

УДК 541.67:541.142

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА:
ГЕОМЕТРИЯ, СТАБИЛЬНОСТЬ, ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР*Станкевич И. В., Никеров М. В., Бочвар Д. А.*

Дан краткий обзор описанных в литературе кристаллических модификаций углерода. Проведен подробный анализ публикаций, в которых предлагаются и обсуждаются новые типы структур, отличные от алмазной и графитовой решеток. Обсуждены геометро-топологические характеристики гипотетических модификаций углерода, их относительная стабильность, природа химических связей и структура электронного спектра.

Библиография — 129 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1101
II. Кристаллические модификации углерода, описанные в литературе	1102
III. Гипотетические кристаллические модификации углерода	1108

I. ВВЕДЕНИЕ

Атомы углерода, входящие в состав углеводородных молекул, стабильных при нормальных условиях, могут образовывать химические связи с двумя, тремя или четырьмя соседями. Как правило, в первом случае атом углерода и два его партнера располагаются на одной прямой, во втором — образуется плоский фрагмент молекулы с валентными углами, близкими к 120° , а в третьем случае реализуется расположение связей, близкое к тетраэдрическому. Эти закономерности могут быть описаны в терминах теории гибридизации, в соответствии с которой атомы углерода склонны к образованию направленных двухцентровых σ -связей с участием sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридных орбиталей; в первых двух случаях могут возникать дополнительные связи π -типа.

Многочисленные структурные данные для предельных и ненасыщенных углеводородов достаточно надежно интерпретируются в описанных выше терминах. Особый интерес представляют протяженные молекулярные системы, в которых преимущественно реализуются связи углерод — углерод. В пределе такие системы можно рассматривать как бесконечные, состоящие только из атомов углерода, и их можно разбить на две группы: 1) системы из атомов углерода или их небольших кластеров регулярной структуры, в которых положения атомов или кластеров могут оказаться случайными; 2) системы, в которых атомы в трехмерном пространстве расположены регулярно и образуют сложную связную систему, обладающую трансляционной инвариантностью. К первому, некристаллическому типу систем относятся, например, сажа, стеклоуглерод, различные аморфные углеродные пленки, ко второму типу — такие кристаллы, как алмаз (кубический и гексагональный) и графит (гексагональный и ромбоэдрический).

Алмаз и графит являются примерами протяженных систем, в каждой из которых реализуются sp^3 - и sp^2 -гибридизация, соответственно; sp -гибридизация реализуется в карбине, который по мнению открывших эту новую аллотропную форму углерода авторов работ [1, 2], состоит из линейных макромолекул.

Наряду с алмазом и графитом, структура которых хорошо изучена, в литературе описано несколько других кристаллических модификаций углерода: до восьми карбиновых форм, металлический углерод, углерод C_8 и др., структура которых пока не установлена или не доказана доста-

точно надежно [3—6]. В [7] высказывается гипотеза о том, что некоторые метастабильные фазы углерода неизвестной структуры могут возникать в процессе наращивания слоев углерода на различных кристаллических модификациях нитрида бора.

Моделирование структуры аморфного углерода представляет собой весьма сложную задачу, что является весьма существенным для интерпретации физико-химических свойств этого вещества и для создания углеродных материалов с заданными свойствами. При построении моделей аморфного углерода обычно используются структурные фрагменты известных кристаллических модификаций углерода. Так, например, в работе [8] для интерпретации структуры напыленных аморфных углеродных пленок предложена модель, в соответствии с которой структуру такой пленки можно представить как связанное образование, состоящее из фрагментов алмазоподобного и графитоподобного типов. В работе [9] отмечаются недостатки этой модели и, в частности, подчеркивается, что авторы работы [8] не учли возможности образования неалмазоподобных и неграфитоподобных фрагментов. По-видимому, с этим обстоятельством связана непригодность указанной модели для описания структуры углеродных пленок малой плотности. Данные, приведенные в [9], свидетельствуют также о том, что наиболее вероятное межатомное расстояние в полученных образцах занимает промежуточное положение между длинами простой и двойной связей; кроме того, подчеркивается наличие кратных связей. Подробный анализ экспериментальных работ и модельных представлений, используемых в настоящее время для описания строения полимерного углерода, проведен в обзоре [10].

Существование кристаллических модификаций углерода с неизвестной структурой, возникающие при моделировании структуры аморфного углерода трудности, а также поиск новых углеродных материалов с заданным набором свойств приводят к постановке нескольких теоретических проблем, которые представляются нам весьма актуальными для физической химии углерода. Необходимо выяснить, исчерпывается ли все семейство кристаллического углерода тремя описанными выше формами — алмазом, графитом, карбином, а если нет, то какие структуры могут иметь эти другие гипотетические формы углерода. Следует также рассмотреть, какие доводы можно привести в пользу возможности существования таких форм и какими физико-химическими свойствами должны обладать эти системы. Настоящая статья посвящена анализу современного состояния этих проблем, которые практически не обсуждаются в упомянутом выше обзоре [10].

II. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ, ОПИСАННЫЕ В ЛИТЕРАТУРЕ

Для алмаза существует две политипные модификации: алмаз кубический (A_K), который имеет пространственную группу симметрии $Fd\bar{3}m$ и в элементарной ячейке содержит восемь атомов углерода, и алмаз гексагональный (A_G) — лонсдейлит с пространственной группой симметрии $P6_3/mmc$, содержащий в элементарной ячейке четыре атома углерода [11, 12]. Физические свойства (плотность, твердость, электрическое сопротивление, оптические свойства) A_K и A_G очень близки, что определяется совпадением первого окружения каждого атома углерода в этих модификациях алмаза; в обеих из них валентные углы равны $109^\circ 28' 16''$, длины связей близки к $1,545 \text{ \AA}$, координационное число каждого атома углерода равно четырем. Различие во втором окружении атомов углерода в кубическом алмазе и лонсдейлите обусловлено тем, что в кубическом алмазе все слои, построенные из координационных тетраэдров, ориентированы одинаково, а в лонсдейлите каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему [13]. Фрагменты кристаллических структур A_K и A_G приведены, например, в монографии [12].

Термодинамически стабильной является кубическая модификация алмаза, которая при достаточно высоких давлениях стабильней графита,

но существует и при низких давлениях в метастабильном состоянии. Превращение алмаза в графит происходит с изменением первой координатной сферы и типа химической связи, чем обусловлены высокий энергетический барьер превращения и низкая скорость процесса. Лонсдейлит является метастабильной модификацией углерода; при высоких давлениях лонсдейлит превращается в кубический алмаз, при низких — в графит. Процессы фазовых превращений в углероде детально описаны в [11, 14].

Каждый атом углерода в алмазе образует четыре прочные ковалентные связи с соседними углеродными атомами, все связи эквивалентны друг другу. Эквивалентность связей в алмазе позволяет при расчете его зонной структуры использовать приближение эквивалентных орбиталей. Эквивалентные орбитали являются такими линейными комбинациями атомных волновых функций, которые переходят друг в друга под действием операций группы симметрии кристалла; это сокращает число независимых матричных элементов и позволяет получить зависимость энергии молекулярных орбиталей от волнового вектора вдоль симметричных направлений в обратном пространстве в аналитическом виде. Методы расчета электронного строения кристаллов со структурой алмаза подробно рассмотрены в монографии [15]. Применимость метода эквивалентных орбиталей для описания зонной структуры алмаза указывает на локализованный характер связей в алмазе, так как метод эквивалентных орбиталей особенно успешен при описании структур с локализованными связями.

Вторая аллотропная модификация углерода — это графит, который также существует в виде двух политипных форм: графит гексагональный (Γ_r) с пространственной группой симметрии $P6_3/mmc$ и четырьмя атомами в элементарной ячейке, и графит ромбоэдрический (Γ_p), имеющий пространственную группу симметрии $R\bar{3}m$ и шесть атомов углерода в элементарной ячейке [11, 12]. Графит имеет слоистую структуру, состоит из гексагональных углеродных слоев, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Структура слоев в Γ_r и Γ_p практически совпадает (координатное число углерода равно 3, длины связей близки к 1,42 Å, валентные углы равны 120°). Однако укладка слоев в этих двух модификациях различна, что и приводит к различию их кристаллических структур [11, 16]. В гексагональном графите каждый третий слой повторяет первый, а каждый второй сдвинут относительно первого таким образом, что половина атомов каждого слоя расположена соответственно над и под центрами шестиугольников соседних слоев. Последовательность чередования одинаковых слоев в Γ_r можно условно изобразить символом ...АВАВАВ... В ромбоэдрическом графите каждый четвертый слой повторяет первый. Последовательность чередования слоев в Γ_p можно изобразить символом ...АВСАВС.... Ромбоэдрический графит в количестве нескольких процессов всегда присутствует в образцах естественного происхождения и в продуктах механической обработки графита [16]. Высокая степень анизотропии физических свойств графита (электропроводность, оптические, тепловые свойства) связаны с тем, что взаимодействие между гексагональными слоями в графите намного слабее внутрислоевых взаимодействий (расстояние между слоями графита равно 3,35 Å); физические свойства Γ_r и Γ_p близки.

Из четырех валентных электронов каждого атома углерода в графите три электрона участвуют в образовании локализованных σ -связей с соседними атомами. Четвертый валентный электрон расположен на $2p$ -орбитали, ось симметрии которой перпендикулярна плоскости гексагонального слоя и принимает участие в образовании связей π -типа, составляющих протяженную делокализованную π -электронную систему. Ортогональность орбиталей электронов σ - и π -систем приводит к тому, что основные качественные характеристики зонной структуры графита могут быть получены в π -электронном приближении, в котором от каждого атома учитывается только по одному $2p$ -электрону и предполагается, что эти подвижные π -электроны движутся в поле жесткого σ -остова.

Так как взаимодействие между слоями в графите, имеющее ван-дер-ваальсов характер, достаточно слабо, то при расчете зонной структуры графита часто используется двумерная модель. Двумерная модель приводит к равной нулю ширине энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости и к сильной анизотропии свойств графита, что согласуется с экспериментом и с результатами, полученными на трехмерной модели. Для получения количественного согласия теории с экспериментом нужно учитывать также межслоевое взаимодействие. Свойства графита описаны в [16], методы расчета его зонной структуры изложены, например, в работах [17, 18].

Основные свойства графита и алмаза к настоящему времени нашли адекватное теоретическое описание, поэтому основные усилия в этой области направлены сейчас на изучение алмазоподобных и графитоподобных систем с менее совершенной и более неопределенной структурой (влияние дефектов, получение слоистых соединений графита с различными металлами, описание зонной структуры и свойств неграфитированного углерода и т. д.), а также процессов взаимных превращений углеродных модификаций и условий их образования [11, 16, 19, 20]. Кроме того, алмаз и графит можно рассматривать как модельные системы, на которых можно проверять различные новые методы и приближения физики твердого тела и квантовой химии.

