

Новые наноформы углерода и нитрида бора

В.В.Покропивный, **А.Л.Ивановский**

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича

Национальной академии наук Украины

03142 Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, факс +38(044)424–2131

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

620041 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343)374–495

Обобщены сведения о новых наноструктурах углерода, в том числе на основе фуллеренов, нанотрубок, а также монокристаллических алмазоподобных наночастицах, нановолокнах, различных нанокompозитах и т.д., опубликованные в последние 10 лет. Обсуждены экспериментальные и теоретические данные об их атомном и электронном строении, природе химической связи, физико-химических свойствах. Эти данные сопоставлены с результатами исследований наноразмерных форм изоэлектронного аналога углерода — нитрида бора. Рассмотрены потенциальные области применения новых наноструктур этих веществ.

Библиография — 486 ссылок.

Оглавление

I. Введение	899
II. О классификации наноструктур	900
III. Новые наноформы углерода на основе фуллеренов и нанотрубок и родственные им наноструктуры	900
IV. Наноалмазы	909
V. Неграфитовые наноструктуры	915
VI. Углерод-углеродные нанокompозиты	918
VII. Наноструктуры нитрида бора	923
VIII. Заключение	930

I. Введение

Атом углерода в отличие от других элементов способен образовывать различные типы химической связи за счет гибридизации s - и p -орбиталей. В этом заключается его уникальность. Еще Д.И.Менделеев отметил,¹ что «между летучими соединениями углерода хорошо известны многие, частицы которых содержат $C_2, \dots, C_{10}, \dots, C_{20}, \dots, C_{30}, \dots$ и так далее, вообще C_n , где n может быть весьма велико, и ни в одном из элементов такой способности к усложнению не развито в такой мере, как в углероде». Четыре валентных

электрона могут формировать конфигурации связей атомов углерода типа sp^1, sp^2 и sp^3 , этим определяется способность углерода к образованию значительного числа аллотропов — линейных, плоских и объемных структур с координацией 2, 3, 4 и углами между связями $180^\circ, 120^\circ$ и 109.47° соответственно.

Структура, свойства и применение традиционных аллотропов углерода рассмотрены в многочисленных монографиях и обзорах (см., например,^{2–15}). К ним относятся: алмаз и лонсдейлит, имеющие sp^3 -конфигурацию связей; графит (гексагональный, ромбоэдрический и их полиморфы) с sp^2 -конфигурацией связей; линейные полимеры с sp^1 -связью. На основе аллотропов углерода разработано множество современных материалов — конструкционных, инструментальных, теплозащитных, полимерных и др. Известны различные формы технического и минерального углерода (кокс, природный графит, антрацит, стеклоуглерод, углесталл и т.д.).

Нитрид бора — ближайший изоэлектронный аналог углерода — также образует многочисленные полиморфные модификации (полиморфы).¹⁵

В периодической литературе, а также в монографиях и справочниках можно найти данные не только для перечисленных выше соединений, но и для многочисленных нетрадиционных аллотропов углерода и полиморфов BN. Строение многих из них до сих пор остается дискуссионным. Нетрадиционные аллотропы углерода обнаружены в метеоритах и минералогических отложениях;⁷ в начале 1960-х

В.В.Покропивный. Доктор физико-математических наук, ИПМ НАН Украины.

Область научных интересов: нанотехнология, компьютерное материаловедение, теория химической связи, физика и химия наноструктур.

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН.

Телефон: (343)374–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Область научных интересов: квантовая химия, компьютерное материаловедение, теория химической связи, неорганические наноструктуры.

Дата поступления 14 марта 2008 г.

годов они впервые были синтезированы. В обзоре¹⁴ отмечено, что наряду с алмазом и графитом в литературе описано несколько других модификаций углерода: до восьми карбиновых форм, металлический углерод, C_8 и другие, структуры которых пока не установлены. Авторами работы¹⁵ предпринята попытка систематизировать модификации углерода, известные к концу 1980-х годов (до открытия фуллеренов). Новые полиморфные модификации BN рассмотрены в обзоре¹⁶. Условия синтеза таких структур жесткие. Обычно их получают в смеси с другими известными фазами и в малом количестве.

