спектр различных молекулярных структур и надмолекулярных образований наблюдается при конденсации (гомогенной или гетерогенной) углерода из парогазовой среды [123—141], плазмы [142—151], молекулярно-ионного пучка [151—156] или растворов [157—161]. Продуктами синтеза, получающимися в виде глобул, пленок, усов (вискеров) и т. п., в зависимости от условий и скорости проведения процесса, здесь могут быть практически все известные и неизвестные формы углерода, кристаллические и аморфные: графитные — двухслойный политип или обычный гексагональный графит, трехслойный — кубический или ромбоэдрический графит и т. д.; алмазные — двухслойный политип, т. е. гексагональный алмаз или лонсдейлит, трехслойный — обычный кубический алмаз, четырехслойный алмаз и т. д.; карбиновые. Субструктура и некоторые свойства напыленных углеродных пленок описаны в обзорных работах [151, 162—164].

VII. КАРБИНОВЫЕ И ПЕРЕХОДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

Под карбином подразумевают систему, состоящую только из углеродных цепочек, упакованных в кристаллы за счет ван-дер-ваальсовых сил [165—172]; цепочки предполагаются прямолинейными, поскольку электронное состояние каждого С-атома описывается *sp*-гибридными волновыми функциями (полилиновая $\text{—C}\equiv\text{C—}$ или поликумуленовая =C=C= форма). При полном отсутствии химических межмолекулярных связей (сшивок) между цепочками получается первоначально постулированный карбин — совокупность химически не связанных между собой прямолинейных углеродных цепочек. Для подтверждения существования карбина в такой форме было бы необходимо получение его монокристаллов достаточной величины для всесторонних структурных исследований, что пока представляет значительные трудности. Возможно существование жидкости, состоящей из изолированных цепочек углерода, что до сих пор не было реализовано.

По-видимому, чаще всего в реальных объектах отдельные углеродные цепочки химически сшиты друг с другом, причем сшивки расположены с той или иной частотой и периодичностью [173]. Если для описания алмазных и графитных систем понятие межмолекулярных химических связей и соответствующих узлов разветвления (трех-, четырехфункциональных и др.), возможно, не играет существенной роли, то для описания цепочечных полимеров углерода оно приобретает первостепенное значение. Хотя такие системы формально могут быть зачислены в разряд переходных форм углерода [5, 6, 37], тем не менее под реально существующими карбиновыми формами углерода (в отличие от идеального карбина) мы будем подразумевать частично сшитые пространственные полимеры регулярного (кристаллического) и нерегулярного строения со значительным преобладанием протяженных фрагментов линейно-полимеризованного углерода.

Такая расширенная трактовка карбиновых форм углерода является более общей и методически более строгой. Здесь наряду с двухфункциональными (как в линейной цепочке атомов) узлами допускаются трех- и четырехфункциональные узлы разветвления (химического сшивания). С таких позиций графитные атомные слои (молекулы) и кристаллы алмаза представляют собой предельные случаи сетчато-цепных структур, идеально сшитых с помощью трех- и четырехфункциональных узлов разветвления соответственно.

Уиттекер [174] именно так и рассматривает графитовый монослой — как совокупность идеально сшитых (в одной плоскости) углеродных цепочек. Авторы монографии [175] считают, что в кристалле алмаза имеется одинаковое число правых и левых винтовых осей, т. е. спирально-закрученных углеродных цепочек.

При наличии поперечных химических связей между цепочками линейных полимеров углерода относительное расположение углеродных цепочек может быть не параллельным. Это — второе, существенное отличие новой трактовки структуры карбинов. Заметим, что в качестве первичного структурного фрагмента (операциональной единицы анализа) здесь выступает уже не двумерный монослой sp^2 -гибридизованного углерода, а цепочечный участок между двумя ближайшими узлами (сшивками).

Существование цепочечного углерода с принципиальной точки зрения не вызывает сомнений (см., однако, работы [176, 177]) и доказывается разнообразными методами [178—192], среди которых ведущее место безусловно принадлежит дифракции электронов и рентгеновских лучей [166—171, 193—208].

Обнаружено [187], что основной максимум спектра энергетических потерь при дифракции электронов (в диапазоне 20—50 эВ) в напыленных углеродных пленках, полученных разными методами, лежит в области 23 эВ, что немного ниже, чем для аморфного углерода, и значительно ниже, чем для графита и алмаза (27 и 34 эВ соответственно). Авторы [187] считают, что положение этого максимума является характеристическим параметром структуры таких пленок. В некоторых образцах наблюдались слабые пики при $\Delta E = 7$ и 33 эВ. Отмечено, что при отжиге и выдержке пленок происходит изменение их структуры (точнее, спектра энергетических потерь).

В работе [186] для карбина, а точнее для сложной совокупности цепных, кольцевых, алмазных и других фрагментов, также обнаружен пик в районе 23 эВ. Однако авторы рассматривали его как ложный, обусловленный, по их мнению, примесным кислородом. Для всех изученных типов углерода (графит, плазменная сажа, карбин, алмаз) наблюдалась широкая полоса в районе 17 эВ. В спектре карбина присутствовали две подполосы (16 и 17 эВ), напоминающие аналогичные подполосы алмаза.

Спектры резонансного комбинационного рассеяния света в полилине указывают, по мнению автора [184], на ярко выраженную одномерность цепочек и на альтернирование связей; по оценке длина цепочек составляет 30 ± 20 связей $C \equiv C$.

Раман-спектр природного графита состоит из одной (стоксовой) линии поглощения при $1570\text{—}1580\text{ см}^{-1}$ [180, 181]. В стеклоуглероде, углях, пироуглероде, саже наблюдаются две линии: 1360 и 1580 см^{-1} [182], а в напыленном и белом углероде (чаоните — карбине) — три: 1360 , 1580 и 2140 см^{-1} [180, 181]. Полагают, что дополнительная широкая линия в спектре карбина 2140 см^{-1} обусловлена сопряженными ацетиленовыми связями ($-C \equiv C-$)_n.

Таким образом, все углеродные полимеры характеризуются четкой полосой поглощения при $1570\text{—}1580\text{ см}^{-1}$, соответствующей системе сопряженных связей $C = C$. Любопытно, что ИК-спектры различных образцов парацiana (CN)_x также характеризуются только одной четкой полосой поглощения при 1570 см^{-1} [209, 210]. В [211] отмечено, что полоса при 1570 см^{-1} характерна почти для всех веществ, содержащих

C=N-связи, и, следовательно, эта полоса не позволяет судить об электронной структуре изучаемых систем. Авторы работ [210, 211] считают, исходя из данных рентгеновской дифракции, что парациан также обладает слоистой решеткой типа графита, в которой каждый второй атом C замещен атомом N: своей темной окраске и высокой устойчивости парациан обязан резонансным взаимодействиям с переносом электрона. Межатомные расстояния C—N в парациане (136 пм) и C—C в графите (142 пм) близки; разница в межслоевых расстояниях: ~450 и 335 пм — существенно больше [210, 211]. Цвет же кристаллических частиц карбина — белый.

Очевидно, что все возможные типы электронного состояния атомов конденсированного углерода нельзя сводить только к трем видам, обусловленным sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацией. Возможна, например, и s^2p^2 -гибридизация (модель двухвалентного углерода) [7, 212], многоступенчатая гибридизация уже гибридных состояний и т. д. Так, расчетным путем показана относительная стабильность тетракоординированного плоского углерода — синглетного бирадикала [213]; алмазоподобного трехкоординированного аморфного углерода [135]; пятигранной пирамиды — полусэндвича, несущего положительный заряд в циклопентадиенильном кольцоосновании пирамиды [214], и других электронных состояний [215, 216].

Даже электронная структура графита дискутируется до сих пор [49, 63—65, 217]: подвергается сомнению динамическая равноценность σ -связей в слое, их планарность, гексагональная симметрия и т. п. Предлагается [49, 63, 64] орторомбическая элементарная ячейка: $a=240,9$; $b=433,9$; $c=670,8$ пм — так называемая хиноидная структура, в которой две трети C—C-связей имеют длину 145,3 пм, а одна треть — длину 135,7 пм с углами между связями 112, 124, 124°.

Установлено далее, что кривые удельной теплоемкости $C=f(T)$ разных полимеров углерода располагаются в такой последовательности (снизу вверх): алмаз — графит — антрацит, шунгит — карбин, термически обработанный полифурфурол (ТТО=790 К, в основном — линейный полимер) [178, 179]; теплота сгорания карбина $Q=84,54$ — $88,80$ ккал/моль значительно ниже теплот сгорания графита (94,05 ккал/моль) и алмаза [173]. Сделан вывод, что цепочечный углерод термодинамически более устойчив, чем графит и алмаз [173].

Любопытно поведение теплоемкости стеклоглерода при очень низких температурах (0,44—4,5 К): обнаружено [218], что ее значение подчиняется соотношению $C=\alpha T^3+\gamma T$. Линейный член, несомненно, обусловлен одномерным характером фононного спектра. Найдено [219], что при облучении нейтронами коэффициент γ возрастает, а α уменьшается (происходит деструкция стеклоглерода).

Следует отметить, что при рентгено- и электронографическом исследовании природных и искусственных графитов еще в 30—40-х годах многими авторами [220—226] наблюдались аномальные дифракционные рефлексы, происхождение которых нельзя было объяснить, исходя из известных кристаллических модификаций углерода. Для их объяснения постулировались различные графитовые сверхструктуры, не получившие, однако, признания.

Авторы работы [102], обнаружив на электронограммах от аналогичных напыленных в вакууме пленок (плотность 2,4 г/см³) одиннадцать размытых гало, вынуждены были признать, что максимумы их интенсивности не соответствуют ни линиям графита, ни линиям алмаза.