Как было отмечено выше, кроме алмаза и графита существуют и другие кристаллические модификации углерода, структура которых пока неизвестна или же изучена недостаточно надежно. В 1979 г. появилось сообщение [5] о синтезе новой, кубической модификации углерода с пространственной группой симметрии $Im\bar{3}$, имеющей 16 атомов углерода в элементарной ячейке. Новая кристаллическая модификация углерода, названная авторами C_8 , получена при конденсации потоков углеродной плазмы на охлаждаемые подложки; C_8 образуется в виде вкраплений монокристаллов размером до 3000 Å в углеродной пленке. Теоретическая плотность новой модификации $\rho = 4,1$ г/см³, т. е. больше плотности алмаза (3,51 г/см³); микротвердость C_8 превышает микротвердость алмаза, координационное число равно 4, период объемно-центрированной решетки составляет 4,28 Å. Эта модификация углерода состоит из координационных тетраэдров [21], таких же как в A_4 и A_6 , но несколько деформированных и упакованных более плотно. Валентные углы в модификации C_8 отличаются от тетраэдрических (90° и 125°16'), длины связей также различны и сильно укорочены (1,42 и 1,23 Å).

Структуру C_8 можно представить как результат поликонденсации кубана C_8H_8 [22], при которой водород полностью удален, а вершины углеродных кубиков связаны между собой химическими связями. Длины связей между вершинами отдельных кубиков равны 1,23 Å, что близко к длине тройной связи в ацетилене; однако в кубане длина связи C—C равна 1,55 Å [23]. Сочетание координационного числа 4 и длин связей 1,42 и 1,23 Å в C_8 не совсем обычно и противоречит эмпирическим закономерностям, установленным для длин связей в молекулах [24], согласно которым для атома углерода, образующего четыре связи, характерны длины связей $\sim 1,54$ Å. Некоторые дифракционные линии на рентгенограммах, близкие к найденным в [5] для C_8 , были обнаружены для углеродных частиц, полученных в результате воздействия лазерного луча на капли октана, декана и изооктана [25], тем не менее отличие длин связей в C_8 от классических свидетельствует о том, что кристаллическая структура C_8 нуждается в дополнительном экспериментальном подтверждении.

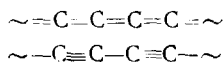
Сообщение [6] о получении (при ударном сжатии монокристалла графита до давлений > 150 кбар) метастабильной при атмосферном давлении модификации углерода, имеющей кубическую решетку с периодом 5,445 Å и 24 атомами в элементарной ячейке, также не подтверждено окончательно. Отдельные межплоскостные расстояния, определенные в [6], встречаются в углеродных порошках, полученных при кристаллизации углерода из газовой фазы, а также в тех же порошках, подвергнутых действию высоких давлений и температур, соответствующих обла-

сти стабильности алмаза [26]. Пространственная группа симметрии этой модификации не установлена. Авторы работы [6] приводят лишь набор пространственных групп, совместимых с наблюдаемыми дифракционными линиями. Плотность модификации равна $2,8 \text{ г/см}^3$, т. е. промежуточна между плотностью алмаза и графита ($2,265 \text{ г/см}^3$) [16].

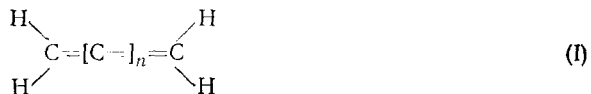
В 1963 г. была опубликована [27] фазовая диаграмма состояний углерода, на которой при высоких давлениях ($p > 600$ кбар) отмечена область термодинамической стабильности твердого металлического углерода (углерод III). В работе [4] сообщалось о получении при высоких давлениях металлического углерода, но структура последнего не определена. Современные представления о фазовой диаграмме состояний углерода подробно изложены в [28].

Кроме перечисленных выше сообщений о новых кристаллических модификациях углерода, существует множество работ, посвященных исследованию кристаллических модификаций углерода карбинового типа. В настоящее время насчитывается до восьми модификаций карбина [3] (α -карбин, β -карбин и др.), но кристаллическая структура ни одной из этих модификаций пока не установлена.

Согласно работам [1—3, 29, 30], карбин представляет собой кристаллическую модификацию углерода, состоящую из достаточно длинных (число атомов углерода $\sim 10^3$) линейных углеродных цепочек, слабо взаимодействующих между собой. В идеальном случае возможны две карбиновые формы, которые могут быть описаны классическими структурными формулами



В этих системах не представлены концевые группы, что является на самом деле весьма существенным для понимания структурных различий этих соединений. В первом случае макромолекула имеет вид



и относится к кумуленовому типу. Во втором случае реализуется полииновый тип макромолекулы



В случае чисто углеродной макромолекулы должна реализовываться структура промежуточного типа.

Данные [31] по комбинационному рассеянию света указывают на присутствие в спектре минерала чаонита [32] полосы при 2140 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям тройной связи $-\text{C} \equiv \text{C}-$; однако одного этого факта недостаточно для заключения о линейности молекул чаонита и тем более всех карбиновых модификаций углерода. В дальнейшем под карбином в данном обзоре понимаются как модификации углерода с линейным строением составляющих их макромолекул, так и кристаллические модификации углерода с неустановленной структурой, которые относят к карбиновым формам углерода; однако впоследствии может оказаться, что некоторые карбиновые модификации углерода, известные в настоящее время, не состоят из линейных молекул. Предлагаемое соглашение о терминологии оправдано тем, что термин «карбин» широко проник в литературу и применяется как в отношении модельных систем, состоящих из линейных углеродных макромолекул [33—36], так и в отношении кристаллических модификаций углерода, структура которых установлена недостаточно надежно или неизвестна [1—3, 25, 26, 29, 37, 38].

Методы получения карбина весьма разнообразны: синтез из ацетилена [30, 39]; осаждение паров углерода, полученных при сублимации графита лазерным лучом, на стеклянную или иную подложку [40]; полу-

чение белой пленки карбина при пропускании электрического тока через графитовый стержень [41]; плазмохимические методы [42, 43] и др. [44, 45]. К сожалению, ни одним из этих методов не удается получить монокристалл карбина достаточно больших размеров, что необходимо для расшифровки кристаллической структуры. Монокристаллы карбина (чаюита), обнаруженные в метеоритном кратере [32], в месторождениях естественного графита [37], в метеорите [46], также слишком малы для того, чтобы можно было определить их кристаллическую структуру.

Данные, полученные при исследовании карбиновых модификаций углерода, приводят к следующим представлениям о его структуре и свойствах. Карбин — белое вещество [32, 37, 41, 47] с почти 100%-ным содержанием углерода, имеющее плотность, промежуточную между алмазом и графитом, и химически стойкое к окислителям и другим реагентам [48]. Монокристаллы карбина размером до 10^4 Å имеют гексагональную симметрию [1, 2, 32, 38], в элементарной ячейке содержится большое число атомов углерода (например, 144 для α -карбина и 72 для β -карбина [1, 29]), что затрудняет определение его кристаллической структуры по дифракционным данным. Согласно автору работы [3], область термодинамической стабильности карбина находится при температурах от 2600 до 3800 К. При нагревании (в атмосфере аргона, током) графит медленно превращается в линейные формы углерода, при охлаждении быстро протекает обратный процесс [49]. При давлениях >60 кбар карбиновые формы углерода переходят в алмазоподобные структуры, при понижении давления до 0,2 ат и менее карбин сублимирует.

Согласно данным [26, 50, 51], β -модификация карбина более устойчива при высоких давлениях, а α -модификация при более низких. Некоторые данные по теплоте карбина [52] указывают на квазиоднородность составляющих его молекул, но в то же время имеются сообщения [1, 54] о том, что вследствие высокой реакционной способности углеродных цепочек очень трудно избежать образования химических связей между ними (при увеличении их длины) в процессе получения карбина химическим путем. Возможно, что вследствие этого при синтезе карбина в конечном продукте всегда имеется определенное число связей между цепочками, расположение которых методами рентгеноструктурного и электронодифракционного анализа не удается определить.

В целом информация о физических свойствах карбина достаточно скудна, что приводит к произвольности теоретических построений и оценок, относящихся к карбину, так как современное состояние методов расчета электронной и кристаллической структуры твердых тел не позволяет надежно предсказывать какое-либо свойство твердого тела без обращения к экспериментальным данным. Вместе с тем необходимо отметить, что факт существования кристаллических модификаций углерода карбинового типа в настоящее время не вызывает сомнения у большинства исследователей, поскольку рентгеноструктурные и электронодифракционные методы приводят к структурным параметрам карбина, определенно отличающимся от параметров для алмаза и графита [1, 29, 47, 54, 56]. Кроме того, данные фотоэлектронной спектроскопии [55] также свидетельствуют о существенных отличиях в спектрах алмаза, графита и карбина. И, наконец, карбин имеет характерный ионный спектр (отношение концентраций ионов C_2^- и C_6^-) [49, 57], что позволяет применять ионную спектрометрию для обнаружения микровкраплений карбина в углеродных образцах естественного и искусственного происхождения.

Заметим, что в литературе, которая посвящена теоретическому исследованию электронной структуры карбина, например в работе [58], приводится значение энергии активации электропроводности в карбине $\Delta E = 1 \div 2$ эВ, полученное при измерении температурной зависимости электропроводности, и это значение отождествляется с шириной запрещенной зоны в карбине $\Delta \epsilon$. Но, согласно [59], измерения электропроводности проводились на образце, который представляет собой черный нерастворимый порошок, содержащий 98% углерода; образец был получен поликонденсацией ацетилена. В то же время известно, что при дру-

гих методах получения карбиновые формы углерода имеют белый цвет и почти 100%-ное содержание углерода. На величину энергии активации электропроводности в черном образце могли оказать влияние примеси и межзерновые границы, поэтому данные [59] о значении ΔE вряд ли корректно относить к карбиновым формам углерода. Белый цвет пленок карбина свидетельствует скорее о том, что ширина запрещенной зоны в электронном спектре карбина должна быть больше максимальной энергии фотона оптического диапазона, равной 3,3 эВ.

Макромолекулы карбина исследовались различными методами квантовой химии: в π -электронном приближении, в валентном приближении и с учетом всех электронов. Особый интерес к этому направлению в квантовой химии полимеров возник во второй половине 60-х годов [30], когда было высказано предположение о том, что карбин состоит из линейных углеродных цепочек либо из достаточно длинных углеводородных молекул вида (I), (II). Реальные различия между системами (I) и (II) проявляются прежде всего в геометрии, которая для (I) зависит от четности числа n . Углеродные скелеты молекул (I) и (II) линейны. В первом случае длины связей C—C одинаковы и близки к 1,3 Å, тогда как во втором случае они альтернируют, причем величина этого альтернирования, по видимому, мало зависит от n . Электронный спектр у систем (I) и (II) также различный. Энергия первого перехода для молекулы кумуленового типа имеет тенденцию приближаться к нулю, тогда как в случае полииновой системы существует запрещенная зона, ширина которой отлична от нуля [60—63]. При небольших значениях n влияние концевых групп весьма существенно сказывается на длинах связей C—C. В работе [64] в валентном приближении расширенным методом Хюккеля (PMX) в параметризации Кьюсака [65] с частичной оптимизацией геометрии были проведены расчеты серии соединений C_4 , C_4H_2 , C_4H_4 и C_6 , C_6H_2 , C_6H_4 ; в случае молекул C_4H_2 , C_4H_4 и C_6H_2 расчеты привели к результатам, близким к экспериментальным данным. На основании этих расчетов были проведены качественные оценки длин связей C—C в линейных молекулах C_4 и C_6 .