Импульсом к проведению многочисленных экспериментальных и теоретических работ по поиску и получению новых наноразмерных форм углерода, а также аналогичных наноструктур нитрида бора стал синтез углеродных фуллеренов (каркасных кластеров углерода C_n , содержащих пяти- (пентагоны C_5) и шестичленные (гексагоны C_6) циклы и нанотрубок (одно- или многослойных цилиндров, стенки которых образованы гексагонами C_6).^{17–79}

В настоящее время структуры и свойства фуллеренов и нанотрубок хорошо исследованы и достаточно полно описаны в обзорных работах (см., например,^{37–59, 62–70}), поэтому их можно отнести к традиционным формам углерода. В данном обзоре эти наноструктуры не рассматриваются. Вместе с тем за последние годы накопилась обширная информация о новых фуллереноподобных кластерах неикосаэдрической симметрии и нанотрубках, а также о новых наноструктурных формах углерода и BN.

В настоящем обзоре предпринята попытка классификации и систематизации данных, полученных преимущественно за последние 5–10 лет, о новых наноразмерных формах углерода, в том числе на основе фуллеренов, нанотрубок, а также о монолитных алмазоподобных наночастицах, нановолокнах, различных нанокомпозитах и т.д.

II. О классификации наноструктур

Открытие фуллеренов и нанотрубок, создание квантовых точек, нановолокон, нанослоев и различных гетероструктур способствовали развитию наноматериаловедения, которое в последние годы интегрировалось в более обширное направление — нанотехнологию.⁷⁷ Объектами последней являются наноструктурные материалы. В качестве таковых рассматривают структуры и формы материалов, «строительные элементы» которых, по крайней мере в одном направлении, имеют субмикрометровый (нано) размер. В таких объектах проявляются особые размерные эффекты.

Существует несколько схем классификации наноструктурных материалов. Одна из первых схем предложена в середине 1990-х годов Гляйтером.⁷⁸ Все наноструктурные материалы он разделил на полимерные и неполимерные и провел классификацию только неполимерных трехмерных (3D) материалов. В основу данной классификации были положены формы кристаллитов и их химический состав. Естественно, применительно к наноструктурам эта классификация оказалась неполной (не учтены нульмерные (0D), одно- (1D) и двумерные (2D) структуры) и комбинированной (в качестве основных признаков приняты форма и химический состав кристаллитов). Авторы работ^{79–81} для классификации наноструктур расширили схему Гляйтера (был указан тип связи).

В качестве основного признака при классификации наноструктур (прежде всего углеродных) чаще всего используют^{44–58, 82–84} тип электронной конфигурации атома C.

В этом случае все аллотропные модификации можно разделить на три больших семейства — sp^3 , sp^2 , sp^1 — и выделить 7 основных групп — sp^1 , sp^2 , sp^3 , $sp^1 + sp^2$, $sp^1 + sp^3$, $sp^2 + sp^3$, $sp^1 + sp^2 + sp^3$. Такая классификация выглядит логично и привлекательно, однако следует учесть, что не всегда удастся однозначно отнести некоторые наноструктуры к той или иной из указанных групп. Например, в одну группу $sp^2 + sp^3$ попадают достаточно разнородные по типам структур и свойствам наноформы: ковалентно-полимеризованные ансамбли фуллеренов или нанотрубок, алмазоподобные кристаллиты, их различные комбинации и т.д. Несмотря на некоторые недостатки данной классификации, мы сочли возможным использовать ее при дальнейшем изложении материала.

III. Новые наноформы углерода на основе фуллеренов и нанотрубок и родственные им наноструктуры

Атомная структура и морфология некоторых фуллереноподобных и нанотубулярных форм углерода представлены на рис. 1. Открытие этих форм стимулировало как поиск новых наноформ на их основе, так и работы по расшифровке структур известных нетрадиционных аллотропов углерода и полиморфов BN.

1. Аморфный наноглерод

Аморфный углерод известен давно. Его характерным признаком является размытое гало на рентгенограмме, которое свидетельствует о существовании ближнего порядка. Выделены аморфные (a-C), тетраэдрические аморфные (ta-C), в том числе гидрированные (a-C:H, ta-C:H), фазы углерода.⁸⁵ Для их получения используют такие методы, как осаждение из газовой фазы, детонация взрывчатых веществ, размол, высокотемпературное ударное сжатие древесного угля и др. При многочасовом размолу графита в мельнице происходят фазовые переходы — графит превращается в турбостратный, а затем в аморфный углерод с высоким значением удельной внутренней поверхности ($\sim 335 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ после 15 ч размолы).⁸⁶ Данный факт, а также результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии указывают на нанопористую структуру a-C.