В работах [227—230] электронографически (ЭР-100) изучались углеродные пленки, напыленные электронно-лучевым методом в следующих условиях: вакуум $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.; подложка — NaCl, BaCl₂; $T=310$ — 340 К; угол падения пучка на подложку 60°; скорость конденсации 0,2—0,3 нм/с; толщина пленок $\delta=10$ и 80 нм. На электронограммах было выявлено шесть гало; с наибольшим $d=455$ пм при $\delta=10$ нм и $d=485$ пм при $\delta=80$ нм. Авторы по традиции полагали, что такие большие «межслоевые расстояния» обусловлены внедрением атомов углерода

между графитовыми сетками с образованием неупорядоченных, сильно пересыщенных твердых растворов внедрения углерода в углероде. Области когерентного рассеяния электронов, для которых было измерено $L_a = 1,2$ нм и $L_c = 0,8$ нм, рассматривались авторами как сильно искаженные кристаллы графита с нарушением закономерной взаимной ориентации соседних графитных сеток.

Часто предполагают, что атомы в напыленных пленках сгруппированы в алмазоподобные и графитоподобные фрагменты [102, 133, 163, 231]. В последние годы достаточно четко показано, что тонкие углеродные пленки, будучи чаще графитоподобными [162—164, 232, 233], иногда, при особых условиях их получения, в целом представляют собой поликристаллический кубический алмаз [143—159, 234] без примеси графитной фазы, причем размеры отдельных кристалликов алмаза могут достигать 5 мк и более [152—156]. Однако многообразие различных возможных структур углерода в напыленных пленках не ограничивается графитом и кубическим алмазом [187, 235]. В работах [149, 236] наряду с кубическим алмазом в осадках обнаружены фрагменты лонсдейлита и других неидентифицированных («промежуточных») фаз, отличных от графита и алмаза, причем эти фазы встречались наиболее часто. Предположительно авторы [149] отнесли их к чаониту (α -карбину). Кубический графит также наблюдался в осадках конденсации [237—238]. Но чаще исследователи «вынуждены открывать» новые кристаллические формы углерода [170, 171, 194—208, 237—246].

Так, авторы работы [237] опубликовали предварительные данные о синтезе новой кристаллической (высокобарической) фазы углерода, образующейся при сжатии монокристалла графита под давлением 150 кбар. Авторы идентифицировали кристалл как кубический: $a = 554,5$ пм, число атомов в элементарной ячейке $n = 24$, плотность $\rho = 2,80$ г/см³. В последующем эти данные, однако, были признаны ошибочными [246].

Сообщается [241, 242], что при конденсации потока углеродной плазмы в вакууме на свежем сколе монокристалла KCl наряду с мелкодисперсным алмазоподобным осадком (размер частиц ~ 1 —2 нм), дающим на электронограммах диффузные кольца, которым отвечают значения $d = 209; 115; 74$ и 59 пм, получают также россыпи ограненных микрокристалликов размером от 10 до 300 нм, дающие электронограммы монокристаллического типа. Авторы индифицировали последние в рамках кубической объемноцентрированной решетки: $a = 427,9$ пм, $n = 16$, $\rho = 4,1$ г/см³. Эта впервые синтезированная новая кристаллическая фаза углерода с плотностью, на 15% превышающей плотность алмаза, по мнению авторов [241, 242], состоит из плотно упакованных, несколько деформированных координационных тетраэдров.

Непрерывно растет семейство карбинов. В настоящее время уже известно по меньшей мере шесть разновидностей карбинов (политипов) [169—171, 194—201, 207, 208]; Уиттекер [174] считает, что их даже восемь.

Недавно опубликовано сообщение о синтезе чаонита — «новой гексагональной аллотропной формы углерода» [247] — из прессованных таблеток стекловидного углерода, подвергнутых ударному сжатию до 100 ГПа. Идентификация производилась по данным электронной дифракции: $a = 893,7 \pm 4,0$ пм. Авторы работ [129—133] указывают на возможность гомогенной нуклеации и селективного роста алмаза и других форм углерода, включая карбиновые, в газовой фазе при оптимальных для каждой формы условиях; эти авторы сообщают, что при лазерном облучении жидких углеводородов образуются микроскопические крупинки алмаза и карбина.

Кристаллический карбиновый углерод обнаружен в форме тонких ламелярных прожилок и в графитовых месторождениях [248]. Как замечает Уиттекер [248], карбины не являются редкими формами углерода, они достаточно широко распространены в природе.

Необходимо иметь в виду, что карбины не обязательно должны существовать только в кристаллической форме, степень их упорядоченности (кристалличности) может быть произвольной.

Этот процесс «переоткрытия» углерода продолжается (с ускорением) и в настоящее время. Можно предполагать, что он в конце концов приведет к развитию новых, действительно полимерных представлений в области структурной физики углерода. Так, в сообщении [245] установлена принципиальная возможность существования новых кристаллических структур углерода с sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей, топологически отличных от известных модификаций: графита, алмаза и карбина. Подобные структуры могли возникать в результате образования ковалентных связей — регулярных сшивок — между спирально расположенными углеродными цепочками. Хотя кинетически образование таких полимеров углерода и затруднено, но термодинамически они, по-видимому, устойчивы из-за наличия больших энергетических барьеров, препятствующих их переходам в графит или алмаз.

Кроме того, обнаруживаются новые, неожиданные и удивительные свойства пленочного углерода. Замечено, например [249], что в результате относительно слабого точечно-локального укола цвет напыленных в вакууме пленок, предварительно термообработанных при 550 К, постепенно, со скоростью ~ 1 мм/мин, изменяется с черного на серый. При этом чем толще пленка ($\delta = 15\text{--}200$ нм), тем выше оказывается скорость движения фронта. Одновременно с изменением цвета электропроводность возрастает на порядок и выше. Термическое воздействие приводит к аналогичному эффекту. После завершения структурного превращения углеродные пленки остаются аморфными, либо состоят в основном из взаимно пересекающихся мелких участков графитной и алмазной фаз.

Пожалуй, еще резче неустойчивость метастабильного электронного распределения (по-видимому, при фиксированной ядерной конфигурации) проявляется в эффекте обратимого запоминаемого переключения, обнаруженном во многих неупорядоченных и неравновесных системах: в окислах, стеклах [250], в напыленных осадках углерода [251], в стекловидном углероде [252] и т. д. Оказывается, электрическое сопротивление этих систем при некотором пороговом напряжении (2—10 В) скачкообразно падает на несколько порядков (например, с 450 до 1,8 кОм), причем оба состояния, высоко- и низкоомное, являются метастабильными, запоминаемыми в течение нескольких суток [250—253]. Это означает, что электронная подсистема вещества может находиться в нескольких метастабильных состояниях (энергетических уровнях); т. е. вещество характеризуется неравноценностью атомов С, в частности, неодинаковой степенью их ионности, альтернированием межатомных связей, изменением характера локализации в распределении электронов вокруг атомных остовов. Предполагается [252], что под действием электрического поля в пленке образуются тонкие иглоподобные проводящие каналы, аналогично, по-видимому, тому, как происходит низкотемпературная переполаризация сегнетоэлектриков [254]. (Таким же образом объясняется эффект переключения и в нитевидных монокристаллах Sb_2S_3 [255].) Однако природа низкоомного состояния дискутируется до сих пор [250, 256].

Известно, что ЭПР-поглощение различных форм углерода обусловлено существованием по меньшей мере двух типов ПМЦ, различающихся пространственным распределением и внутренним строением. Предполагается [257], что узкий сигнал ЭПР дают неспаренные делокализованные электроны, расположенные в ароматических сетках циклически полимеризованного углерода, а источником широкого сигнала являются ПМЦ, локализованные в «аморфной» фазе системы: кислородсодержащие или более вероятно углеродные радикалы малых размеров с плоским или линейным π -сопряжением. Установлено [258], что в образцах витринита донецкого газового угля, предварительно термообработанных в течение 30 мин при 900 К, т. е. вблизи максимума концентрации ПМЦ, интенсивность сигнала ЭПР в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) обратимым обра-

многочисленных модификаций, не выполнено ни одного расчета распределения электронной плотности. История открытия и становления карбина и в научном, и в практическом аспектах — увлекательна и захватывающа сама по себе. Сейчас задача получения карбина, выяснения его структуры и свойств превратилась уже в часть общей проблемы всего элементарного (полимерного) углерода.

VIII. КОНДЕНСАЦИЯ УГЛЕРОДА И ЛАМЕЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Из парогазовой фазы, плазмы, ионно-молекулярного пучка, вообще говоря, могут образоваться (гомогенно или гетерогенно) графит, сажа, алмаз, карбин. По-видимому, тип образующейся углеродной системы определяется все же не термодинамическими, а кинетическими факторами: интенсивностью потока осаждаемых атомов углерода, их энергией и степенью кластеризации (кооперации) в потоке, структурой и температурой подложки, давлением и составом окружающей среды и т. п.

В дуге (на постоянном токе) часто образуются углеродные усы длиной до 3 см и диаметром ~ 10 мкм [53]. По сложившимся в настоящее время взглядам, ус (вискер) представляет собой свиток (рулон) из нескольких концентрически скрученных в виде спирали углеродных слоев, ориентированных перпендикулярно подложке, т. е. параллельно направлению роста (оси) вискера. Примечательно [265], что вначале растет тонкий, диаметром ~ 20 нм, «лидер», который затем утолщается.

В искусственных и природных «графитах» обнаружены характерные спирали [266]. Согласно представлениям автора работы [267], кристаллы графита растут путем присоединения атомов (или атомных группировок) к ребрам граней, смещенных по винтовой линии. Когда несколько центров кристаллизации объединяются, то образуются ступени роста высотой ~ 10 нм. Эти спирали хорошо видны в электронном микроскопе: наблюдается пирамидальный рост слоев в монокристаллах искусственных графитов [268, 269]. Обнаружены также конические кристаллы графита, состоящие из тонких пакетов графитовых слоев, каждый из которых последовательно повернут вокруг оси c ; их образование, как полагают, обусловлено спиральным (по механизму) ростом кристаллов.