Автор работы [66] получил результаты, которые свидетельствуют о заметном влиянии концевых эффектов на геометрические характеристики внутренних частей молекул рассматриваемого типа, содержащих достаточно большое число атомов углерода. В [66] приведены результаты квантовохимических расчетов молекул вида C_nH_2 , C_nH_4 и C_n (линейная конфигурация) при $n \leq 18$ в валентном приближении PMX. Была использована модель, в которой предполагалось, что расстояние r между атомами углерода связано с соответствующим значением заселенности связи (по Малликену) p соотношением:

$$r = 1,860297 - 0,54869p + 0,109747p^2$$

найденным на основании расчетных данных, полученных для ацетилена, бензола, этилена и этана.

Расчет, проведенный в работе [66], носил итерационный характер. Гоффман в работе [66] подробно анализирует недостатки этой модели и, в частности, отмечает, что согласование по порядкам связей может не соответствовать минимуму полной энергии. Однако длины связей, найденные при небольшом значении n , оказались близкими к экспериментальным значениям (аллен, бутатриен, диацетилен, триацетилен), и это обстоятельство служит до некоторой степени обоснованием возможности использовать такой подход при больших значениях n . Из результатов расчетов, проведенных в [66], следует вывод о том, что влияние концевых групп на длины связей в молекулах C_n , C_nH_2 и C_nH_4 весьма существенно, во всяком случае при $n < 20$.

Для решения вопроса о возможности существования достаточно длинных молекул вида C_nH_2 , C_nH_4 и C_n была проведена целая серия квантовохимических расчетов модельных линейных систем вида C_n , состоящих из большого числа атомов углерода. Эти расчеты выполнялись в различных приближениях: на π -электронном уровне с учетом влияния σ -остова

по аддитивной схеме, с учетом всех валентных электронов (РМХ, ПДП/2, метод трехмерного электронного газа) и неэмпирическими методами [34—36, 67—73]. В некоторых из этих работ [67—72] использовалась циклическая модель Блоха. Допускалась возможность альтернирования длин соседних С—С-связей (r_1 и r_2). Среднее значение полной энергии на один элементарный фрагмент (в данном случае элементарный фрагмент состоит из двух атомов углерода) рассматривалось как функция двух независимых параметров и оптимизировалось. Все эти расчеты независимо от приближения привели к одним и тем же качественным выводам: минимум среднего значения потенциальной энергии системы $\sim C_n$ в пределе при $n \rightarrow \infty$ достигается при $r_1 \neq r_2$, причем система C_∞ оказывается стабильной по отношению к диссоциации на двухатомные фрагменты.

С одной стороны, вывод об альтернировании длин связей хорошо укладывается в теорему Пайерлса о нестабильности одномерных систем с энергетическим спектром металлического типа, так как альтернирование длин связей автоматически приводит к появлению щели в спектре, что проявляется даже в π -электронном приближении Хюккеля. С другой стороны, как показано в ряде работ, в π -электронном приближении при учете корреляционных эффектов ширина щели не равна нулю и при равенстве длин связей $r_1 = r_2$ (см. например, обзоры [58, 74]). Авторы работы [58] пришли к выводу о том, что в кумуленовых цепочках с достаточно большим числом атомов углерода реализуется антиферромагнитное состояние, и поэтому в длинных молекулах кумуленов вдали от их концов длины связей должны быть одинаковыми. Отметим, однако, что этот вывод получен в π -электронном приближении.

В заключение следует отметить, что с нашей точки зрения использование среднего значения полной энергии для оценки локальных геометрических свойств молекулы является слишком грубым приближением: модель *a priori* приводит к усредненному значению для длин связей, потому что средние значения полной энергии для систем C_n , C_nH_2 и C_nH_4 при одной и той же геометрии углеродного скелета будут стремиться к одному и тому же пределу, и интерпретировать результаты, полученные в рамках этой модели, следует осторожно. Однако выводы, полученные в работах [67—72], не противоречат возможности существования достаточно длинных молекул вида C_n , C_nH_2 и C_nH_4 . В то же время высокая реакционная способность таких систем может приводить к наличию межмолекулярных сшивок и, чтобы их избежать, нужно каким-то образом изолировать молекулы друг от друга. Один из таких способов, связанный с синтезом карбиновых форм углерода на основе тетрафторэтилена, обсуждается в работе [75].

II. ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА

1. Геометро-топологические свойства кристаллического углерода и некоторые энергетические оценки

Алмаз и графит являются двумя аллотропными кристаллическими модификациями углерода и отличаются друг от друга как типом структуры, так и координационными числами атомов [12]. Структуры алмаза и графита свободны от напряжений, так как валентные углы в них совпадают с классическими углами для четырех- и трехкоординированного атома углерода соответственно. Все связи в алмазе эквивалентны, атомы углерода находятся в структурно эквивалентных положениях. С точностью до достаточно слабых межслоевых взаимодействий положения атомов в графите также эквивалентны; связи в слое графита эквивалентны друг другу и с учетом межслоевых взаимодействий. Перечисленные особенности строения алмаза и графита (эквивалентность связей и положений атомов, отсутствие напряжений) выделяют их из множества остальных модификаций углерода, перечисленных выше; по-видимому,

этими особенностями обусловлены стабильность алмаза и графита и их большая распространенность в природе.

Если макромолекулы карбина имеют линейное строение, то валентные углы в нем должны составлять 180° , что также приводит к отсутствию напряжений, поскольку угол 180° характерен для двухкоординированного атома углерода. В структуре кумуленового типа связи $C-C$ эквивалентны и все атомы занимают эквивалентные положения, если, как и в случае графита, пренебречь межмолекулярным взаимодействием. В структуре полицинового типа эквивалентность связей нарушается, но линейная цепочка полицинового типа также свободна от напряжений. Отличие структурного типа карбина от координационного числа атомов в карбине от соответствующих характеристик алмаза и графита позволяет считать карбин третьей аллотропной кристаллической модификацией углерода.

Рассмотрим вопрос о том, возможны ли еще другие кристаллические модификации углерода, свободные от напряжения. Возможность будем понимать в чисто геометрическом плане, а критерием отсутствия напряжения условимся считать совпадение валентных углов с классическими ($109^\circ 28' 16''$, 120° и 180° для четырех-, трех- и двухкоординированных атомов углерода соответственно).

Наличие химических связей между атомами углерода в алмазе и графите дает возможность естественным образом описывать структуру этих соединений в терминах регулярных сетей. Термином «сеть» в данном обзоре называется несортированный граф с бесконечным числом вершин, расположенных в трехмерном пространстве в точках, соответствующих положениям атомов решетки. Вершины считаются смежными, если межатомные расстояния не превосходят $1,6 \text{ \AA}$. В случае алмаза соответствующий граф является связным и однородным, степень каждой его вершины равна 4. В случае графита граф распадается на бесконечное число подграфов, соответствующих отдельным слоям. Карбин также можно описать в терминах бесконечного числа подграфов, причем каждый такой подграф является линейным. С точки зрения теории графов положения вершин и длины ребер, а также их форма не являются существенными. Поэтому задача описания возможных кристаллических модификаций углерода КМУ является частным случаем задачи описания бесконечных графов, удовлетворяющих следующим свойствам: графы должны допускать геометрическую реализацию, при которой углы между ребрами (в данном случае рассматриваются отрезки, соединяющие вершины) совпадают или близки к классическим валентным углам для связей $C-C$. Кроме того, геометрический граф должен обладать свойством периодичности, причем число атомов в элементарном фрагменте не должно быть очень большим.

Таким образом, для описания структур, которые удовлетворяют необходимым требованиям теории валентности для атома углерода, можно использовать теорию графов. Обсудим вначале структуры графитоподобного типа, описываемые системой несвязных графов степени 3, каждый из которых можно представить на плоскости как периодическую структуру.

Такой подход в связи с проблемой существования новых кристаллических модификаций углерода был использован в работе [76]. Авторы этой работы в основном обсуждают геометрические графы с мозаичной структурой, образованной сочетанием различных углеродных циклов: четырех-, и восьмичленных, трех- и двенадцатичленных, а также пяти- и семичленных. Некоторые из этих плоских систем представлены на рис. 1. Во всех структурах имеются протяженные π -электронные системы. Валентные углы отклоняются от 120° ; степень каждой вершины графа равна 3. Так, например, в случае графа $(3:4,8^2)$ (рис. 1, б) два валентных угла равны 135° , а третий равен 90° . Здесь мы воспользовались обозначениями, которые удобны для некоторых однородных графов: цифра 3 обозначает степень вершины, а числа 4 и 8 — размеры циклов, к которым принадлежит каждая вершина. В графе $(3:4,8^2)$ каждая вершина при-

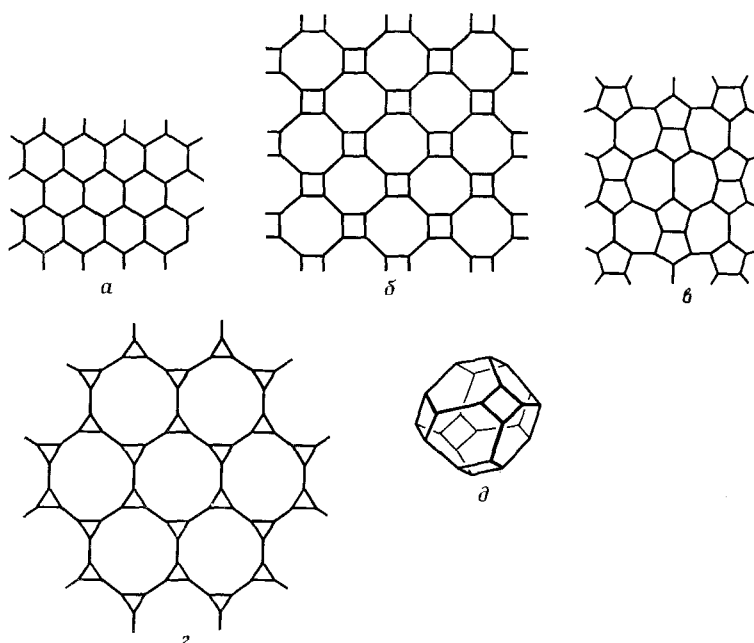


Рис. 1. Некоторые из углеродных систем, рассмотренных в [76]:
 а — слой графита ($3:6^3$); б — система ($3:4,8^2$); в — система ($3:5,7$); г — система ($3:3,12^2$), д — фрагмент трехмерной сети

надлежит одному четырехчленному и двум восьмичленным циклам, что отмечено верхним индексом 2 при цифре 8. Графитовому слою (рис. 1, а) в этих обозначениях соответствует символ ($3:6^3$). На рис. 1, в изображена также сеть ($3:5,7$), образованная из пяти- и семичленных циклов. Отклонение валентных углов от 120° в сети ($3:4,8^2$) приводит к проигрышу в энергии по сравнению с графитом, где валентные углы равны 120° . Энергия стерического напряжения $E_{\text{сн}}$ оценена авторами работы [76] по эмпирической формуле: $E_{\text{сн}} = 17,5 \Delta\theta^2$ кал/моль, где $\Delta\theta$ — отклонение валентного угла от идеального значения (120° или $109^\circ 28' 16''$ в случае sp^2 - или sp^3 -гибридизации соответственно). При оценке относительной стабильности плоских сетей учитывалась также энергия сопряжения $E_{\text{сопр}}$, вычисляемая в приближении Хюккеля.