Аморфная фаза углерода со значением плотности ($\rho = 2.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), промежуточным между плотностями графита и алмаза, и с каркасной структурой sp^2 -связей получена методом высокотемпературного ударного сжатия древесного угля.^{87, 88} При высоких температурах в аморфное состояние переходят фуллериты C_{60} и C_{70} .⁸⁹

Структура ближнего порядка аморфного углерода остается невыясненной. Известно, что на строение рассматриваемой формы углерода существенно влияют время реакции и температура подложки. Можно полагать, что размер наночастиц (d) зависит от скорости (v_r) и времени реакции (t_r)

$$d \sim v_r t_r.$$

При использовании методов детонационного или газозольного напыления величина t_r мала, поэтому крупные частицы не успевают вырасти. Температура подложки определяет время релаксации — превращения неравновесной конфигурации в стабильную. Это время также мало, его недостаточно для протекания диффузионных процессов. В неравновесных условиях могут образоваться только небольшие фрагменты и атомные кластеры, например димеры C_2 , гек-

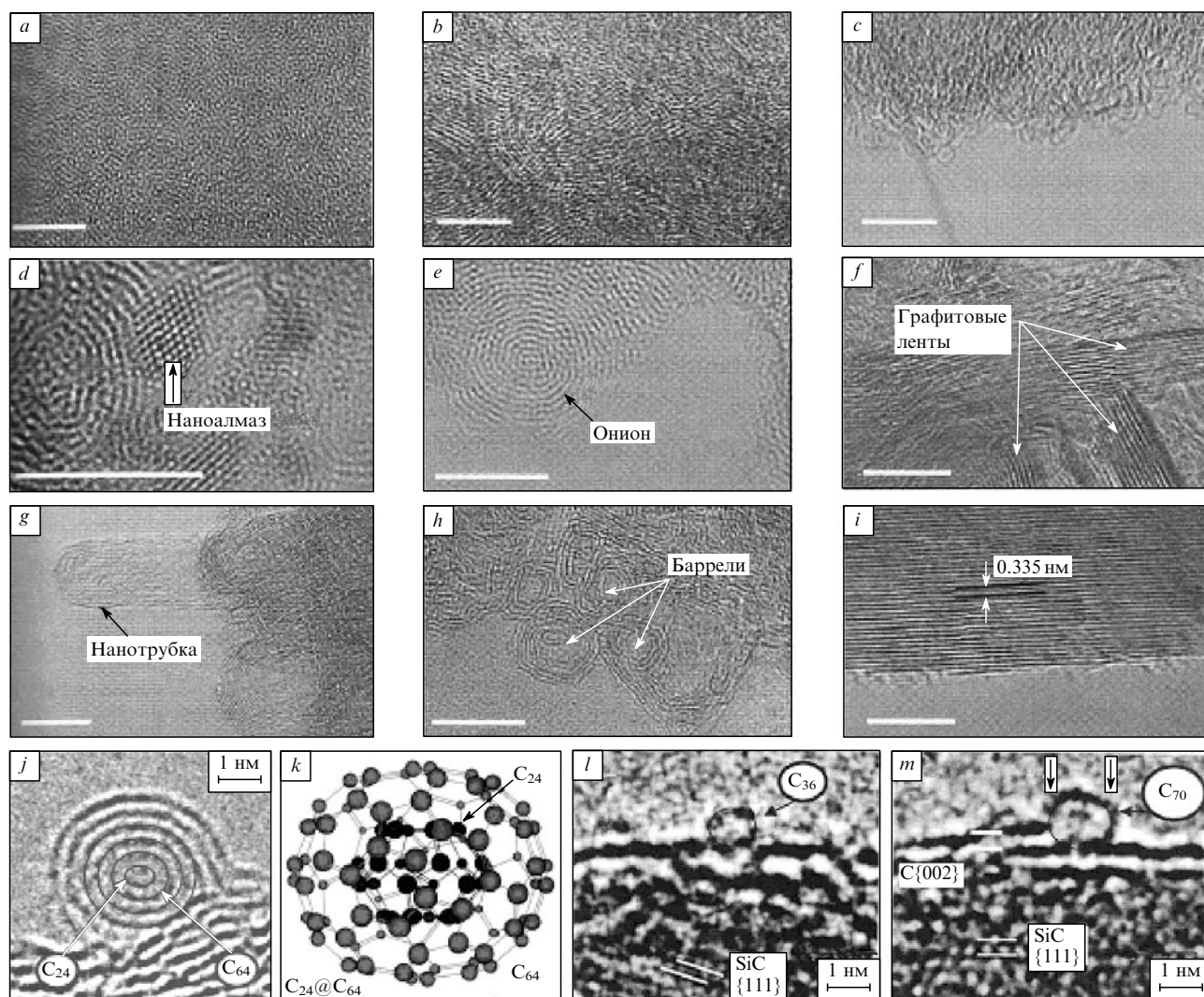


Рис. 1. Микрофотографии различных наноструктур углерода, полученных хлорированием карбидов (*a–i*)⁷⁶ и электронным облучением (*j–m*).^{19, 20}

a — аморфный углерод, состоящий из случайно расположенных микрофрагментов графита; *b* — турбостратный углерод, состоящий из случайно расположенных микрофрагментов графитовых листов (графенов); *c* — фуллереноподобный углерод, состоящий из фуллереновых кластеров; *d* — наноалмаз, состоящий из случайно расположенных нанокристаллов алмаза; *e* — онион — многооболочечная структура, состоящая из вложенных друг в друга полиэдральных кластеров; *f* — графитовые ленты; *g* — нанотрубка; *h* — баррели — несовершенные цилиндрические нанотрубки и бочкообразные наночастицы; *i* — упорядоченный графит; *j, k* — онионы с кластерами $C_{24}@C_{64}$ на поверхности SiC ;²⁵ *l, m* — кластеры C_{36} и C_{70} на поверхности SiC .²⁴ Масштабные отрезки на рис. *a–i* соответствуют 5 нм.