Авторы работ [124, 141] в некоторых случаях наблюдали рост из ацетиленсодержащей среды на молибденовых шайбочках, нагреваемых излучением лазера ЛГ-25, полых углеродных усов с «бамбуковой» морфологией — периодической продольной структурой. Усы получались как прямыми, так и изогнутыми или спирально закрученными (в виде пружины). Дифракционные исследования показали, что базисные плоскости графита вытянуты вдоль направления роста графитовых усов, что объясняет высокую прочность усов на разрыв. Дифракция электронов позволила также установить, что при вискеризации (ошетиливании) поверхности углеродных волокон (диаметром 6 мкм) наряду с графитом выделяется и карбин, а также неидентифицированные углеродные фазы с периодами $d = 455; 390; 340; 283; 262; 247; 213; 158; 147$ и 123 пм.

Образование полых углеродных усов с внутренними цилиндрическими полостями диаметром от 2 до 50 нм наблюдалось и в других работах [270]. Тело нитей состояло из двух основных концентрических частей. Одна из них, прилежащая к осевой полости, образована длинными, вытянутыми вдоль оси слоями углерода, которые росли, по-видимому, на первой стадии процесса; вторая, наружная, образовалась, вероятно, в результате пиролитического осаждения «аморфного» углерода на последующей стадии.

Графитоидная концепция в отношении механизма роста и внутреннего строения углеродных усов, безусловно, далеко не полно отражает действительную ситуацию. Так, нитевидные кристаллы алмаза растут также из парогазовой смеси, содержащей углерод [124, 271, 272]. И вообще, начальные стадии процесса гетерогенной конденсации (полимеризации) углерода, внутренняя структура и морфология образуемых твердых продуктов (сажа, алмаз, графит, карбин, их «гибридные» формы) с системных позиций практически еще не изучались.

В этой связи представляет интерес заключение [273], что «гексагональные плоские сетки» в углеродных осадках, полученных путем разложения *n*-ксилола в тлеющем разряде, повернуты на 90° и расположены своей плоскостью перпендикулярно поверхности осаждения. О росте из газовой фазы графитовых чешуек, ориентированных базисными гранями перпендикулярно поверхности осаждения, сообщается и в работе [140].

Методом электронной микроскопии высокого разрешения проводилось исследование частично графитированных пленок [70]. Оказалось, что эти пленки содержали расположенные вертикально одно-, двух- и трехслойные «пластинки графита» с осью *c*, перпендикулярной первичному электронному пучку. Анализ полученных изображений двух- и трехслойных графитовых пластин показал, что расстояние между слоями столь ультрамелких кристаллитов значительно больше, чем в крупных кристалликах. Показано, что этот факт не связан с артефактами на изображении, а обусловлен ослаблением сил Ван-дер-Ваальса между атомными слоями.

Аналогичные особенности роста алмазных пленок из газовой фазы отмечены в работе [274]. Здесь были получены либо полностью мелкокристаллические пленки с произвольной ориентацией отдельных зерен, либо хорошо текстурированные пленки с осью текстуры (110), перпендикулярной подложке, в качестве которой брали грань (111) природного кристалла алмаза. Однако при осаждении ионных пучков на поликристаллические подложки наблюдается в основном рост кристаллов алмаза с ориентацией (111) [152—153].

В работе [275] изучали образцы, полученные в условиях статического сжатия порошкообразного графита. Содержание лонсдейлита в них составляло $\sim 70\%$, алмаза — до 20% , графита — до 10% . Обнаружены эффекты одномерной разупорядоченности в расположении базисных плоскостей лонсдейлита (001). Изучавшиеся электронно-микроскопическим методом на просвет порошки состояли из плоских частиц, отражающих пластинчатое строение зерен исходного графита. Наблюдавшиеся на электронограммах текстуры свидетельствовали о перпендикулярности плоскостей (111) алмаза, а также плоскостей (001) лонсдейлита к поверхности частиц, которую до фазового превращения представляли плоскости (001) графита. Авторы предполагают, что наблюдаемые ориентировки могли возникнуть при мартенситных превращениях графита путем так называемого продольного изгиба слоев. При переходе графит \rightarrow лонсдейлит эквивалентные системы плоскостей графита (100) трансформируются в плоскости (001) лонсдейлита, а направление [001] графита становится направлением [100] в лонсдейлите.

Размер блоков лонсдейлита, выявляемых электронно-микроскопически в темном поле в рефлексе (103), составлял ~ 4 нм, а блоков алмаза в рефлекс (111) — $10\text{--}15$ нм. Параметры решетки оказались следующими: $a_d = 251,6 \pm 0,5$ нм; $c_d = 418 \pm 2$ нм; $a_g = 355,8 \pm 0,5$ нм. Последний параметр несколько уменьшен по сравнению с величиной $a = 356,70 \pm 0,01$ нм, характерной для совершенных крупнокристаллических образцов алмаза.

Наконец, в ряде работ [168—170, 198, 207, 208, 248] отмечается достаточно совершенная огранка и пластинчатая (ламелярная, чешуйчатая) форма отдельных кристаллических частиц карбина. Предполагается, что углеродные цепи, вероятно, частично сшитые друг с другом, располагаются взаимно перпендикулярно или под дискретно изменяющимся углом к базисным граням ламели. Отсюда следует, что, как и в случае кристаллизации органических цепных макромолекул (например, полиэтилена, основной и простейшей морфологической единицей в полимерном углероде является тонкая прозрачная пластинка (ламель) толщиной ~ 10 нм. Размеры ламели в двух других направлениях, т. е. в направлениях базисных граней, намного больше и могут доходить до нескольких десятков или даже сотен микронов. Поверхность этих граней представляется весьма ровной, плоской и гладкой, без каких-либо видимых ступенек. Ламель как целое иногда способна резко изгибаться,

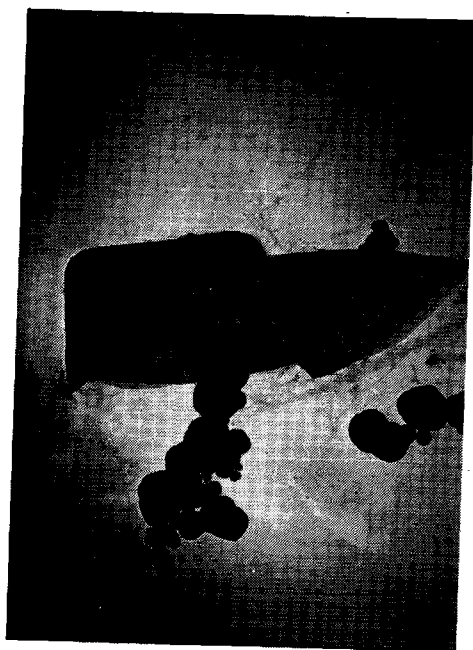


Рис. 3. Ламелярная частица α -карбина,
 $\times 20\,000$



Рис. 4. Агрегация ламелярных частиц карбина, $\times 10\,000$

Успехи химии, № 5 (вкл. к ст. В. М. Мельниченко и др.)

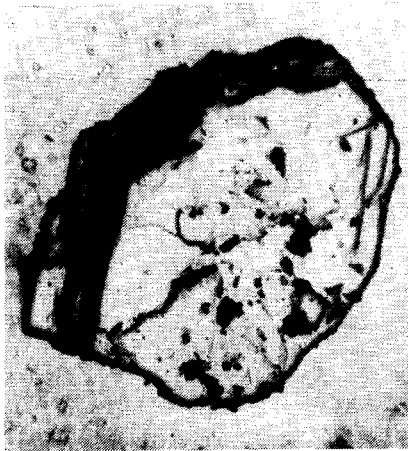


Рис. 5. Слоистая структура частицы конденсированного углерода, $\times 2000$

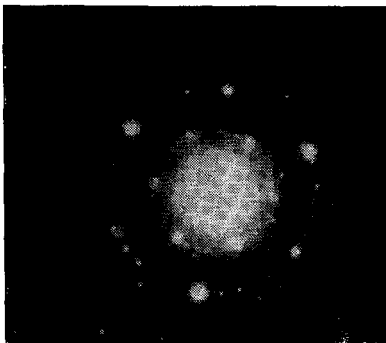
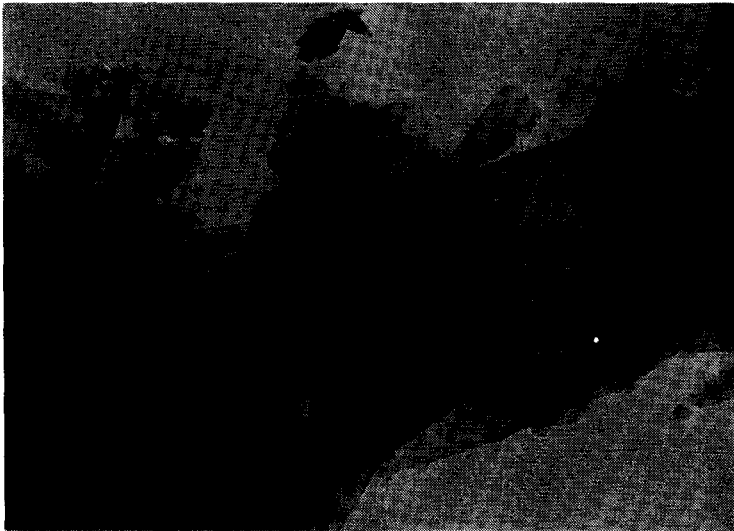


Рис. 7. Ламелярная микроструктура термообработанного антрацита (ТТО-3200 К): *a* — электронная микрофотография, $\times 25\,000$; *б* — картина электронной дифракции

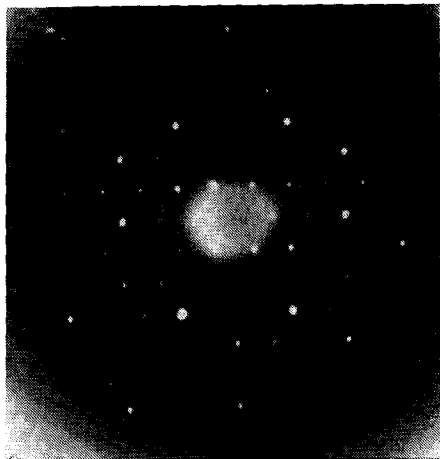


Рис. 6. Типичная электронограмма карбиновой ламели. Эталонные кольца — Au

складываться и перекручиваться (рис. 3). Несколько ламелей, накладываясь друг на друга, образуют стопки, пирамиды, агрегаты типа веера или снопа (рис. 4). В общем карбиновые частицы представляют собой конгломераты той или иной степени сложности, состоящие из отдельных ламелей.