Из трехмерных сетей, рассмотренных в [76], наибольший интерес представляет сеть, фрагмент которой изображен на рис. 1, д. Эта сеть описывается в терминах усеченных октаэдров, валентные углы (90° и 120°) достаточно сильно отличаются от тетраэдрических (энергия стерического напряжения равна 12 ккал/моль). Относительная стабильность этой системы определялась по отношению к алмазу (кубическому), а относительные стабильности графита и алмаза оценивались по разности энтальпий образования. Энергии других приведенных на рис. 1 (плоских) форм оценивались описанным выше образом и принимались равными $E_{\text{сн}} + E_{\text{сопр}}$. В результате такого анализа был получен следующий ряд стабильности (в ккал/моль): графит (0,0), кубический алмаз (0,5), гексагональный алмаз (3,0), система (в) (7,5), система (д) (12,0), система (б) (17,0). Другим сетям, рассмотренным в [76], соответствует более высокая энергия.

Из приведенного выше анализа видно, что оценки, полученные в [76], носят весьма приближенный характер. В частности, авторы [76], по существу, ограничились лишь чисто топологическим приближением и не пытались оценивать длины связей рассматриваемых ими структур углерода. Наконец, допущение о плоском характере систем, в особенности сетей из четырех- и восьмичленных циклов, недостаточно обосновано. Например, известно, что восьмичленный углеродный цикл в циклооктатетраене и его октаметилпроизводных является неплоским; поэтому воз-

никает сомнение в реальности системы (б), которая вряд ли может являться плоской.

Плоские регулярные сети являются предельным случаем конечных сетей, которые можно реализовать на сфере достаточно большого радиуса. В этом случае каждой такой сети можно сопоставить выпуклый многогранник. Возможность существования и пути синтеза некоторых из углеводородных систем, атомы углерода которых расположены в вершинах простейших многогранников: куба, трехгранной призмы, тетраэдра, додекаэдра, обсуждается в ряде работ [77—82].

Возможность реализации аналогичных ненасыщенных чисто углеродных систем — молекул, атомы которых расположены в вершинах многоугольников или полиэдров, рассмотрена в работах [83—89]. В этой связи представляют интерес некоторые результаты, полученные для малых кластеров углерода, в том числе и плоских. Так, например, в работе [83] неэмпирическим методом МО ЛКАО исследована поверхность потенциальной энергии для трехатомной молекулы C_3 . Установлено, что наиболее стабильной для нее является линейная конфигурация. Кроме того, на поверхности потенциальной энергии обнаружен локальный минимум, соответствующий трехугольной конфигурации ядер в форме равностороннего треугольника, основное состояние — триплетное.

Недавний расчет кластера C_4 привел к неожиданному результату. Оказалось, что циклическая система в форме ромба энергетически более выгодна, чем линейная [84]. В работе [85] в рамках полумпирического приближения МЧПДП/2 обсуждается относительная стабильность различных симметричных конфигураций кластеров состава C_p ($p = 3 \div 7$). В частности, установлено, что для каждого из кластеров C_3 — C_7 существуют по крайней мере два изомера, причем абсолютный минимум энергии соответствует нелинейной конфигурации. Например, в случае C_4 наиболее стабильной конфигурацией является ромб (симметрия D_{2h}), что соответствует выводам, полученным в [84] неэмпирическим методом. Для C_6 реализуется искаженная октаэдрическая конфигурация. В случае C_4 линейная конфигурация оказалась нестабильной, однако для других кластеров C_5 , C_6 , C_7 линейным конфигурациям соответствуют локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. Относительная стабильность малых кластеров углерода обсуждена также в работе [86].

Электронное строение и относительная стабильность карбополиэдров с большим числом атомов углерода исследованы в работах [87—89]. Авторы этих работ различными методами квантовой химии провели расчеты карбододекаэдра (C_{20}), карбо-*s*-октаэдра (C_{24}), который является полиэдрическим фрагментом трехмерной сети (*d*) (см. рис. 1), и карбо-*s*-икосаэдра (C_{60}) (рис. 2). В простейшем случае использовалось приближение, аналогичное приближению Хюккеля для плоских ненасыщенных сопряженных систем, которое авторы [87—89] называли *p*-приближением. Предполагалось, что σ -скелет карбополиэдров образован двухцентровыми двухэлектронными банановыми связями, в которых принимают участие $2s$ - и $2p$ -орбитали атомов углерода. Оставшиеся *p*-орбитали направлены по радиусу описанной сферы, и электроны, ассоциированные с этими орбиталями, принимают участие в образовании *p*-системы на сфере, аналогичной π -системе в предельном случае сферы — плоскости.

Расчеты, проведенные в *p*-приближении [83], показали, что *p*-электронная оболочка карбододекаэдра незамкнутая (на верхний четырехкратно вырожденный уровень приходится два электрона), а карбо-*s*-октаэдр и карбо-*s*-икосаэдр имеют замкнутую электронную оболочку. Расчеты, проведенные с помощью РМХ, подтвердили вывод о характере электронных оболочек основного состояния карбододекаэдра, карбо-*s*-октаэдра и карбо-*s*-икосаэдра. Варьирование длин связей C — C в случае C_{20} , C_{24} и C_{60} при сохранении идеальной симметрии этих систем привели к равновесному значению, близкому к длине ординарной связи. В случае системы C_{20} из этого расчета следует, что такая молекула, если она существует, должна иметь форму искаженного додекаэдра. Естественно, сим-

метрию карбододекаэдра можно понизить, заменив два атома углерода на атомы бора и уменьшив тем самым на два общее число p -электронов. Такие системы имеют замкнутую электронную оболочку (РМХ, p -приближение) и, по мнению авторов работ [87—89], для возможности их существования пока еще не было обнаружено запрета.

Изложенные выше результаты подтверждены расчетами, проведенными по методу ППДП/2 [88, 89].

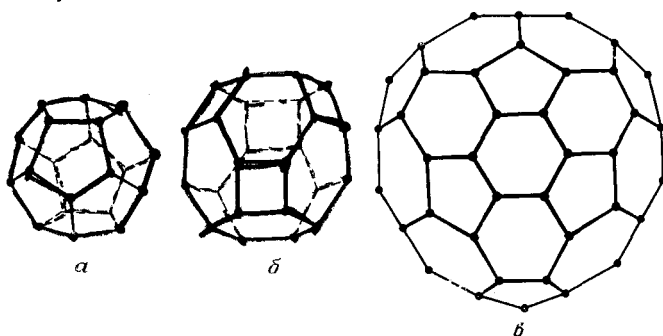


Рис. 2. Карбополиэдры: а — карбододекаэдр, б — карбо- s -октаэдр, в — карбо- s -икосаэдр [87]

Перейдем теперь к описанию некоторых связанных трехмерных бесконечных регулярных сетей, которые могут быть реализованы в трехмерном пространстве таким образом, чтобы валентные углы были равны или близки классическим. По-видимому, одна из первых работ в этом направлении [90] опубликована еще в 1946 г.; ее авторы описали структуру углерода, построенную из шестичленных циклов, развернутых друг

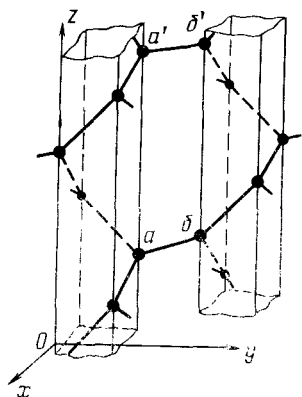


Рис. 3. Принцип построения трехмерных сетей: сшивки двух смежных цепочечных систем, имеющих оси симметрии 4_1 ; отрезки ab и $a'b'$ параллельны плоскости $z=0$

относительно друга. Такой кристаллической модификации углерода соответствует сеть, образованная в трехмерном пространстве в результате регулярных сшивок углеродных скелетов o -тетрафенилена, молекулы которого являются неплоскими. В работе [91] сеть такого типа была использована для построения одной из возможных моделей аморфного углерода.

Трехмерные сети в приложении к структурным проблемам кристаллохимии и кристаллографии систематически изучены Уэллсом, который в серии статей [92—103] о геометрических основах кристаллохимии, подытоженных в монографии [104], описал ряд трехмерных сетей, удобных для понимания топологии кристаллов сложной структуры.

В принципе произвольные трехмерные сети, в том числе и регулярного строения, могут быть легко получены с помощью операций добавления новых вершин или ребер,

например в граф, состоящий из бесконечного числа несвязных линейных графов. Проблема состоит в выборе таких графов, которые могут быть реализованы в форме, удовлетворяющей сформулированным выше требованиям.

В работах [105, 106] описан естественный способ получения некоторых из таких сетей (однородных графов степени 3), в которых валентные углы, равные 120° , сочетаются с неплоским строением; тип структуры координационный, как и в алмазе.

Заметим, что плоский слой графита можно рассматривать как результат образования химических связей, т. е. регулярных сшивок между зигзагообразными цепочками из атомов углерода, расположенных в од-

ной плоскости. Валентные углы предполагаются равными 120° , и у каждой цепочки имеются две соседние. Аналогично этому можно образовать из атомов углерода цепочку с винтовой осью симметрии n -го порядка с углами между связями вдоль цепочки, равными 120° , расположив атомы углерода на ребрах правильной прямой n -гранной призмы ($3 \leq n \leq 6$). Расположив такие призмы параллельно оси z так, чтобы каждая из них имела n соседей (рис. 3), можно образовать периодическую вдоль оси z систему сшивок между углеродными цепочками. Периодическое расположение цепочек в пространстве приведет в таком случае к образованию кристаллической структуры.

В самом деле, если допустить, что реализуется sp^2 -гибридизация атомных орбиталей, то ось симметрии третьей гибридной орбитали будет лежать в горизонтальной плоскости. Расположив множество цепочечных макромолекул с параллельными осями регулярно в пространстве таким образом, чтобы в направлении горизонтальной гибридной атомной орбитали (АО) каждого атома находился атом соседней цепочки (также имеющий гибридную АО, направленную перпендикулярно оси z), можно получить кристаллическую структуру, в которой каждый атом имеет трех соседей (двух в своей цепочке и одного в соседней), а валентные углы равны 120° . (При включении физического взаимодействия между атомами возможно искажение валентных углов в некоторых структурах.)