сагоны C_6 , одномерные цепочки, объемные малые фуллерены C_{20} , C_{24} , C_{28} , C_{36} , C_{48} и др.

В результате осаждения на подложке одновременно находится хаотическое скопление атомов, молекул, кластеров, фуллеренов, нанотрубок и наночастиц, имеющих различные конфигурации, размеры, концентрации, с разными типами гибридизации связи (sp^1 , sp^2 , sp^3). Такую смесь, по-видимому, можно идентифицировать как «аморфный наноуглерод», так как суперпозиция дифрактограмм от каждого ее компонента проявляется в виде одной размытой линии.

2. Углерод C_8

Предложена⁹⁰ каркасная структура углеродной фазы C_8 в виде полузаполненной объемно-центрированной кубической

(ОЦК) решетки, в узлах которой расположены тетраэдры из атомов углерода, образующих алмазоподобные sp^3 -связи. Плотность этой фазы меньше плотности алмаза, ее структуру можно назвать гипертетраэдром.

3. Фуллерены и фуллериты

Выше было отмечено, что открытие фуллеренов C_n (и их гетероатомных аналогов) стало мощным импульсом для развития исследований необычных наноструктур углерода и нитрида бора. Огромное число публикаций посвящено изучению свойств фуллеренов C_{60} и C_{70} , для которых прогнозировали уникальные свойства,⁹¹ в частности возможность создания из C_{60} фазы с твердостью, превышающей твердость алмаза.⁹² В настоящее время синтезирован^{93–97} ряд интерес-

ных углеродных материалов с высокими прочностными характеристиками, в том числе на основе фуллеренов C_{60} и C_{70} . В этих материалах имеет место существенная полимеризация отдельных фуллеренов с образованием sp^3 -связей (вследствие барической обработки при повышенных температурах^{93,95–97}), однако молекулярного кристалла «сверхтвердого фуллерита» из фуллеренов C_{60} получить не удалось.