Обнаружено, что при достаточно медленном осаждении паров углерода на холодной подложке в образующемся продукте доминируют только карбиновые формы углерода. Осадок при этом представляет собой совокупность фрагментов, в основном пластинчатой морфологии. Толстые частицы — стопки ламелей (рис. 5) — при нажатии с треском расщепляются на несколько более тонких частиц аналогично шунгиту [276]. Это наблюдение, несомненно, указывает на слоистую внутреннюю структуру больших карбиновых частиц.

Замечено также, что под действием электронного пучка наблюдаемая сначала резкая дифракционная картина (точечная или кольцевая) (рис. 6) часто постепенно расплывается и через некоторое время (~ 1 мин) исчезает. Аморфизация исследуемых объектов при облучении электронами характерна и для органических цепных полимеров [35], но не характерна для кристаллов алмаза или графита. На базисной поверхности ламели после облучения видны ямки («язвы») различной формы. Подобные фибриллярные «вакуоли» наблюдались и в работах [198, 274]. В первом случае они имели радиационное происхождение, во втором — возникали уже при осаждении углерода из газовой фазы и имели почти правильную конусообразную форму.

В поле сканирующего микроскопа иногда наблюдаются частицы и в виде волокна [207]. Поэтому исследователи предполагают ассоциацию отдельных цепных молекул углерода в однородные по составу пучки [173, 263] — своего рода протофибриллы. В таком случае плотные частицы образуются укладкой субмикроскопических волокнистых частиц [207]. По-видимому, эти экспериментально наблюдаемые фрагменты, в той или иной мере характерные для всех видов конденсированного углерода, и представляют собой основные структурные образования второго, надмолекулярного уровня организации.

Используя темнопольный контраст, методом сканирующей электронной микроскопии на просвет (который способен дать зондирование участка диаметром всего лишь 0,24 нм) в работе [277] исследована структура конденсированных из паров углеродных пленок толщиной 0,68 нм, т. е. состоящих из двух — четырех атомных слоев. Наблюдались ступеньки и слоисто-гладкие области с пространственной протяженностью более 3 нм.

Установлено [278], что частицы углерода, полученного путем восстановления политетрафторэтилена амальгамой натрия, состоят из ламелей, напоминающих ламели сферолитов политетрафторэтилена, толщиной несколько десятков нанометров.

В антрацитах, как известно [111, 112], слоистость прослеживается на всех уровнях: с оптического (пластовая форма залежей) вплоть до молекулярного. На рис. 7 проведены электронная микрофотография и соответствующая микродифракционная электронограмма частиц термографита, полученных при 3100 К [279]. Отчетливо видны пластинки толщиной $\sim 10\text{--}30$ нм. Отдельная ламель состоит из параллельно упакованных ароматических слоев, ориентированных параллельно большим граням. Цепи же в карбиновых ламелях ориентированы, по-видимому, перпендикулярно им, поскольку большинство точечных электронограмм обладает гексагональной симметрией.

Отмечается также весьма своеобразная структура у пековых коксов [280, 281]: ультразвуковым диспергированием удастся отслоить довольно тонкие пластинки (ламели), обладающие необходимой прозрачностью в проходящем пучке электронов. Отчетливо наблюдались границы ламелей, о чем свидетельствовали одинаковая оптическая плотность в пределах одной стопки ламелей и ступенчатый характер изменения плотности в пределах одной микрофотографии. Авторы работы [282] на электронных микродифрактограммах от ламелярных частиц непрокаленного нефтяного кокса наблюдали (002)- и (004)-рефлексы, от плоскостей, расположенных, как и в случае частичек мезофазы, примерно под прямым углом к плоскостям, обуславливающим рефлексy (110) и (100). Следовательно, электронный пучок проходил почти параллельно атомным слоям. Авторы интерпретировали полученные данные как результаты косой съемки, при которой частицы ориентированы предположительно перпендикулярно подложке.

В работе [283] показано, что под действием облучения пучком ионов Ag (с энергией 1,2 МэВ) тонкой углеродной фольги происходит гофрирование ее поверхности, что, в частности, выражается в появлении на электронодифракционных картинах кроме базисных рефлексов ($hk0$) также «трехмерных» отражений типа (112), (002) и других. Обнаружено также [284], что монокристаллы графита при облучении нейтронами разрушаются не непрерывно, а дискретно, т. е. путем полигонизации крупных кристаллов на более мелкие.

Иногда (рис. 8) на точечной электронограмме от ламелярной частицы монокристаллического карбина наблюдается множество слабых, но весьма узких кольцевых базисных рефлексов графита, вероятно, эпитаксиально осажденного на больших гранях карбиновой ламели. Таким образом, в данном случае система является четко двухфазной: карбин и тонкий, но протяженный слой достаточно хорошо упорядоченного графита. В связи с этим интересно вспомнить, что еще Франклин [31] часто замечала на фоне диффузной линии (002) в неграфитирующихся формах углерода (из поливинилиденхлорида, сахарного кокса, угля: 83,1% С, ТТО = 2300—3300 К) одну или две острые линии, соответствующие периодам $d = 342,6$ и 336 пм. Острый пик на фоне размытой (002)-полосы ярко выражен и для термообработанного древесного угля [285], а также при облучении графита нейтронами [286, 287]. Двухфазная графитизация подробно описана в работах [288, 289].

Это явление, очевидно, указывает на наличие достаточно протяженных кристаллических областей — «островов» в массе основного, более аморфного материала, и обычно интерпретируется в терминах гетерогенной графитации углерода путем испарения и конденсации его пересыщенных паров на центрах кристаллизации, переноса углерода в виде летучих соединений с гетероатомами и другими путями [27, 31, 37, 290—292]. Возможно, однако, что непосредственным агентом, осуществляющим эту «гетерогенную графитацию», является эпитаксиальное воздействие любых внутренних поверхностей раздела, в частности больших граней ламелярных образований. Отметим, исходя из аналогии с органическими

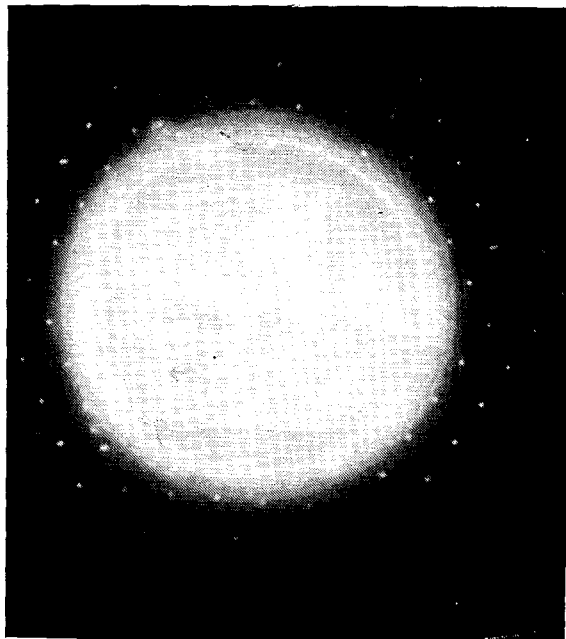


Рис. 8. Микродифракционная электронограмма ла-
мельной частицы осажденного α -карбина

полимерами, что ламелярная структура углерода, по-видимому, является весьма лабильной и легко разрушается. В сополимере стирол — изопрен уже при температуре ~ 470 К начинается резкое увеличение большого периода (60 нм), который при 520 К достигает 120 нм; одновременно число наблюдаемых малоугловых рефлексов падает с 10 до 3 [293]. При температуре выше 520 К дифракционная картина (на малых углах) полностью исчезает. Сделан вывод, что ламелярная структура не восстанавливается из расплавленного полимера при охлаждении.

Далее показано [294], что кратковременное (10—20 с) нагревание ориентированных образцов полиэтилена всего на $4,5^\circ$ выше температуры плавления приводит к резкому увеличению большого периода: от 32 до 90 нм.

«Чистых» экспериментов по конденсации (полимеризации) элементарного углерода, со всеми контролируруемыми факторами, проведено мало. Тем не менее уже сейчас можно сделать некоторые выводы.