Так как в кристаллах невозможны оси симметрии пятого порядка, то $n \neq 5$. При $n=6$ цепочка вырождается в плоский правильный шестиугольник и сшивка таких шестиугольников приводит к образованию плоского слоя графита. Остаются два возможных варианта: $n=3$ и $n=4$. При $n=3$ углы между связями вдоль цепочки равны 120° , если выбрать сторону основания трехгранной призмы равной $r_1\sqrt{3}$ и шаг спиральной цепочки (т. е. разницу z -координат соседних атомов), равный $r_1\sqrt{2/3}$, где r_1 — расстояние между соседними атомами вдоль цепочки. Расстояние r_2 между ближайшими атомами соседних цепочек не связано с r_1 , и выбор r_2 не влияет на симметрию кристаллической структуры при $n=3$. При $n=4$ валентные углы равны 120° в том случае, когда сторона основания четырехгранной призмы и шаг спиральной цепочки равны $r_1\sqrt{2}$, где r_1 — также расстояние между соседними атомами вдоль цепочки.

Так как цепочки могут иметь разную хиральность, то при данном n возможны различные варианты сшивок, приводящие к образованию кристаллических структур. Если хиральность сшиваемых цепочек одинакова, то для данного n возможен лишь один способ сшивки, при котором каждая цепочка с винтовой осью симметрии n -го порядка окружена n цепочками той же хиральности. Структуры, образованные сшивкой цепочечных макромолекул одной хиральности, обозначим через $C_1(n_i)$, где n_i характеризует винтовую ось симметрии цепочечной макромолекулы. Символом $C_2(n)$ обозначим кристаллические углеродные структуры, в которых каждая цепочка с винтовой осью симметрии n -го порядка окружена n цепочками противоположной хиральности. В этом случае также возможен лишь один вариант сшивки. Все остальные структуры, образованные сшивкой цепочек разной хиральности, обозначим символом $C_3^i(n)$, где i — дополнительный индекс. В структурах такого типа найдутся цепочки, которые имеют соседей различной хиральности.

Некоторые из описанных выше способов сшивки цепочечных макромолекул, приводящих к образованию структур $C_1(n_i)$, $C_2(n)$ и $C_3^i(n)$, показаны на рис. 4. Очевидно, что можно построить бесконечное множество структур типа $C_3^i(n)$; однако в модификациях такого типа элементарные ячейки будут содержать слишком большое число атомов.

Рассмотрим более подробно кристаллические структуры некоторых модификаций.

а) Модификация $C_1(4_i)$

Модификация $C_1(4_i)$ образована сшивкой цепочечных углеродных молекул, имеющих винтовые оси симметрии 4_i . Каждая из цепочек имеет четырех соседей той же хиральности. Все связи являются эквивалент-

ными, поэтому можно предположить, что $r_1=r_2=r$. В двух направлениях, перпендикулярных друг другу и оси 4, каждой цепочки, расположены спиральные цепочки той же хиральности, что и исходные.

Пространственная группа симметрии образовавшейся структуры — $I4_32$ (см. [107], с. 90, 104, № 220). Решетка Браве — объемно-центрированная кубическая (ОЦК), в элементарной ячейке восемь атомов углерода; параметр решетки $a=2\sqrt{2}r$. Плотность этой модификации ρ (г/см³) зависит от параметра r (Å), характеризующего расстояния между соседними атомами углерода: $\rho=7,04/r^3$. Например, $\rho=2,46$ г/см³ при $r=$ $=1,42$ Å, $\rho=1,93$ г/см³ при $r=1,54$ Å.

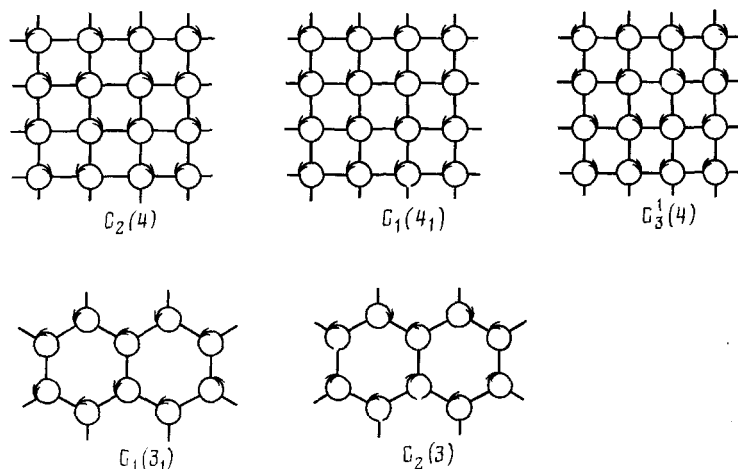


Рис. 4. Классификация некоторых из трехмерных кристаллических модификаций углерода, которые образованы сшивками цепочечных макромолекул, имеющих винтовые оси симметрии разной ориентации [123]; ориентация осей указана стрелками

Каждый атом углерода в модификации $C_1(4_1)$ расположен в одной плоскости со своими соседями, но плоскости, соответствующие тройкам концевых атомов во фрагментах C_6 этиленоподобного типа, пересекаются под углом $70^\circ 32'$. В силу полной симметрии структуры, при учете взаимодействия между атомами не должно происходить существенных искажений валентных углов.

Энантиоморфная модификация $C_1(4_3)$, образованная сшивкой цепочечных углеродных макромолекул, имеющих винтовые оси симметрии 4_3 , имеет пространственную группу симметрии $I4_32$. Скалярные физические свойства обоих энантиомеров должны совпадать.

б) Модификация $C_2(4)$

Структура $C_2(4)$ и ее проекция на плоскость (001) показана на рис. 5. Модификацию $C_2(4)$ можно рассматривать как результат образования регулярных сшивок между цепочечными углеродными макромолекулами, обладающими винтовыми осями симметрии 4_1 и 4_3 . Каждая цепочка имеет четырех соседей противоположной хиральности. Все валентные углы могут быть выбраны равными 120° , если не учитывать возможных искажений углов под влиянием межатомных взаимодействий.

В отличие от модификации $C_1(4_1)$ связи внутри цепочки и между цепочками не эквивалентны друг другу. Это связано с тем, что плоскости, содержащие атом углерода и его первое окружение, для ближайших атомов соседних цепочек совпадают (плоский фрагмент C_6), в то время как вдоль цепочки возникают неплоские фрагменты C_6 , с углом поворота соответствующих плоскостей, равным $70^\circ 32'$ (таким же, как и в $C_1(4_1)$). Пространственная группа симметрии этой модификации $I\bar{4}m2$ (см. [107], с. 80, 96, № 119). Решетка Браве — тетрагональная объемно-центрированная; в элементарной ячейке содержится 16 атомов углерода, вPrimitive — 8. Параметры элементарной ячейки: $a=b=2(r_1+r_2)$, $c=$

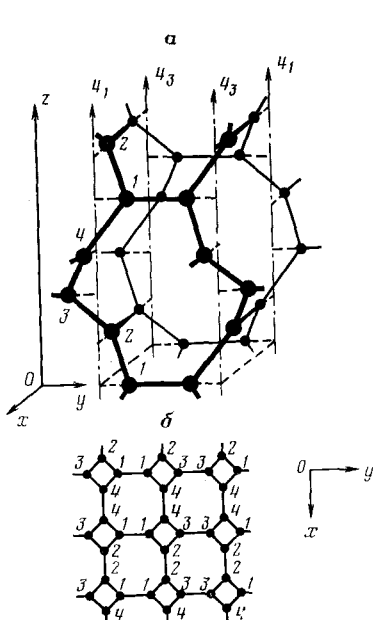


Рис. 5

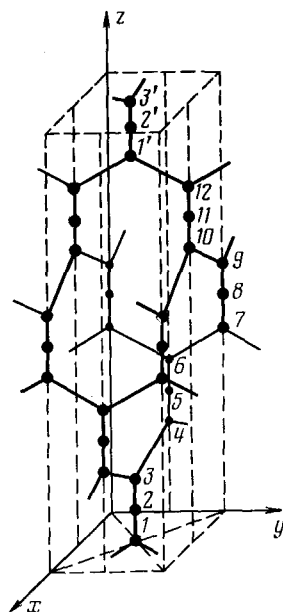


Рис. 6

Рис. 5. Кристаллическая структура модификации $C_2(4)$ [112]: a — фрагмент структуры, b — вид сверху; одинаковые цифры соответствуют атомам, z -координаты которых равны или отличаются на величины, кратные периоду трансляции вдоль оси z

Рис. 6. Кристаллическая структура алленоглерода; атомы 1—12 образуют базис структуры

Рис. 7. Кристаллическая структура полиноалмаза [110]

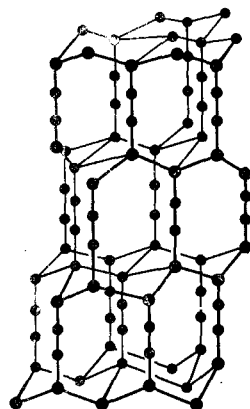


Рис. 7

$=2\sqrt{2}r_1$. Базис решетки состоит из восьми атомов; объем элементарной ячейки $v=8\sqrt{2}r_1(r_1+r_2)^2$. Плотность этой модификации ρ зависит от двух параметров r_1 и r_2 : $\rho=28,16/r_1(r_1+r_2)^2$. При $r_1=1,48$ Å и $r_2=1,34$ Å находим $\rho=2,39$ г/см³.

в) Модификации $C_1(3)$ и $C_2(3)$

Модификация $C_1(3_1)$ и энантиоморфная ей модификация $C_1(3_2)$ имеют пространственные группы симметрии $P6_222$ и $P6_322$ соответственно (см. [107], с. 85, 100, № 183 и № 184). Модификация $C_1(3_1)$, образованная сшивкой цепочечных углеродных макромолекул, имеющих винтовые оси симметрии 3_1 , имеет примитивную гексагональную решетку Браве, содержащую 6 атомов углерода в элементарной ячейке. Параметры элементарной ячейки: $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $a=b=(2r_1+3r_2)/\sqrt{3}$, $c=r_1\sqrt{6}$, где r_1 — расстояние между соседними атомами вдоль цепочек, r_2 — расстояние между ближайшими атомами соседних цепочек [106]. Углы поворота плоскостей, содержащих атом и его ближайшее окружение, при переходе к соседнему атому вдоль цепочки и к соседнему атому соседней цепочки равны $70^\circ32'$ и $38^\circ56'$ соответственно. Плотность модификации $C_1(3_1)$ при $r_1=r_2=r$ определяется выражением: $\rho=6,76/r^3$; при $r=1,48$ Å получаем $\rho=2,08$ г/см³.

Модификация $C_2(3)$ образована сшивкой цепочечных углеродных макромолекул, имеющих винтовые оси симметрии 3_1 или 3_2 . Каждая цепочка имеет три соседние цепочки противоположной хиральности. Решетка Браве — гексагональная, дважды объемно-центрированная, в элементарной ячейке содержится 18 атомов углерода, пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$ (см. [107], с. 84, 98, № 166). Параметры решетки: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 2r_1 + 3r_2$, $c = r_1\sqrt{6}$, где r_1 и r_2 имеют тот же смысл, что и для модификации $C_1(3_1)$. Углы поворота плоскостей, содержащих атом и его первое окружение, при переходе от атома к его соседу вдоль и между цепочками, равны $70^\circ 32'$ и 0° соответственно.