Причина в том, что с точки зрения кристаллохимии C_{60} — неправильный полиэдр, из которого нельзя построить плотноупакованные молекулярные кристаллы. Поэтому более привлекательными представляются так называемые малые фуллерены C_n ($n < 60$) неикосаэдрической симметрии; некоторые из них представлены на рис. 2.

Открытие фуллеренов C_n стимулировало развитие работ по созданию углеродных материалов путем конденсации C_n с образованием различных систем — полимерных (квазиодномерных, 1D), пленочных (слоевых, 2D) или кристаллических (трехмерных, 3D). Последние, учитывая особенности межатомных взаимодействий, можно условно разделить на несколько групп.

К первой относятся трехмерные молекулярные фуллериты, кристаллообразующими элементами которых служат фуллерены с замкнутыми электронными оболочками. Эти фуллерены находятся в узлах решетки кристалла и взаимодействуют между собой за счет слабых ван-дер-ваальсовых связей. Типичными представителями данной группы являются 3D-фуллериты на основе C_{60} и фуллериды — допированные фуллериты.^{36,45,46}

Вторую группу составляют ковалентные фуллериты, в которых между фуллеренами возникают сильные ковалент-

ные взаимодействия. Образование этих кристаллов характерно для малых фуллеренов⁴⁷ с открытыми электронными оболочками.

Третью группу составляют молекулярно-ковалентные фуллериты, в которых между фуллеренами существуют как ковалентные, так и ван-дер-ваальсовы связи.

Фуллерены (а также углеродные полиэдры, кластеры и нанотрубки) могут кополимеризоваться вершинами, ребрами или гранями с образованием (1D–3D)-структуры со смешанными ($sp^1 + sp^2 + sp^3$)-связями.

Наиболее плотно упакованные кристаллы можно получить из так называемых кристаллообразующих полиэдров (см. рис. 2) при их кополимеризации гранями. Грани таких полиэдров должны состоять только из многоугольников (колец) с четным (4, 6, 8, 10) числом сторон.⁹⁸ Существует ограниченный класс кристаллообразующих полиэдров,^{22,23,98} например C_{24} , C_{48} , и родственных гетероатомных кластеров $X_n Y_n$, $n = 1, 2, 3 \dots$, которые помимо точечной характеризуются и кристаллической группой симметрии. При образовании кристаллов за счет кополимеризации таких полиэдров гранями проявляются сильные sp^3 -связи, стабилизирующие эти кристаллы. При такой кополимеризации может оказаться, что все атомы будут участвовать в sp^3 -взаимодействиях. Примерами реализации данной ситуации являются фуллериты на основе C_{24} с простой кубической решеткой, на основе C_{48} с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой (ГЦКФ- C_{48}) и некоторые другие. Среди таких фуллеритов имеется несколько, характеризующихся тетраэдрической симметрией T_d , т.е. с решеткой алмаза или сфалерита. sp^3 -Связи в них образуются как между отдель-