1. Белые карбиновые осадки получают, вероятно, в наиболее мягких условиях конденсации углерода: достаточно высокий вакуум, малая интенсивность потока и низкая энергия налетающих атомов (ионов) или их групп, небольшая скорость осаждения. Цепочки растут, по-видимому, перпендикулярно подложке, не сшиваясь между собой. Возможно, что находящиеся в окружающей среде одновалентные гетероатомы (например, водород) стабилизируют цепочки, не позволяя им сшиваться. Такие, или близкие к ним, условия обеспечены при лазерном облучении в вакууме пирографитовых пластинок с последующей конденсацией паров на другой пластинке [204, 207] и (или) вблизи образующегося кратера [180—183, 199, 200]; при естественном испарении (эмиссии) углерода с более нагретых поверхностей с конденсацией паров на более холодных поверхностях [198]; при дуговом испарении спектрально чистых углей в вакуумном напылительном посту с последующей свободной кристаллизацией паров на свежем сколе кристалла каменной соли [208]; при синтезе карбина из органических соединений в тлеющем разряде [244], в низкотемпературной плазме [142, 241, 242] и т. д.

2. Алмаз (лонсдейлит), наоборот, получается в наиболее жестких условиях ведения процесса конденсации — при высокой энергии налетающих атомов (ионов); глубоко внедряясь в уже образовавшуюся пленку,

они сильно искажают ее структуру, «перемешивают» атомы углерода, способствуя их химическому сшиванию. Роль подложки незначительна. Вероятно, этим объясняется тот факт, что из ионно-молекулярных пучков в вакууме почти всегда образуются алмазные, а не карбиновые пленки [143—156]. Показано также [295], что бомбардировка потоком ионов Ag^+ , N^+ , He^+ , Ne^+ средних энергий (50—80 кэВ) тонких пленок частично трехмерно-упорядоченного графита вызывает его превращение в новую модификацию углерода, которая обладает относительно низкой электропроводностью, высокой твердостью и имеет гранецентрированную кубическую решетку с периодом $a=369$ пм (у алмаза $a=356,70$ пм). Химически активная окружающая среда и высокие давления также способствуют сшиванию углеродных атомов и цепочек с образованием алмазных форм углерода [236], что, вероятно, и происходит при росте алмаза из газовой фазы по методу Дерягина и Федосеева [124—133, 136—139]. Установлено также, что при ударных давлениях до 120 ГПа происходят фазовые превращения графита в алмаз, а алмаза — в металлический углерод [296, 297]. Стекловидный углерод под действием ударного сжатия переходит в упорядоченное состояние, вероятно, в алмазную фазу [296].

3. В обычных (средних) условиях, при достаточно высокой концентрации в газовой фазе атомов с не очень высокой энергией образуются слоистые полимеры углерода: пирографит, сажа, пироуглерод, с большей или меньшей концентрацией межцепочечных и межслоевых химических связей (сшивок) и регулярностью в их расположении.

IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все углеродные твердые вещества ранее подразделялись на три класса: 1) алмаз (лонсдейлит); 2) кристаллические графиты; 3) аморфные углероды.

По установившимся классическим представлениям такие вещества, как сажи, угли, коксы, шунгит, пироуглерод, напыленные осадки и т. д., рассматривались как системы, построенные из маленьких фрагментов (кристаллитов) графита, беспорядочно ориентированных в объеме. Считали, что основу всех углеродных веществ (исключая алмаз и лонсдейлит) составляют ароматические двумерные слои — макромолекулы. Различие между веществами, как полагали, чисто количественное и обусловлено разницей в размерах, форме, степени совершенства (планарности) и упорядоченности во взаимном расположении этих слоев. Очевидно, алмаз (и лонсдейлит) — это исключение из общего правила; алмазный тип решетки в кристаллографии и кристаллохимии породил самостоятельную подгруппу пространственных групп симметрии.

Тенденция заключить все многообразие неалмазных полимерных форм углерода в прокрустово ложе графитов в основе своей сохранилась до сих пор. Обнаружение длинных лентообразных ароматических фрагментов и алмазоподобных включений; идея аморфной бахромы — углеродных цепочек и проходных слоев (макромолекул), связывающих разные кристаллиты графита; концепция одновременного сосуществования в так называемых переходных формах углерода разнотипных атомов, характеризующихся sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей; даже открытие новых кристаллических (карбиновых) форм углерода, хотя несколько и поколебало фундамент графитоидной концепции искусственного ографитирования полимерного углерода, но не отвергло ее. Наиболее резкой критике эта концепция подверглась в дискуссии по структуре природных углей: в качестве альтернативы графитонам (ароматическим слоям) выдвигался линейно-полимеризованный углерод.

В настоящем обзоре на основе анализа экспериментальных работ и модельных представлений сделана попытка показать ограниченность графитоидных представлений не только в отношении углей, но углерода в целом. Кристаллические графиты и алмазы (двух-, трех- и многослойные) — только некоторые из форм существования полимерного углерода,

пусть даже наиболее широко распространенные, но, вероятно, не самые устойчивые. Этот факт уже сейчас является бесспорным. Кристаллический карбин, содержащий углеродные цепочки между узлами разветвления — такая же реальность, как графиты и алмазы. Если в традиционно-классическом подходе сама идея о возможности существования переходных форм углерода в кристаллическом виде (регулярного типа) представлялась абсурдом, то опыт, наоборот, указывает скорее на существование необозримо большого множества кристаллических форм углерода. Этот феномен отражает многоликость и уникальность углерода как элемента: не случайно сама жизнь на земле представляет собой биохимию именно соединений углерода.

Электронная подсистема кооперированной системы атомов углерода весьма лабильна. Она характеризуется множеством метастабильных состояний; возможные переходы из одного состояния в другое — эффекты переключения — даже при одной и той же фиксированной конфигурации ядер. Многообразны и возможные типы электронного состояния атомных «лоджий». Координация (кооперация) одного атома с другими может быть различной и характеризуется, в частности, разными координационными числами (чаще всего $z=2-4$; однако возможны и другие значения z). В этом смысле однокомпонентное вещество, состоящее, из казалось бы, одинаковых атомов С, в действительности правильнее рассматривать состоящим из разнотипных атомов, нетождественных друг другу. Возможные комбинации даже трех сортов атомов углерода (в действительности их больше) весьма многочисленны и разнообразны; по существу они представляют собой системы неопределенного состава, регулярного и нерегулярного строения.

Может оказаться, что некоторые кристаллические формы углерода (из бесконечного их многообразия) обладают уникальными свойствами: электрофизическими, магнитными, механическими и т. д.; они могут оказаться сверхпроводниками, проводниками, полупроводниками, изоляторами. Разработка принципиальных основ системного подхода, единой науки о кооперированном элементарном углероде; управляемый синтез кристаллов углерода с требуемыми свойствами, изучение их строения и свойств — таковы стратегические задачи исследователей углерода.

Алмаз как сверхтвердый материал прекрасно зарекомендовал себя на практике; графит давно и широко используется в промышленности; теперь и карбин начинает прокладывать себе дорогу. Несомненно, что полимерный углерод в целом, в виде всех разнообразных его форм и модификаций, в будущем займет одно из ведущих мест в технике среди многих материалов. Способность углерода к совместной кооперации (полимеризации), возрастающая при высоких температурах, выгодно отличает его от других полимеров, для которых характерна деструкция при нагревании.

Общий подъем науки об углероде и развитие углеродной промышленности открывает новые перспективы применения разных типов углерода в электронике, авиации, космонавтике, медицине, строительной технике и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шулепов С. В. В кн.: Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972, с. 13.
2. Яворский И. В. В кн.: Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов. Новосибирск: Наука, 1973, с. 64.
3. Мазурков В. С., Дорофеева О. В., Вилков Л. Б. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2377.
4. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973, с. 72.
5. Касаточкин В. И. В кн.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 7.
6. Кокурин А. Д. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 594.
7. Jenkins G. M., Kawamura K. Polymeric Carbond — Carbon Fibre, Glass and Char. London — New York: Cambridge University Press, 1976.
8. Walker P. L. Carbon, 1972, v. 10, p. 369.
9. Шапиро М. Д., Альтерман Л. С. В кн.: Теория и практика подготовки и коксования углей, № 7. М.: Металлургия, 1978, с. 28.
10. Шапиро М. Д., Альтерман Л. С. Химия тв. топлива, 1977, № 3, с. 17.