Следует отметить, что проекции описанных структур на плоскость (001) совпадают по виду с некоторыми из плоских углеродных сеток, которые обсуждались в работе [76] в связи с оценкой возможности существования гипотетических плоских структур углерода (см. рис. 1 и рис. 5).

Отметим также, что из кристаллических модификаций углерода вида $C_1(n_1)$, $C_2(n)$ и $C_3^i(n)$ формальной заменой связей C—C на фрагменты —C \equiv C— получаются новые кристаллические структуры. В кристаллических модификациях углерода такого типа реализуется формально гибридизация двух видов: sp^2 - и sp -гибридизация. По классификации Касатокина [53], эти модификации относятся к переходным формам углерода.

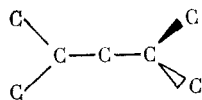
В результате сшивок цепочечных углеродных макромолекул можно построить еще одну однородную сеть C_∞ . Рассмотрим плоскую линейную цепочечную макромолекулу, состоящую из бесконечного числа атомов углерода и имеющую *транс*-конфигурацию. Пусть длины всех связей одинаковы и равны r_1 , а все валентные углы равны 120° . С помощью операции трансляции в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, с вектором трансляции длины $r_1\sqrt{3}$ построим из исходной цепочечной макромолекулы бесконечное семейство ее образов, которые расположены в параллельных эквидистантных плоскостях. Из способа построения следует, что середины всех связей полученного таким образом семейства молекул расположены в одной и той же плоскости, которую мы обозначим через \bar{S}_0 . Совокупность всех макромолекул образует слой S_0 , состоящий из цепочечных макромолекул, расположенных в параллельных плоскостях и отстоящих друг от друга на расстояние $r_1\sqrt{3}$. Направим ось z перпендикулярно плоскости \bar{S}_0 , и начало координат расположим в этой плоскости. Тогда каждый атом слоя \bar{S}_0 имеет z -координату, равную либо $r_1/4$, либо $-r_1/4$.

Построим еще один такой слой S_1 . Повернем его по отношению к исходному на 90° и, сохранив ориентацию оси z , расположим его над слоем S_0 на расстоянии r_2 таким образом, чтобы каждому атому слоя S_0 с координатой $r_1/4$ относительно плоскости \bar{S}_0 соответствовал атом слоя S_1 с z -координатой $-r_1/4$ относительно плоскости \bar{S}_1 , причем так, чтобы оба атома были расположены на одном перпендикуляре к плоскости \bar{S}_0 . Нетрудно проверить, что такая процедура возможна.

Аналогичным образом построим слой S_{-1} , расположив его ниже слоя S_0 на расстоянии r_2 . Продолжая этот процесс неограниченно, получим бесконечную систему слоев, в которой каждый четный слой повернут по отношению к нечетному на 90° , и каждому атому с относительной z -координатой $r_1/4$, расположенному в слое S_n , соответствует атом слоя S_{n+1} относительной z -координатой $-r_1/4$, причем оба атома находятся на одной прямой, параллельной оси z .

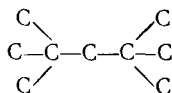
В построенной структуре все валентные углы равны 120° и содержатся фрагменты C_6 этиленового типа с развернутыми друг относительно друга на угол 90° группами C_3 . Описанная сеть C_∞ при $r_2 = r_1$ совпадает с одной из сетей, обсуждавшихся в монографии [104] (см. также [108]). Она имеет группу симметрии $I4_1/amd$, тетрагональную решетку с параметрами: $a = b = r_1\sqrt{3}$, $c = r_1 + 4r_2$, содержит восемь атомов в элементарной ячейке и может быть использована для построения новых структур.

Например, расположим на отрезках, соединяющих атомы двух соседних слоев, нечетное число (одинаковое для всех пар соседних атомов) n' атомов. При $n'=1$ длины связей могут быть выбраны такими, что в результате получится регулярная структура, которая образована фрагментами вида

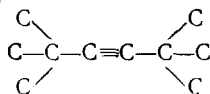


с развернутыми на 90° друг относительно друга концевыми группами. Такая геометрия характерна для соединений алленового типа [109], и эту кристаллическую модификацию углерода мы будем называть аллено-углеродом (рис. 6).

Такой же принцип построения использован в работе [110], авторы которой взяли для этой цели алмазную решетку. Если представить кубический или гексагональный алмаз как структуру сшитых углеродных слоев, образованных поликонденсированными углеродными циклами с геометрией, близкой к геометрии углеродного скелета циклогексанового цикла, то на каждой сшивке можно разместить несколько атомов (в работе [110] подробно рассматривался случай только одного атома). В результате такой процедуры слои раздвинутся за счет увеличения длины межслоевых сшивок. Однако в случае, рассмотренном авторами статьи [110], возникают несколько необычные сочетания химических связей, образованных двумя четырехкоординированными и одним двухкоординированным атомом углерода:



Более целесообразно было бы расположить четное число атомов на межслоевых сшивках, тогда возникли бы более естественные структурные элементы полиинового вида:



Модификация, полученная таким образом на основе кубического алмаза, представлена на рис. 7 (полииноалмаз).

Ряд работ посвящен исследованию относительной стабильности кристаллических модификаций углерода. Выше (с. 1110) были приведены данные по относительной стабильности плоских гипотетических углеродных систем мозаичного типа. Как было отмечено, в этих структурах имеются необычные сочетания связей, что затрудняет оценку их длины. В то же время в описанных в работах [105, 106] структурах $C_1(4_1)$ и $C_2(4)$ длины связей можно оценить [111, 112], используя для этого эмпирически найденные соотношения между межъядерным расстоянием химически связанных атомов и типом связи, а также данные о геометрии углеродного скелета углеводородных молекул, которые сопоставимы с отдельными фрагментами рассматриваемых кристаллических модификаций углерода.

В структуре $C_2(4)$ имеются связи двух типов: $\diagup \text{---} r_1 \text{---} \diagdown$ и $\diagdown \text{---} r_2 \text{---} \diagup$.

В соответствии с данными, приведенными в [24], $r_1 = 1,48 \pm 0,02$ Å и $r_2 = 1,34 \pm 0,02$ Å. Структуру $C_2(4)$ можно описать также в терминах восьмичленных циклов (в форме ванны). Эти циклы по своей геометрии должны быть близки к геометрии углеродного скелета молекулы циклооктатетраена, в котором длины связей C—C альтернируют и равны 1,462 и 1,334 Å [113]. В графите длина связи C—C увеличена по сравнению с бензолом на $\sim 0,02$ Å. Аналогично, длина связи C—C в алмазе также

Меж атомные расстояния и рассчитанные* значения энергии связи $E(C-C)$ для некоторых кристаллических модификаций углерода

Структура	$r_1, \text{\AA}$	$r_2, \text{\AA}$	$-E(C-C), \text{ккал/моль}$			
			А	Б	В	Г
Графит	1,42	—	0,0	0,0	0,0	0,0
Алмаз	1,54	—	0,3	1,0	0,9	1,5
$C_2(4)$	1,34	1,48	5,3	4,8	6,0	7,4
$C_2(4_1)$	1,48	—	14,4	14,6	23,3	32,5
β -Карбин	1,28	—	27,0	23,1	20,9	33,0
α -Карбин	1,38	1,20	34,8	25,6	24,0	32,8
Алленууглерод	1,31	1,51	18,4	16,4	9,1	8,0

* Методы расчета: А — по формуле $\epsilon(r)$ из [11,]; Б — по формуле $\epsilon(r)$ из работы [62]; В — по средним значениям энергий связи [62]; Г — по методу функционала электронной плотности [115].

увеличивается на $\sim 0,02 \text{\AA}$ по сравнению с циклогексаном ($1,52 \text{\AA}$). Эти оценки показывают, что в кристаллической модификации углерода $C_2(4)$ должны реализовываться связи, длины которых близки к $1,48$ и $1,35 \text{\AA}$.

В модификации $C_1(4_1)$ все связи являются эквивалентными (в геометрическом смысле). Внутренняя связь фрагмента C_6 этиленоподобного типа, в терминах которого можно описать кристаллическую структуру $C_1(4_1)$, по своему характеру должна быть подобна связи $C-C$ между циклами в дифениле, т. е. ее длина близка к $1,48 \text{\AA}$. Учитывая, что ближайшее окружение этой связи сохраняется при переходе к кристаллу, длина связи $C-C$ в модификации $C_1(4_1)$ была принята равной $1,48 \text{\AA}$.

При приведенных выше значениях длин связей $C-C$ в модификациях $C_1(4_1)$ и $C_2(4)$ в работах [112, 111] была проведена оценка относительной стабильности этих систем по сравнению с алмазом, графитом, и двумя модификациями карбина: α - и β -карбином.

Оценка относительной стабильности проводилась следующими способами: с помощью трех эмпирических соотношений между энергией связи и ее длиной или типом связи:

А. По формуле Дьюара — Шмейзинга [114]:

$$\epsilon(r) = -\frac{1140,593}{r} + \frac{3252,755}{r^2} - \frac{1199,129}{r^3}$$

Б. По линейному соотношению, полученному на основании данных работы [62].

В. По зависимости энергии связи от типа связи в соответствии с данными [62].

Г. Вирнально-статистическим методом [115].

Энергия связи рассматриваемых кристаллических модификаций в первых трех случаях вычислялась по формуле

$$E = \frac{1}{2} \sum_i n_i \epsilon(r_i)$$

где суммирование распространено на все связи данного атома, а n_i — число связей данного типа в расчете на один атом углерода.

Остановимся более подробно на оценке энергии связи кристалла вирнально-статистическим методом. Этот метод основан на представлении энергии основного состояния квантовой системы в форме функционала от электронной плотности [116]. Электронная плотность молекулы (кристалла) аппроксимируется суммой электронных плотностей атомов, которые вычисляются на основании расчетов атомов, выполненных в работах [117, 118]. Далее предполагается, что выполняется теорема вирнала и полная энергия вычисляется как половина потенциальной.

Потенциальная энергия вычисляется в этом приближении в рамках статистической теории с учетом кулоновского, обменного и корреляционного вкладов [115].

В таблице приведены относительные значения энергии связи для графита, алмаза, $C_2(4)$, $C_1(4_1)$, α -карбина, β -карбина и алленоуглерода, вычисленные четырьмя указанными выше способами А, Б, В, Г. Из таблицы следует, что при всех способах оценок модификация $C_2(4)$ должна быть более стабильной, чем $C_1(4_1)$, а также чем α - и β -формы карбина.

В заключение этого раздела отметим работу [119], в которой в связи с проблемой существования трехмерных углеродных структур с sp^2 -гибридизацией атомов углерода обсуждается относительная стабильность некоторых каркасных углеводородных олигорадикалов.

2. Природа химических связей и структура зонного спектра некоторых гипотетических кристаллических модификаций углерода

Известно, что алмаз является диэлектриком, причем ширина запрещенной зоны при 295 К для непрямых переходов равна 5,49 эВ [120]. Ширина запрещенной зоны в спектре графита близка к нулю, и графит является полуметаллом. Удельное сопротивление монокристаллов графита в плоскости ароматических колец на несколько порядков меньше, чем в направлении трансляционной оси c . Электронный спектр графита обсуждается в ряде работ [17, 18, 121, 122], содержащих также обширную библиографию по графиту.