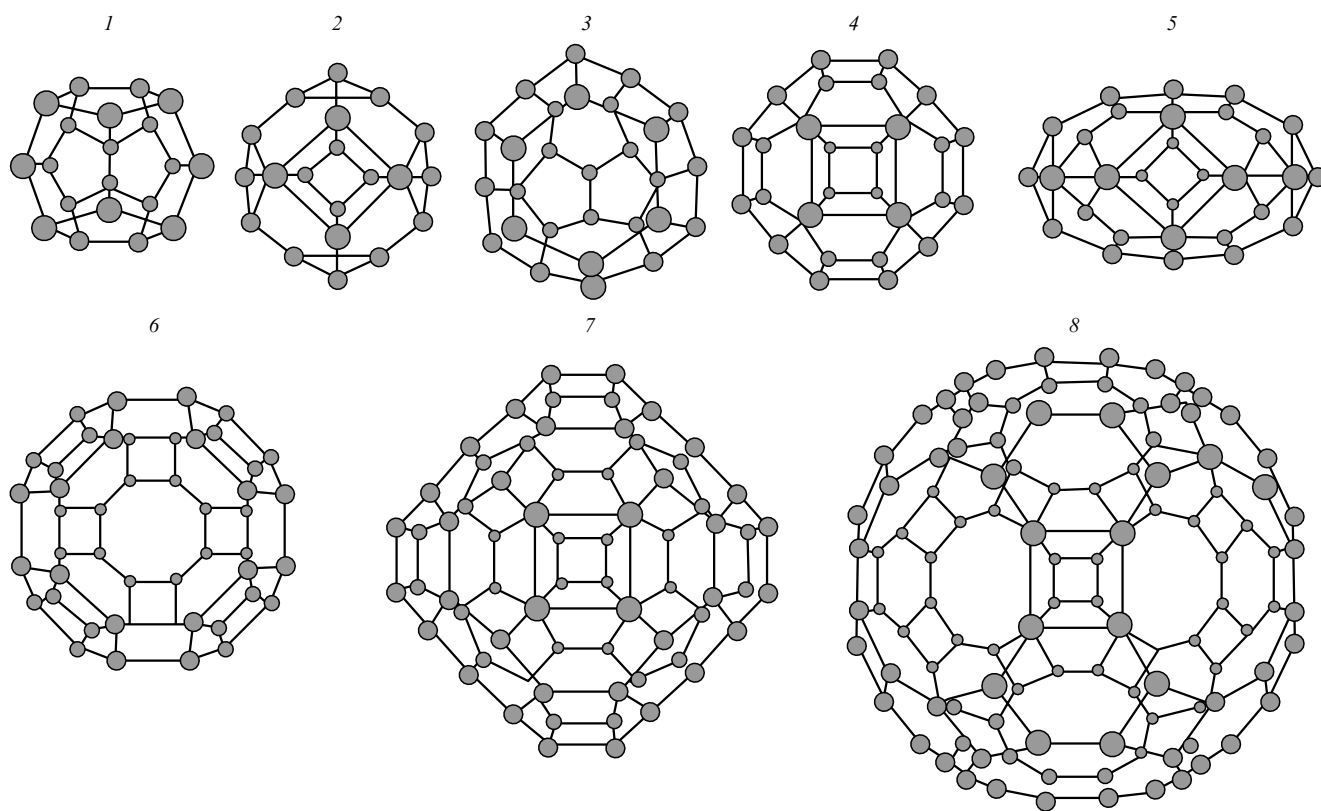


Рис. 2. Оптимизированные конфигурации кристаллообразующих кластеров-полиэдров C_{2n} .

1 — C_{20} (T_h , 12p), 2 — C_{24} (T_h , 6c + 8h), 3 — C_{28} (D_{2d} , 12p + 4h), 4 — C_{32} (T_h , 6c + 12h), 5 — C_{36} (D_{6h} , 6c + 14h), 6 — C_{48} (O , 12c + 8h + 6o), 7 — C_{72} (T_h , 6c + 32h), 8 — C_{120} (T_h , 30c + 20h + 12d). В скобках указаны симметрия и числа граней; приняты следующие обозначения граней: c — квадратные, p — пентагональные, h — гексагональные, o — октаэдрические, d — декагональные.

ными полиэдрами, так и между отдельными атомами.^{22, 23, 99, 100}

Кристаллы фуллеренов обладают пористой структурой с порами молекулярного размера. С учетом этого открывается возможность поиска новых материалов — искусственных цеолитов.

4. Орторомбический и тетрагональный фуллериты ОФ-С₂₀ и ТФ-С₂₀

Додекаэдрический кластер С₂₀, о существовании которого сообщили авторы работ^{101, 102}, представляет собой фуллерен минимального размера, атомный каркас которого состоит из 12 пентагонов С₅ (см. рис. 2). Высокая реакционная активность фуллеренов С₂₀ (см.⁴⁷) должна способствовать¹⁰³ их спонтанной полимеризации с образованием различных неупорядоченных или (1D–3D)-структур, включающих как sp²-, так и sp³-атомы (т.е. атомы, образующие связи типа sp² и sp³). К таким гипотетическим структурам можно отнести фуллериты¹⁰³ с орторомбической и тетрагональной решетками — ОФ-С₂₀ и ТФ-С₂₀ соответственно.