11. Шапиро М. Д., Альтерман Л. С. Там же, 1968, № 4, с. 60.
12. Ван-Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. М.: Госгортехиздат, 1960.
13. Given P. H. Fuel, 1960, v. 39, p. 147.
14. Hirsch P. B. Proc. Roy. Soc., 1954, v. A226, p. 143.
15. Магарил Р. З. В кн.: Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1973, с. 105.
16. Касаточкин В. И., Кухаренко Т. А., Золотаревская Э. Ю., Разумова Л. Л. Докл. АН СССР, 1950, т. 74, с. 77.
17. Касаточкин В. И., Золотаревская Э. Ю., Разумова Л. Л. Там же, 1951, т. 79, с. 315.
18. Касаточкин В. И. Там же, 1952, т. 86, с. 759.
19. Касаточкин В. И. Изв. АН СССР, ОТИ, 1953, с. 1401.
20. Касаточкин В. И., Ларина Н. К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975.
21. Русьянова Н. Д., Попов В. К. Химия тв. топлива, 1981, № 1, с. 92.
22. Бирюков Ю. В. В кн.: Термическая деструкция спекающихся углей. М.: Металлургия, 1980, с. 4.
23. Warren B. E. Phys. Rev., 1941, v. 59, p. 693.
24. Biscoe J., Warren B. E. J. Appl. Phys., 1942, v. 13, p. 364.
25. Русанова О. Д., Араскин В. П. В кн.: Теория и практика подготовки и коксования углей, № 7. М.: Металлургия, 1978, с. 34.
26. Скрипченко Г. Б., Ларина Н. К., Недошивин Ю. Н. Там же, с. 67.
27. Конкин А. А. В кн.: Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974, с. 26.
28. Blayden H. E., Gibson J., Riley H. L. Proc. of Conf. on the Ultra-Fine Structure of Coals and Cokes. London, 1944, p. 176.
29. Franklin R. E. Acta Cryst., 1950, v. 3, p. 107.
30. Franklin R. E. Ibid., 1951, v. 4, p. 253.
31. Franklin R. E. Proc. Roy. Soc., 1951, v. A209, p. 196.
32. Franklin R. E. Nature, 1956, v. 117, p. 501.
33. Касаточкин В. И. Изв. АН СССР, ОТИ, 1951, с. 1321.
34. Johnson D. J. In: Carbon Fibres, their Composites and Applications. London, 1971, p. 52.
35. Джейл Ф. Х. В кн.: Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 18.
36. Вундерлих Б. В кн.: Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 234.
37. Усенбаев К. В кн.: Исследование структуры и свойств переходных форм углерода. Фрунзе: Мектеп, 1960, с. 66, 70, 85.
38. Ruland W. Acta Cryst., 1965, v. 18, p. 992.
39. Касаточкин В. И. Химия тв. топлива, 1969, № 4, с. 33.
40. Diamond R., Hirsch P. B. Proc. Conf. on Industrial Carbon and Graphite. London, 1958, p. 193.
41. Diamond R. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1960, v. A252, p. 193.
42. Ruland W. In: Chemistry and Physics of Carbon, v. 4, New York, 1968, p. 1.
43. Ruland W. J. Appl. Phys., 1967, p. 38, p. 3585.
44. Ruland W. Polymer, 1969, v. 9, p. 1368.
45. Ergun S., Tiensuu V. H. Nature, 1959, v. 183, p. 1668.
46. Ergun S., Tiensuu V. H. Acta Cryst., 1959, v. 1, p. 1050.
47. Ergun S., Alexander L. E. Nature, 1962, v. 195, p. 765.
48. Ergun S. In: Chemistry and Physics of Carbon, v. 3, New York, 1968, p. 211.
49. Ergun S. Carbon, 1968, v. 6, p. 141.
50. Mering J., Maire J. J. Chim. Phys., 1960, v. 57, p. 803.
51. Maire J., Mering J. In: Chemistry and Physics of Carbon, New York, 1970, p. 125.
52. Литвинова В. А., Касаточкин В. И. В кн.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 35.
53. Bacon R. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 284.
54. Ruland W. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1180.
55. Ruland W. Pure Appl. Chem., 1969, v. 18, p. 489.
56. Fischbach D. B. In: Chemistry and Physics of Carbon, v. 7, New York, 1971, p. 1.
57. Курда В. С., Литвинова В. А., Хренкова Т. М. В кн.: Химия и переработка топлив. Синтетические топлива. Труды Ин-та горючих ископаемых. М., 1979, с. 138.
58. Johnson W., Watt W. Nature, 1968, v. 215, p. 384.
59. Johnson J., Marjoram J., Rose P. Ibid., 1969, v. 221, p. 357.
60. Johnson J., Tyson C. Brit. J. Appl. Phys., 1970, v. D3, p. 526.
61. Johnson J. Polymer Prepr., 1968, v. 9, p. 1316.
62. Johnson J. Proc. Int. Conf. on Carbon Fibres, their Composites and Applications. London, 1971, paper № 39.
63. Pauling L. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1966, v. 56, p. 1646.
64. Ergun S. Nature, 1973, v. 241, p. 65.
65. Ergun S., Schehl R. R. Carbon, 1973, v. 11, p. 127.
66. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. К. В кн.: Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978, с. 100.
67. Van L. Z., Crawford D., Marsh H. J. Appl. Cryst., 1975, v. 8, p. 415.
68. Мартынов М. А., Выегжинина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
69. Волкова Л. А., Волькенштейн М. В. Физика тв. тела, 1959, т. 1, с. 1272.
70. Sumio Y. J. Nobel Symposium 47: Direct Imaging of Atoms in Crystals and Molecules. Stockholm: Chem. Soc., 1978—1979, v. 14, p. 117.

71. Heidenreich R. D., Hess W. M., Ban L. L. J. Appl. Cryst., 1968, v. 1, p. 1.
72. Ban L. L., Hess W. M. Proc. X Biennial Conf. on Carbon. Lehigh Univ., 1971, p. SS, 98.
73. Ban L. L., Hess W. M. In: Petroleum Derived Carbons: Amer. Chem. Soc. Symposium, Series 21. Washington, 1976, p. 358.
74. Jenkins G. M., Kawamura K. Nature, 1971, v. 231, p. 175.
75. Jenkins G. M., Kawamura K., Ban L. L. Proc. Roy. Soc., 1972, v. A327, p. 501.
76. Phillips V. A. Metallography, 1973, v. 6, p. 361.
77. Evans E. L., Jenkins J. L., Thomas J. M. Carbon, 1972, v. 10, p. 637.
78. Oberlin A., Boulmier J. L., Durand B. Compt. rend., 1975, v. C280, p. 501.
79. Oberlin A., Terriere G. Carbon, 1975, v. 13, p. 367.
80. Ajeian B., Beckey H. D., Maas A., Nitschke U. J. Appl. Phys., 1975, v. 6, p. 111.
81. Fourdeux A., Herinck C., Perret R., Ruland W. Compt. rend., 1969, v. C269, p. 29.
82. Fourdeux A., Perret R., Ruland W. Ibid., 1970, v. C271, p. 1495.
83. Fourdeux A., Perret R., Ruland W. Proc. X Biennial Conf. on Carbon. Lehigh Univ., 1971, p. FC 22.
84. Fourdeux A., Perret R., Ruland W. Proc. Int. Conf. on Carbon Fibres, their Composites and Applications. London, 1971, paper № 9.
85. Hugo Y. A., Phillips V. A., Roberts B. W. Nature, 1970, v. 226, p. 144.
86. Johnson D. J., Crawford D., Jones B. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, p. 286.
87. Johnson D. J., Tomizuka J., Watanabe O. Carbon, 1975, v. 13, p. 529.
88. Bennett S. C., Johnson D. L., Murray R. Ibid., 1976, v. 14, p. 117.
89. McKee D. W., Mimeault V. J. In: Chemistry and Physics of Carbon, v. 8, New York, 1973, p. 151.
90. Филалков А. С. Углеродитовые материалы. М.: Энергия, 1979.
91. Solin S. A., Kobliska R. J. Amorphous and Liquid Semiconductors: Proc. V Int. Conf. London, 1974, v. 2, p. 1251.
92. Johnson D. J., Crawford D., Oates C. Proc. X Biennial Conf. on Carbon. Lehigh Univ., 1971, p. 29.
93. Чеканова В. Д., Филалков А. С. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 777.
94. Noda T., Inagaki M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 1534.
95. Noda T., Inagaki M., Yamada S. J. Non-Cryst. Solids, 1969, v. 1, p. 285.
96. Furukawa K. Nippon Kessho Gakkaishi, 1964, v. 6, p. 101.
97. Kakinoki J. Acta Cryst., 1965, v. 18, p. 578.
98. Lersmacker B., Lydien H., Knippersberg W. F. Chem. Ing. Techn., 1970, v. 42, p. 659.
99. Хоменко А. А., Смирнов Ю. Е., Соседов В. П., Касаточкин В. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 858.
100. Saxena R. R., Bragg R. H. Amer. Ceramic. Soc. Bulletin, 1973, v. 52, p. 710.
101. Saxena R. R., Bragg R. H. Carbon, 1974, v. 12, p. 210.
102. Kakinoki J., Katada K., Hanawa T. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 171.
103. Chakrabartty S. K., Berkowitz N. Fuel, 1974, v. 53, p. 240.
104. Крупский К. Н., Шмалько В. М. В кн.: Теория и практика подготовки и коксования углей. № 7. М.: Металлургия, 1978, с. 24.
105. Nelson J. B. Fuel, 1954, v. 33, p. 153.
106. Nelson J. B. Ibid., 1954, v. 33, p. 381.
107. Смирнов Р. Н., Караваев Н. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 162, с. 597.
108. Фридель Р. А. В кн.: Прикладная инфракрасная спектроскопия. М.: Мир, 1970, с. 164.
109. Hadek M., Köllny G. Fuel, v. 52, p. 220.
110. Посыльный В. Я. Химия тв. топлива, 1971, № 4, с. 17.
111. Посыльный В. Я. Там же, 1977, № 3, с. 23.
112. Посыльный В. Я. Кралн Л. А. Термографит. Ростовское кн. изд., 1873, 68 с.
113. Deno N. C., Curry K. W., Jones A. D., Keegan K. R., Rakitsky W. G., Richter C. A., Minard R. D. Fuel, 1981, v. 60, p. 210.
114. Whittaker A. G., Tooper B. J. Amer. Ceramic Soc., 1974, v. 57, p. 443.
115. Whittaker A. G., Tooper B. XI Biennial Conf. on Carbon: Extended Abstracts and Program. Catlinburg, 1973, p. 184.
116. Ruland W. Carbon, 1965, v. 2, p. 365.
117. Cartz L., Diamond R., Hirsch P. B. Nature, 1956, v. 177, p. 500.
118. Cartz L., Hirsch P. B. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1960, v. A252, p. 557.
119. Donnet J. B., Voet A. In: Carbon Black. New York — Basel, 1976, p. 87.
120. Гембицкий Л. С., Губенкова Е. Н., Верхотина Л. Н., Сперанский В. В. Высокомол. соед., 1970, т. A12, с. 259.
121. Uchida T., Shionoia J., Ho Y., Nukuda K. Proc. X Biennial Conf. on Carbon. Lehigh University, 1971, p. 31.
122. Магрудов М. А., Абдурахманов У. Высокомол. соед., 1980, т. A22, с. 2279.
123. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.
124. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. В кн.: Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977, с. 47.
125. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Синтез алмаза из газовой фазы. М.: Знание, 1973.
126. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Физико-химический синтез алмаза из газа. Киев, Техника, 1971.
127. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В., Матвеев В. В. Ж. экспер. теор. физики, 1981, т. 80, с. 413.

128. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Лаврентьев А. В., Варшавская И. Г., Матвеев В. В., Еришов В. К. Сверхтвердые материалы, 1981, № 1, с. 5.
129. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Лаврентьев А. В., Варшавская И. Г. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, с. 7.
130. Федосеев Д. В., Лаврентьев А. В., Дерягин Б. В. Коллоидный журнал, 1980, т. 42, с. 711.
131. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В. VI Междунар. конф. по росту кристаллов (Москва, 1980). Расшир. тезисы, т. 2. М., 1980, с. 51.
132. Дерягин Б. В., Спицын Б. В., Буйлов Л. Л. Там же, т. 1, с. 310.
133. Внуков С. П., Аникин Б. А., Федосеев Д. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 983.
134. Шипков Н. П., Калюшников Я. А., Шевяков В. П., Дылов Б. К., Костиков В. И., Шуленбург Б. М. Цветные металлы, 1980, № 10, с. 68.
135. Wada N., Caczi P. J., Solin S. A. Amorphous and Liquid Semiconductors. Proc. VIII Int. Confer., Cambridge, Mass., 1979, Part 1: Non-Crystalline Solids, 1980, v. 35—36, p. 543.
136. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варнин В. П., Соколова Г. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 1201.
137. Федосеев Д. В., Успенская К. С., Варнин В. П., Внуков С. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1252.
138. Федосеев Д. В., Успенская К. С. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 47.
139. Дерягин Б. В., Городецкий А. Е., Захаров А. П., Спицын Б. В. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, с. 1430.
140. Noda T., Inagaki M., Taka K. Proc. X. Biennial Conf. on Carbon. Lehigh Univ., 1971, p. 328.
141. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 149.
142. Никулин Ю. Н., Мельниченко В. М., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М. Там же, 1981, т. 256, с. 1162.
143. Аксенов И. И., Вакула С. И., Падалка В. Г. Ж. техн. физики, 1980, т. 50, с. 2000.
144. Аксенов И. И., Вакула С. И., Кунченко В. В., Матюшенко Н. Н., Остапенко И. Л., Падалка В. Г., Стрельницкий В. Е. Сверхтвердые материалы, 1980, № 3, с. 12.
145. Зорин Е. И., Сухоруков В. В., Тетельбаум Д. И. Ж. техн. физики, 1980, т. 50, с. 175.
146. Палатник Л. С., Гладких Л. И., Арикин А. В., Фукс М. Я., Колупаева З. И. Сверхтвердые материалы, 1980, № 1, с. 7.
147. Маня Р., Пампюх Р., Стоберски Л., Там же, 1981, № 3, с. 3.
148. Berg S., Andersson L. P. Thin Solid Films, 1979, v. 58, p. 117.
149. Sokolowski M., Sokolowska A., Gokiel B., Rusek A., Romanowski Z. J. Cryst. Growth, 1979, v. 47, p. 421.
150. Ojha S. M., Horström H., McCulluch D. Thin Solid Films, 1979, v. 60, p. 213.
151. Holland L., Ojha S. M. Ibid., 1979, v. 58, p. 107.
152. Чайковский Э. Ф., Пузиков В. М., Семенов А. В. Кристаллография, 1981, т. 26, с. 219.
153. Чайковский Э. Ф., Пузиков В. М., Семенов А. В. Междунар. конф. по росту кристаллов (Москва, 1980). Расшир. тезисы, т. 1, М., 1980, с. 178.
154. Spenser E. G., Schmidt P. H., Joy D. J., Sansalone F. J. Appl. Phys. Letters, 1976, v. 29, p. 118.
155. Aisenberg S., Chabot R. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 2953.
156. Aisenberg S., Chabot R. Proc. X Biennial Conf. on Carbon. Lehigh Univ., 1971, p. 327.
157. Никольский Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 954.
158. Федосеев Д. В., Кочергина А. А., Чубуркина Н. И., Внуков С. П., Дерягин Б. В. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 2138.
159. Варфоломеева Т. Д., Яковлев Е. Н., Слесарев В. Н., Боровиков Н. Ф. Алмазы и сверхтвердые матер., 1980, № 7, с. 1.
160. Нода Г. Та (Tanso), 1980, № 100, p. 7. РЖХим, 1980, 185461.
161. Strong H. M., Hanneman R. E. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 3668.
162. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972.
163. McLintock I. S., Orr J. C. In: Chemistry and Physics of Carbon, v. 11, New York, 1973, p. 243.
164. Bhagavat G. K., Nayak K. D. Proc. VII Int. Vacuum Congr. and III Int. Confer. Solid Surfaces. Vienna, 1977, G. 2, S. 1879, 1881.
165. Сладков А. М., Касаточкин В. И., Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П. Диплом на открытие № 107 от 6/XII—1971 г.; Открытия СССР 1971 года. Москва, ЦНИИПИ, 1972, № 6, с. 20.
166. Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Коршак В. В. В кн.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 17.
167. Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. Природа, 1964, № 5, с. 88.
168. Сладков А. М., Касаточкин В. И., Кудрявцев Ю. П., Коршак В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 2697.
169. Касаточкин В. И., Бабчиницер Т. М., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 353.
170. Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Попов Н. М., Коршак В. В. Там же, 1967, т. 177, с. 358.
171. Kasatoschkin V. I., Korshak V. V., Kudrjatzev Yu. P., Sladkow A. M., Sterenberg L. E. Carbon, 1973, v. 11, p. 70.
172. Carbynes: Possible Outer Space Material. Design News, 1979, v. 35, № 6, p. 55.

173. Касаточкин В. И., Казаков М. Е., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, с. 109.
174. Whittaker A. G. Science, 1978, v. 200, p. 763.
175. Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. В кн.: Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука, 1980, с. 45.
176. Нагорный В. Г., Набатников А. П., Фролов В. И., Деев А. Н., Соседов В. П. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 840; В кн.: Материалы IX Всесоюз. конф. по электронной микроскопии (Тбилиси, 1973). М., 1973, с. 256.
177. Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979, с. 29.
178. Касаточкин В. И., Усенбаев К., Жданов В. М., Сабыралиев К., Расулбаев М., Жумалиева К. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 93.
179. Рабинович И. Б., Лебедев Б. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Мартыненко Л. Я., Коршак В. В. Там же, 1966, т. 168, с. 599.
180. Nakamizo M., Kammerer R., Walker P. L. XI Biennial Conf. on Carbon. Extended Abstracts. Catlinburg, 1973, p. 187.
181. Nakamizo M., Kammerer R., Walker P. L. Carbon, 1974, v. 12, p. 259.
182. Nathan M. I., Smith J. E., Tu K. N. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 2370.
183. Harker H. Proc. X Biennial Conf. on Carbon. Lehigh Univ., 1971, p. 329.
184. Kuzmany H. Phys. Status Solidi, 1980, v. B97, p. 521.
185. Бенца В. М., Мыльников В. С., Вилесов Ф. И., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 955.
186. Сергеевич И. П., Кудрявцев Ю. П., Элизен В. М., Садовский А. П., Сладков А. М., Нефедов В. И., Коршак В. В. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 698.
187. Weissmantel C., Bewligua K., Schürer C., Breuer K., Zscheile H. Thin Solid Films, 1979, v. 61, p. LI.
188. Bohlmann F., Brehm M. Organic Magn. Resonance, 1979, v. 12, p. 535.
189. Касаточкин В. И., Сладков А. М., Асеев Ю. Г., Кудрявцев Ю. П., Егорова О. И., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, с. 346.
190. Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Асеев Ю. Г., Недошивин Ю. Н., Касаточкин В. И., Коршак В. В. Там же, 1964, т. 158, с. 389.
191. Сладков А. М., Коршак В. В., Непочатых В. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 1, с. 196.
192. Сладков А. М., Локишин Б. В., Непочатых В. П., Коршак В. В. Высокомолекул. соед., 1968, т. A10, с. 1317.
193. Коршак В. В., Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Усенбаев К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, с. 1342.
194. El Goresy A., Donnay G. Naturwissenschaften, 1969, B. 56, S. 493.
195. El Goresy A., Donnay G. Science, 1968, v. 161, p. 363.
196. Whittaker A. G., Kintner P. L. Science, 1969, v. 165, p. 589.
197. Whittaker A. G., Kintner P. L. Carbon, 1976, v. 14, p. 257.
198. Whittaker A. G., Wolten G. M. Science, 1972, v. 178, p. 54.
199. Nelson L. S., Whittaker A. G., Tooper B. Proc. X Biennial Conference on Carbon. Lehigh Univ., 1971, p. 196, 331.
200. Nelson L. S., Whittaker A. G., Topper B. High Temp. Sci., 1972, v. 4, p. 445.
201. Вдовыкин Г. П. Геохимия, 1969, с. 1145.
202. Вдовыкин Г. П. Углеродистое вещество метеоритов (органические соединения, алмазы, графит). М.: Наука, 1967.
203. Вдовыкин Г. П. В кн.: Метеориты. М.: Наука, 1974, с. 13, 167.
204. Касаточкин В. И., Казаков М. Е., Савранский В. В., Набатников А. П., Радилов Н. П. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 1104.
205. Касаточкин В. И., Штеренберг Л. Е., Казаков М. Е., Слесарев В. Н., Белоусова Л. В. Там же, 1973, т. 209, с. 388.
206. Касаточкин В. И., Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Элизен В. М. Там же, 1974, т. 214, с. 587.
207. Касаточкин В. И., Савранский В. В., Смирнов Б. Н., Мельниченко В. М. Там же, 1974, т. 217, с. 796.
208. Касаточкин В. И., Мельниченко В. М., Элизен В. М. Высокомолекул. соед., 1975, т. A17, с. 1883.
209. Bircumshaw L. L., Taylor F. M., Whiffen D. H. J. Chem. Soc., 1954, № 4, p. 931.
210. Кривошей И. В., Скоробогатов В. М. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 746.
211. Rodewald H. J. Chem. Ztg., 1965, B. 89, S. 522.
212. Coulson C. A., Poole M. D. Carbon, 1964, v. 2, p. 275.
213. Crans D. C., Snyder J. P. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7152.
214. Борисов Ю. А., Некрасов Ю. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 1693.
215. Hoffman R., Eisenstein O., Balaban A. T. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. Phys. Sci., 1980, v. 77, p. 5588.
216. Нагорный В. Г. В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1980, с. 32.
217. Samuelson L., Batra I. P., Roetti C. Solid State Communs, 1980, v. 33, p. 817.
218. Vagh A. S., Carlton B., Mrozowski S. Carbon, 1973, v. 11, p. 681.
219. Mrozowski S., Orzesko S., Vagh A. S. Ibid., 1973, v. 11, p. 681.
220. Finch G., Wilman H. Proc. Roy. Soc., 1936, v. A155, p. 345.
221. Taylor A., Laidler K. Nature, 1940, v. 146, p. 332.
222. Lonsdale K., Knaggs S., Smith L. Ibid., 1940, v. 146, p. 332.
223. Edwards O., Lipson H. Proc. Roy. Soc., 1942, v. A180, p. 226.