Представляет интерес анализ возможных электрофизических свойств гипотетических кристаллических модификаций углерода, которые обсуждались выше. Этот вопрос рассмотрен в ряде статей для модификаций вида $C_2(4)$, $C_1(4_1)$, $C_1(3_1)$ и др. Остановимся сначала более детально на результатах исследования зонного спектра структур $C_1(4_1)$ и $C_2(4)$.

При оценке зонного спектра этих модификаций авторами работ [123—125] была использована модель, в соответствии с которой $2p$ -электроны (по одному от каждого атома), расположенные на $2p$ -орбиталях (ось симметрии каждой из этих орбиталей перпендикулярна плоскости, проходящей через соответствующий атом и три его ближайших соседа), движутся в поле σ -остова системы; в образовании этого поля принимают участие три остальных валентных электрона от каждого атома. Эта математическая модель аналогична той, которая используется при расчете неплюских сопряженных систем типа дифенила в π -электронном приближении. Полная энергия кристалла в такой модели зависит только от кристаллических орбиталей, составленных из тех $2p$ -орбиталей, которые не принимают участия в образовании σ -остова. Каждую кристаллическую орбиталь относят к определенному значению волнового вектора k и ищут в виде линейных комбинаций блоховских функций.

В несамосогласованном варианте этого метода абсолютные значения диагональных элементов гамильтониана приняты равными валентному потенциалу ионизации I_p атома углерода. Недиagonальные элементы гамильтониана $H_{\mu\nu}$ оценивались по формуле Вольфсберга — Гельмгольца $H_{\mu\nu} = -1,75 I_p S_{\mu\nu}$, где $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания атомных $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода. Взаимодействие между несоседними атомами не учитывалось.

Для модификации $C_1(4_1)$ для основных симметричных направлений в первой зоне Бриллюэна получены аналитические формулы для нахождения одноэлектронных уровней энергий в зависимости от волнового вектора k . Законы дисперсий для основных симметричных направлений в первой зоне Бриллюэна при длине связи 1,48 Å приведены на рис. 8. Значение валентного потенциала ионизации I_p принято равным 11,4 эВ. Как видно из рис. 8, модификация $C_1(4_1)$ (в рамках принятой модели) имеет зонный спектр, характерный для металлов. Значение энергии Ферми равно $-I_p$.

Расчет зонного спектра модификации $C_1(4_1)$, проведенный в рамках самосогласованного метода кристаллических орбиталей в приближении Паризера — Парра — Попла (ППП) (при учете двухэлектронных интегралов взаимодействия γ_0 только на одном центре) в случае ограниченного метода Хартри — Фока не изменяет вывода о металлическом характере

ре спектра модификации $C_1(4_1)$: значение энергии Ферми возрастает при учете межэлектронного взаимодействия на величину $\gamma_0/2$ (≈ 5 эВ).

Для оценки влияния неортогональности атомных $2p$ -орбиталей к орбиталям σ -остова на зонный спектр был проведен расчет [126] одноэлектронных энергий модификации $C_1(4_1)$ в валентном приближении (в центре первой зоны Бриллюэна). Расчет показал, что принятая модель достаточно корректно передает качественные особенности спектра, поскольку и в валентном приближении модификация $C_1(4_1)$ имеет спектр металлического характера.

В рамках той же модели в [125] проведена оценка зонного спектра модификации $C_2(4)$. Расчет проведен при длинах связей 1,48 и 1,34 Å для связей вдоль и между цепочками соответственно. В спектре модификации

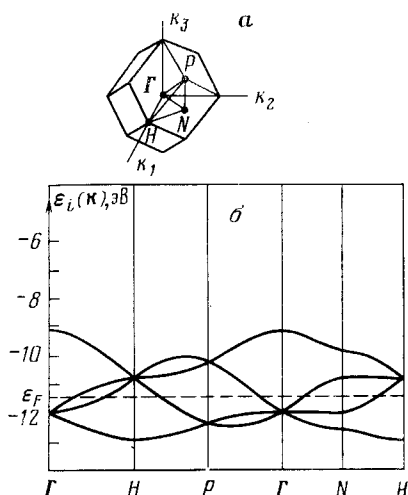


Рис. 8. Зонная структура спектра кристаллической модификации углерода $C_1(4_1)$: а — первая зона Бриллюэна (Γ — центр зоны, N — центр грани, H , P — вершины); б — зависимость одноэлектронных уровней энергии $\epsilon_i(\mathbf{k})$ от волнового вектора $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ вдоль направлений ΓH , HP , PG , ΓN , NH ; пунктирной линией показано положение уровня Ферми ϵ_F [123]

фикации $C_2(4)$ имеется запрещенная зона, причем максимальное значение одноэлектронных энергий в валентной зоне и минимальное в зоне проводимости достигаются в центре первой зоны Бриллюэна, т. е. при $k=0$. Из расчета следует, что модификация $C_2(4)$ должна иметь полупроводниковые свойства. Ширина запрещенной зоны в спектре при выбранных в [124] значениях параметров равна 2,2 эВ.

В работе [108] обсуждается спектр кристаллической модификации, построенной на основе сети C_s , описанной на с. 1116. Хотя в этой сети все валентные углы равны 120° , но сопряжение между цепочками в разных слоях полностью нарушается в отличие от рассмотренных выше модификаций $C_2(4)$ и $C_1(4_1)$. Авторы работы [108] оценили длины C — C связей для полиеновой цепочки в 1,44 Å, а для расстояния между полиеновыми цепочками получили значение 2,494 Å. При таких значениях геометрических параметров эта модификация имеет плотность 3 г/см³, т. е. промежуточную между графитом и алмазом. В приближении РМХ модификация имеет энергетический спектр металлического типа с достаточно широкими зонами, энергия уровня Ферми составляет ~ -10 эВ (следует иметь в виду, что эта величина в приближении РМХ обычно занижена на 3—5 эВ). Учет возможного альтернирования длин связей в полиеновом фрагменте не вносит качественных изменений в характер спектра в отличие от одномерного случая.

Расчеты модельных макромолекулярных углеводородных систем, проведенные с целью выяснения причин, влияющих на ширину зон в трехмерной структуре, показали, что влияние межцепного взаимодействия должно быть достаточно сильным. Авторы работы [108] отмечают, что порядки связей (по Малликену), найденные для атомов, расположенных в смежных полиеновых цепях трехмерной структуры, оказались положительными, что свидетельствует в целом о преобладании связывающего взаимодействия между цепями.

3. Некоторые соображения о возможности существования новых кристаллических модификаций углерода

В этом разделе обзора мы попытаемся провести некоторые структурные аналогии между известными кристаллическими модификациями углерода и углеводородами. Такие аналогии можно использовать как дополнительный довод в пользу возможности существования новых кристаллических модификаций углерода.

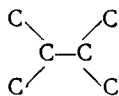
Алмазу и графиту соответствуют различные углеводородные системы, углеродные скелеты которых близки по своей структуре к локальной структуре алмаза и графита. Для графита — это бензол, нафталин и другие полиаценовые системы, коронен, поликонденсированные ароматические углеводороды; для алмаза — циклогексан, адамантан и др.

Структуру $C_2(4)$, как отмечалось выше, можно описать в терминах восьмичленных циклов, которые характерны для циклооктатетраена. Структура циклооктатетраена и его октаметил- и октафенилпроизводных хорошо изучена. Во всех трех молекулах кольцо имеет конформацию ванны. Среднее значение длины простой связи в циклооктатетраене (1,462 Å) при переходе к метил- и фенилпроизводным несколько увеличивается (1,487 и 1,493 Å соответственно). Длина двойной связи расположена в интервале 1,33—1,35 Å.

В [127] сообщается о синтезе окталена — ненасыщенного углеводорода, конденсированного из двух восьмичленных циклов. Известен интересный класс ненасыщенных углеводородов — циклофановых соединений [128]. Некоторые из этих «многоалубных» систем состоят из двух или большего числа ненасыщенных шестичленных циклов, связанных мостиковыми группами $-C_2H_2-$. Молекулы имеют интересную геометрию: планарность циклов нарушается, происходит отклонение валентных углов от стандартных, система становится напряженной.

Если теперь шестичленные фрагменты «заменить» на восьмичленные, то никаких существенных искажений валентных углов не должно быть. Возникают гипотетические системы типа $C_{24}H_{16}$ с валентными углами, близкими к идеальному. С другой стороны, углеродный скелет молекулы $C_{24}H_{16}$ представляет собой полиэдрический фрагмент модификации $C_2(4)$ (см. рис. 5). Синтез описанной выше молекулы, которая сама по себе представляет интерес, мог бы служить дополнительным доказательством в пользу возможности существования кристаллической модификации углерода типа $C_2(4)$.

Далее, кристаллические модификации углерода, которые образованы трехкоординированными атомами углерода, можно описать в терминах шестиатомных фрагментов этиленового типа:



Для того чтобы оценить возможность образования углеродных фрагментов этиленового типа с развернутыми группами C_3 , в работе [126] были проведены расчеты энергии кластеров C_6 описанной выше формы (валентные углы приняты равными 120°) методами ППДП/2 и ЧПДП в зависимости от угла поворота (длины связей $C-C$ принимались равными и оптимизировались). В [126] установлено, что полная энергия как функция ψ принимает минимальное значение при $\psi=90^\circ$ и максимальна при $\psi=0^\circ$. Это свойство энергии определяется в первую очередь поведением энергии взаимодействия ядер, которая оказывается минимальной при $\psi=90^\circ$. Энергия межэлектронного взаимодействия, наоборот, максимальна при $\psi=90^\circ$, но ее рост компенсируется энергией отталкивания ядер, убывающей достаточно быстро. Равновесное значение длины связи $C-C$ близко к 1,33 Å.

Из этого расчета можно сделать вывод, что в газовой фазе возможно образование кластеров C_6 рассматриваемого вида; это свидетельствует в пользу возможности существования в полимерном углероде

структурных фрагментов C_6 с развернутыми друг относительно друга концевыми группами. На такую возможность указывает также неплоское строение молекулы дифенила в газовой фазе: угол относительного поворота шестичленных циклов равен $\sim 42^\circ$ [129].

Таким образом, можно сделать вывод, что алмазом, графитом и карбином не исчерпываются те возможные кристаллические структуры, которые не противоречат представлениям, сложившимся в настоящее время о способности атомов углерода участвовать в образовании химических связей. При этом, конечно, остаются открытыми вопросы, связанные с более детальным описанием геометрии, энергетики, спектральных и других физико-химических свойств гипотетических структур. Все эти вопросы, в принципе, могут быть решены для каждого конкретного случая.