Интерес к поиску конденсированных фаз С₂₀ мотивирован, в частности, тем, что, согласно теоретическим оценкам,^{104, 105} электрон-фононные взаимодействия в фазах на основе фуллеренов С₂₀ гораздо сильнее, чем в фазах на основе С₆₀, т.е. в первом случае могут проявляться сверхпроводящие свойства.^{104, 106} Расчеты показали,^{103, 106, 107} что 1D-структуры (в составе которых число sp³-атомов может достигать ~80%), а также кристалл простого кубического фуллерита ПКФ-С₂₀ имеют высокие плотности состояний вблизи уровня Ферми, а это — благоприятный фактор для возникновения сверхпроводимости. Однако данные структуры по отношению к ОФ-С₂₀ и ТФ-С₂₀ метастабильны. Так, энергия когезии для ПКФ-С₂₀ составляет ~8.6 эВ, а для ОФ-С₂₀ и ТФ-С₂₀ — 14.9 и 14.0 эВ соответственно. Последние фазы являются полупроводниками с шириной запрещенной щели (ЗЩ) ~1.4–1.8 эВ.¹⁰³

5. Кубический графит ПКФ-С₂₄

Существование так называемого кубического (с кубической сингонией) графита (КГ) экспериментально доказано многими исследователями.^{108–114}

Первый образец кубического графита синтезирован¹¹⁴ из обычного графита при низких температурах (77–296 К) и давлении >150 кбар. Установлены следующие параметры структуры КГ: постоянная решетки $a = 0.5545$ нм, плотность $\rho = 2.80$ г·см⁻³, число атомов в элементарной ячейке $Z = 24$. Сообщается¹¹⁰ о синтезе КГ при получении ультрадисперсных алмазных порошков из метана и других углеводородов. Авторами работы¹¹² синтезирована фаза углерода кубической сингонии со средними значениями $a = 0.56$ нм и $\rho = 2.78$ г·см⁻³. Это непрозрачные кристаллы различной формы с твердостью 1–5 ГПа.

Расшифровка структуры КГ проведена авторами статьи¹¹³. Анализ возможных кубических элементарных ячеек, содержащих 24 атома углерода,^{35, 115–117} показал, что наиболее вероятным^{117, 118} кандидатом для образования структуры КГ является фуллерен С₂₄ (см. рис. 2). Молекула С₂₄ наименьшая по размеру, удовлетворяющая правилу изолированных квадратов, которое, как и правило изолированных пентагонов для фуллерена С₆₀, служит правилом стабильности. Оно вытекает из принципа сохранения валентности, равной четырем, для всех атомов углерода в молекуле. Параметры этой молекулы: симметрия T_h , энергия атомизации на пару атомов $E_a = 11.875$ ккал·моль⁻¹; длины связей, общих между двумя гексагонами, а также между гексагоном и квадратом, равны: $l_{6,6} = 0.1386$ нм и $l_{6,4} = 0.1503$ нм; средний радиус молекулы $R = (5/2)^{1/2}l_{C-C}$, где l_{C-C} — длина связи C–C; радиусы от центра молекулы до центров квадратной и гексагональной граней соответственно равны $R_4 = (2)^{1/2}l_{C-C}$ и $R_6 = (3/2)^{1/2}l_{C-C}$.¹¹⁸

Фуллерен С₂₄ — наименьший из многогранников с числом граней (6 квадратов и 8 гексагонов), достаточным для образования простой кубической решетки, в которой моле-