224. *Lipson H., Stokes A.* Ibid., 1942, v. A181, p. 111.
225. *Lukesh L.* Phys. Rev., 1950, v. 2, p. 226.
226. *Lukesh L., Pauling L.* Amer. Mineral, 1950, v. 35, p. 125.
227. Бойко Б. Т., Палатник Л. С., Деревянченко А. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, с. 316.
228. Бойко Б. Т., Палатник Л. С., Деревянченко А. С., Нечитайло А. А. Физика тв. тела, 1970, т. 12, с. 492.
229. Бойко Б. Т., Палатник Л. С., Деревянченко А. С., Горбенко Н. И. Кристаллография, 1974, т. 19, с. 191.
230. Палатник Л. С., Деревянченко А. С., Нечитайло А. А. Физика тв. тела, 1975, т. 17, с. 3126.
231. *Hauser J. J.* J. Non-Crystal Solids, 1977, v. 23, p. 21.
232. *Krivanek O. L., Gaskell P. H., Howie A.* Nature, 1976, v. 262, p. 454.
233. *Marinkovic Z., Roy R.* Carbon, 1976, v. 14, p. 329.
234. *Schmellenmeier H. Z.* Phys. Chem., 1956, B. 205, S. 349.
235. Вишневский А. С., Лысенко А. В., Кацай М. Я. Синтетич. алмазы, 1975, № 2, с. 38.
236. Товстоған В. М., Лукаш В. А., Созин Ю. И., Белякина А. В., Свирид А. А. Физ. и техн. высок. давлений (Киев), 1980, № 2, с. 37.
237. *Aust R. B., Drickamer H. G.* Science, 1963, v. 146, p. 817.
238. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варнин В. П., Внуков С. П., Теремецкая И. Г., Полянская Н. Д. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 371.
239. Федосеев Д. В., Варнин В. П. Сборник докл. VI конф. по поверхностным силам. М., 1979, с. 203.
240. *Bundy F. P., Kasper J. S.* J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 3437.
241. Матюшенко Н. Н., Стрельницкий В. Е., Гусев В. А. Письма в Ж. eksper. теор. физики, 1979, т. 30, с. 218.
242. Матюшенко Н. Н., Стрельницкий В. Е., Гусев В. А. Кристаллография, 1981, т. 26, с. 484.
243. Лысенко А. В., Цендровский В. А., Вишневский А. С. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1917.
244. Немойтин М. А., Фридлянд М. Г., Шипова Г. С. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 280.
245. Никеров М. В., Бочвар Д. А., Станкевич И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1177.
246. Шейндлин М. А. Теплофизика высоких температур, 1981, т. 19, с. 630.
247. *Setaka N., Sekikawa Y. J.* Amer. Ceramic Soc., 1980, v. 63, p. 238.
248. *Whittaker A. G.* Carbon, 1979, v. 17, p. 21.
249. *Morisaki H., Hamamoto N., Yazawa K. J.* Non-Cryst. Solids, 1975, v. 18, p. 149.
250. Костылев С. А., Шкут В. А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1978.
251. *Antonowicz K., Jesmanowicz A., Wiczorek J.* Carbon, 1972, v. 10, p. 81.
252. *Antonowicz K., Cacha L., Turlo J.* Ibid., 1973, v. 11, p. 1.
253. *Morisaki H., Saigo K., Shintani S., Yazawa K. J.* Non-Cryst. Solids, 1974, v. 15, p. 531.
254. Евланова Н. Ф., Кокцив В. А., Рошкович Л. Н. Кристаллография, 1978, т. 23, с. 856.
255. Аудзионис А. И., Григас И. П., Корпус А. С. Физика тв. тела, 1970, т. 12, с. 146.
256. Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Цэндин К. Д. Физика и техника полупров., 1981, т. 15, с. 304.
257. Икономопуло В. П. В кн.: Теория и практика подготовки и коксования углей, М.: Металлургия, 1978, с. 75.
258. Фарбер М. С., Улачковский М. Л. Там же, с. 99.
259. Шульман Л. А., Начальная Т. А., Островская Н. Ф., Подзярей Г. А. Неорганич. материалы, 1981, т. 17, с. 48.
260. Меркулов А. А., Шалуханская Э. И., Орехов С. В. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 188.
261. Магруппов М. А., Абдурахманов У. Высокомолекул. соед., 1981, т. Б23, с. 527.
262. *Cypres R., Ghodsi M., Stocq R.* Fuel, 1981, v. 60, p. 247.
263. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М. Вестник АН СССР, 1978, № 1, с. 70.
264. *Sladkov A. M.* Carbyne — a New Allotropic Modification of Carbon. In: Soviet Scientific Reviews. 1981, v. 3, p. 75—110.
265. *Wawner E. E., Debolt H. E. J.* Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 502.
266. *Horn S. H.* Nature, 1952, v. 170, p. 581.
267. *Howe J. P. J.* Amer. Ceramic Soc., 1952, v. 35, p. 275.
268. *Tsuzuki T., Komodo T. J.* Phys. Soc. Japan, 1955, v. 10, p. 81.
269. *Tsuzuki T.* Acta Cryst., 1956, v. 9, p. 90.
270. *Oberlin A., Endo M., Koyama T. J.* Crystal Growth, 1976, v. 32, p. 335.
271. Дерягин Б. В., Буйлов Л. Л., Зубков В. М., Кочергина А. А., Федосеев Д. В. Кристаллография, 1969, т. 14, с. 535.
272. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Лукьянович В. М., Спицын Б. В., Лаврентьев А. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, с. 1094.
273. Бабад-Захрянин А. А., Юшина Л. Р., Лысенко Л. Т. Изв. АН СССР, металлургия, 1979, № 5, с. 16.
274. Варнин В. П., Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Теремецкая И. Г., Ходан А. Н. Кристаллография, 1977, т. 22, с. 893.
275. Курдюмов А. В., Слесарев В. Н., Островская Н. Ф., Голубев А. С., Дубицкий Г. А., Пилипенко В. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1382.

276. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск: Карелия, 1975.
277. Isaacson M., Ohtsuki M., Ullaut M. Carbon, 1980, v. 18, p. 58.
278. Pelglaner L., Baldrian J., Jansta J., Dousek F. P., Frudural S. Ibid., 1979, v. 17, p. 317.
279. Гулязов У. Ш. Химия тв. топлива, 1979, № 1, с. 46.
280. Янко Э. А., Ли И. Ф., Лазарев В. Д. Там же, 1980, № 5, с. 129.
281. Янко Э. А., Гуренко Г. Г., Лазарев В. Д., Домрачев Б. П. Кокс и химия, 1980, № 7, с. 27.
282. Akamatu H., Kuroda H. Proc. IV Conf. on Carbon. Buffalo, 1960, p. 355.
283. Pickering M., Tait N. R. S., Toljree D. W. L. Phil. Mag., 1980, v. 42, part 1, p. 257.
284. Виргильев Ю. С., Демин А. В., Куроленткин Е. И., Никольская И. Ф., Смирнов Ю. Е. Неорганич. матер., 1979, т. 15, с. 2034.
285. Юрковский И. М., Мельниченко В. М., Карпова Д. С. Химия тв. топлива, 1978, № 2, с. 109.
286. Eeles W. T. Nature, 1960, v. 188, p. 287.
287. Eeles W. T., Sutcliffe J. M. In: Properties Reactor Materials and Effects Radiation Damags. London, 1952, p. 204.
288. Honda H., Kobayashi K., Sugawara S. Carbon, 1968, v. 6, p. 517.
289. Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 629.
290. Скрипченко Г. Б., Касаточкин В. И. В кн.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 67.
291. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. М.: Metallurgy, 1965.
292. Marsh H., Cornford C. In: Petroleum Derived Carbons. Am. Chem. Soc. Symposium, Ser. 21. Washington, 1976, p. 266.
293. Hadziioannou G., Scoulios A. Polymer, 1980, v. 21, p. 845.
294. Озерин А. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомол. соедин., 1980, т. Б22, с. 643.
295. Анисимов С. И., Сухоруков В. В., Тетельбаум Д. И., Зорин В. И. Письма в Ж. техн. физики, 1981, т. 7, с. 115.
296. Gust W. H. Phys. Rev. B: Condens. Matter., 1980, v. 22, p. 4744, 6308.
297. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Виноградов Б. В., Сакун В. Л., Степанов Г. Н. Письма в Ж. экспер. теор. физики, 1973, т. 17, с. 422.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР им. А. Н. Несмеянова