Из приведенного анализа следует, в частности, что при нормальных условиях может существовать метастабильная форма углерода с металлическими свойствами. Возможно, что некоторые из рассмотренных выше структур реализуются среди многообразия имеющихся кристаллических модификаций углерода с неустановленной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М. Вестн. АН СССР, 1978, № 1, с. 70.
2. Касаточкин В. И., Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Элизен В. М. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 587.
3. Whittaker A. G. Science, 1978, v. 200, p. 763.
4. Верещазин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Виноградов Б. В., Сакун В. П., Степанов Г. Н. Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 422.
5. Матюшенко Н. Н., Стрельницкий В. Е., Гусев В. А. Там же, 1979, т. 30, с. 218.
6. Aust R. B., Drickamer H. G. Science, 1963, v. 140, p. 817.
7. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1725.
8. Kakinoki J., Katada K., Hanawa T. Acta Cryst., 1960, v. 13, № 3, p. 171.
9. Олевский С. С., Толстихина А. Л., Сергеев М. С., Голубский А. А., Грибов Б. Г. Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 17, с. 118.
10. Мельниченко В. М., Сладков А. М., Никулин Ю. И. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 736.
11. Курдюмов А. В., Пулянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979.
12. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография, т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979.
13. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969.
14. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977.
15. Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических полупроводниках. М.: Химия, 1974.
16. Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
17. Slonczewski J. C., Weiss P. R. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 272.
18. Овчинников А. А., Белый А. А. В сб.: Физика молекул, вып. 3. Киев: Наукова думка, 1976, с. 3.
19. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1965.
20. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972.
21. Матюшенко Н. Н., Стрельницкий В. Е., Гусев В. А. Кристаллография, 1981, т. 26, с. 484.
22. Eaton P. E., Cole T. W. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3157.
23. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970 г. М.: Наука, 1980.
24. Татевский В. М., Спиридонов В. П. Вестн. МГУ, 1962, № 4, с. 3.
25. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В., Матвеев В. В. Ж. эксперим. теор. физики, 1981, т. 80, с. 413.
26. 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.
27. Bundy F. R. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 631.
28. Bundy F. R. J. Geophys. Res., 1980, v. 85, p. 6930.
29. Касаточкин В. И., Савранский В. В., Смирнов Б. Н., Мельниченко В. М. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 796.
30. Сладков А. М., Касаточкин В. И., Кудрявцев Ю. П., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 2697.
31. Nakamizo M., Kammerer R. XI Biennial Conf. on Carbon. Extended Abstracts and Programm. Gatlinburg (Tennessee): Amer. Carbon Comitee, 1973, p. 187.
32. El Goresy A., Dannay G. Science, 1968, v. 161, p. 363.

33. Sladkov A. M. Soviet Sci. Rev., 1981, v. B 3, p. 75.
34. Ukrainsky I. I. Int. J. Quant. Chem., 1972, v. 6, p. 473.
35. Никеров М. В. Ж. физ. химии, 1976, т. 17, с. 985.
36. Никеров М. В. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 985.
37. Whittaker A. G. Carbon, 1979, v. 17, № 1, p. 21.
38. Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Коршак В. В. В сб.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 17.
39. Коршак В. В., Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Усенбаев К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, с. 1342.
40. Касаточкин В. И., Казаков М. Е., Савранский В. В., Набатников А. Р., Радимов Н. П. Там же, 1971, т. 201, с. 1104.
41. Whittaker A. G., Kintner P. L. Science, 1969, v. 165, p. 589.
42. Никулин Ю. И., Мельниченко В. М., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 9, с. 1943.
43. Зорин Е. И., Сухоруков В. В., Тегельбаум Д. И. Ж. эксперим. теор. физики, 1980, т. 50, с. 175.
44. Whittaker A. G., Tooper B. J. Amer. Ceram. Soc., 1974, v. 57, p. 443.
45. Setaka N., Sekikawa Y. Ibid., 1980, v. 63, № 3—4, p. 238.
46. Вдовыкин Г. П. Геохимия, 1969, с. 1145.
47. Касаточкин В. И., Савранский В. В., Смирнов Б. Н., Мельниченко В. М. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 796.
48. Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Попов Н. М., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 358.
49. Whittaker A. G. XIII Biennial Conf. on Carbon. Extended Abstracts and Programm. Irvin, Amer. Carbon Comitee, 1977, p. 413.
50. Федосеев Д. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В., Дерягин Б. В. Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, с. 414.
51. Касаточкин В. И., Штеренберг Л. Е., Казаков М. Б., Слесарев В. Н., Белоусова Л. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 388.
52. Рабинович И. Б., Лебедев Б. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Мартыненко Л. Я., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 599.
53. Касаточкин В. И. В сб.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 7.
54. Kasatochkin V. I., Korshak V. V., Kudryavtsev Yu. P., Sladkov A. M., Sterenberg L. E. Carbon, 1973, v. 11, № 1, p. 70.
55. Сергушин 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.
56. Федосеев Д. В., Варнин В. П., Внуков С. П., Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 639.
57. Whittaker A. G. XIII Biennial Conf. on Carbon. Extended Abstracts and Programm. Irvin, Amer. Carbon Comitee, 1977, p. 410.
58. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1835.
59. Сладков А. М. Дис. на соискание уч. степ. докт. хим. наук. М.: ИХЭОС АН СССР, 1967.
60. Eastmond R., Johnson T. R., Walton D. R. M. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 4601.
61. Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 509.
62. Попов Е. М., Коган Г. А. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 256.
63. Krauch H. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 898.
64. Станкевич И. В., Томилин О. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2605.
65. Susachs L. C. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 157.
66. Hoffmann R. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 521.
67. Попов Н. А., Шусторович Е. М. Ж. структ. химии, 1965, т. 6, с. 286.
68. Станкевич И. В., Томилин О. Б. Там же, 1977, с. 799.
69. Станкевич И. В., Томилин О. Б. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 575.
70. Karpfen A. Lect. Notes in Phys., 1980, v. 113, p. 137.
71. Kertesz A. M., Koller J., Azman A. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2779.
72. Попов Н. А. Дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. М., ИОНХ АН СССР, 1966.
73. Muller H. Z. Chem., 1963, B. 3, S. 369.
74. Овчинников А. А., Украинский И. И., Квенцель Г. В. Успехи физ. наук, 1972, т. 108, с. 81.
75. Janta J., Dousek F. P. Carbon, 1980, v. 18, p. 4333.
76. Balaban A. T., Rentia C. C., Ciupitu E. Rev. Roum. de Chimie, 1968, v. 13, № 2, p. 231.
77. Schulman J. M., Valanzi T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4739.
78. Paquette L. A., Balogh D. W., Usha R., Kountz D., Christoph G. G., Science, 1981, v. 211, p. 575.
79. Schulman J. M., Disch R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 567.
80. Eaton P. E. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 2189.
81. Schultz H. P. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1361.
82. Зефирова Н. С., Трач С. С., Чижов О. С. Каркасные и полиэдрические соединения. Молекулярный дизайн на основе принципа изоморфного замещения. Органическая химия, т. 3. М.: Изд. ВИНТИ, 1979.
83. Whiteside R. A., Krishnan R., Frisch M. J., Pople J. A., Schleyer P. R. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 80, № 3, p. 547.
84. Whiteside R. A., Krishnan R., De Frees D. J., Pople J. A., Echleyer P. R. Ibid., 1981, v. 78, p. 583.
85. Slanina Z., Zahradnik R. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 2252.

86. Беран С., Чарски П., Гобза П., Панцирж И., Полак Р., Сланина З., Заградник Р. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1905.
87. Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г. Докл. АН СССР, 1973, т. 203, с. 610.
88. Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г., Никеров М. В., Станкевич И. В. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, № 3. Баку, 1981, с. 162.
89. Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г. VII Всесоюзн. совещ. «Физические и математические методы в координационной химии». Тез. докл. Кишинев, 1980, с. 144.
90. Gibson J., Holohan M., Riley H. L. J. Chem. Soc., 1946, p. 458.
91. Riley H. L. J. Chem. Phys. et Phys.-Chim. Biol., 1950, v. 47, p. 565.
92. Wells A. F. Acta Crystal., 1954, v. 7, p. 535.
93. Wells A. F. Ibid., 1954, v. 7, p. 545.
94. Wells A. F. Ibid., 1954, v. 7, p. 842.
95. Wells A. F. Ibid., 1954, v. 7, p. 849.
96. Wells A. F. Ibid., 1955, v. 8, p. 32.
97. Wells A. F. Ibid., 1956, v. 9, p. 23.
98. Wells A. F. Ibid., 1963, v. 16, p. 857.
99. Wells A. F. Ibid., 1965, v. 18, p. 894.
100. Wells A. F. Ibid., 1968, v. B24, p. 50.
101. Wells A. F. Ibid., 1969, v. B25, p. 1711.
102. Wells A. F. Ibid., 1972, v. B28, p. 711.
103. Wells A. F. Ibid., 1974, v. B32, p. 2619.
104. Wells A. F. Three Dimensional Nets and Polyhedra. New York: J. Wiley, 1977.
105. Никеров М. В., Бочвар Д. А., Станкевич И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1117.
106. Никеров М. В., Бочвар Д. А., Станкевич И. В. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, с. 177.
107. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
108. Hoffmann R., Hughbanks T., Kertesz M., Bird P. H. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4831.
109. Рух Э. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 156.
110. Мельниченко В. М., Никулин Ю. И., Сладков А. М. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 1150.
111. Бочвар Д. А., Борисов Ю. А., Никеров М. В., Раевский Н. И., Станкевич И. В. I Всесоюзн. конф. по квантовой химии твердого тела. Тез. докл. Л., 1982, с. 12.
112. Бочвар Д. А., Никеров М. В., Станкевич И. В. Ж. физ. химии, 1983, т. 57, с. 1445.
113. Bastiansen O., Hedberg L., Hedberg K. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 1311.
114. Dewar M., Schmeising H. N. Tetrahedron, 1959, v. 5, № 2—3, p. 166.
115. Борисов Ю. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 1330.
116. Rajagopal A. K. Adv. Chem. Phys., 1980, v. 41, p. 59.
117. Clementi E., Raimondi D. L. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1300.
118. Clementi E., Raimondi D. L., Reinhardt W. P. Ibid., 1967, v. 47, p. 1300.
119. Hoffmann R., Eisenstein O., Balaban A. T. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1980, v. 77, p. 5588.
120. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневецкий А. С., Теремецкая И. Г. Алмаз. Справочник. Киев, Наукова Думка: 1981.
121. Spain J. L. In: Chemistry and Physics of Carbon/Ed. by P. L. Walker, P. A. Thrower. New York: Marcel Dekker, 1973, v. 8, p. 1.
122. Dovesi R., Pisani C. Int. J. Quant. Chem., 1980, v. 17, p. 517.
123. Никеров М. В., Бочвар Д. А., Станкевич И. В. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, с. 13.
124. Никеров М. В., Бочвар Д. А., Станкевич И. В. Там же, 1982, т. 23, с. 16.
125. Бочвар Д. А., Никеров М. В., Станкевич И. В. Всесоюзная конф. по квантовой химии твердого тела. Тезисы докл. Л., 1982, с. 11.
126. Никеров М. В. Дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. М., ИНЭОС АН СССР, 1982 г.
127. Vogel E., Runzheimer H. V., Hogrefe F. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1977, v. 16, p. 871.
128. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований. 1971—1973 г. М.: Наука, 1982.
129. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974.

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