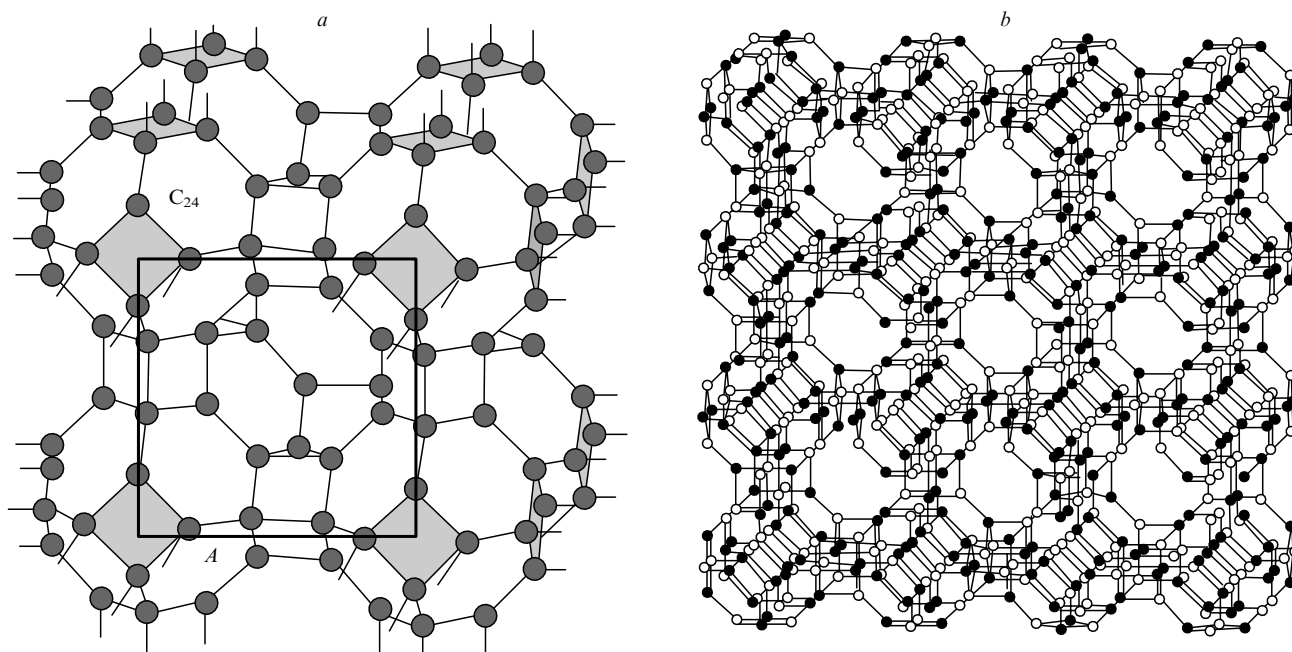


Рис. 3. Элементарная ячейка ПКФ-С₂₄ (a)¹¹³ и решетка 4 × 4 ПКФ-В₁₂Н₁₂ (b).^{22, 23} A — постоянная решетки.

кулы C_{24} связаны между собой ковалентными связями, возникающими между атомами смежных квадратных граней (рис. 3). Такая структура названа простым кубическим фуллеритом — ПКФ- C_{24} , — в ней все атомы углерода, как в алмазе, связаны sp^3 -связями. Расчетные¹¹³ параметры ПКФ- C_{24} : пространственная группа O_h^1 , постоянная решетки $a = 0.5545$ нм, плотность $\rho = 2.808$ г·см⁻³, что соответствует экспериментальным данным. Согласно расчетам,^{119, 120} ПКФ- C_{24} является стабильной фазой, зависимость ее полной энергии от длины связи С—С близка к таковой для алмаза. Константы упругости ПФК- C_{24} , объемный модуль и равновесный параметр решетки рассчитаны с использованием метода молекулярно-динамического моделирования. Получены следующие значения: равновесный параметр решетки $a_0 = 0.60546$ нм, длины связей $l_{6,6} = 1.5032$ нм и $l_{6,4} = 1.5032$ нм, объемный модуль упругости $B = 196.1$ ГПа, коэффициенты упругости $C_{11} = 337.6$, $C_{12} = 139.5$ и $C_{44} = 29.8$ ГПа. Таким образом, условия механической устойчивости ПКФ- C_{24} : $B > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ выполняются. Отклонение длин связей от длины связи в алмазе не превышает 5.8%, поэтому их можно считать алмазоподобными типа sp^3 . Простой кубический фуллерен C_{24} — полупроводник с шириной ЗЩ ~ 1.6 эВ. Подобно цеолитам, структура ПКФ- C_{24} включает двумерную решетку цилиндрических нанопор диаметром 0.41 нм. Такие структуры могут быть использованы в качестве молекулярных сит.

6. Молекулярные гипералмазные фуллериты МГАФ- C_{28} и МГАФ- C_{40}

Одни из наиболее интересных представителей открыто-оболочечных каркасных кластеров C_n ($n < 60$) — малые фуллерены C_n ($n = 28, 40$). Так, стабильный изомер C_{28} с симметрией T_d состоит из четырех гексагонов C_6 и четырех групп пентагонов C_5 ; его оболочка включает три группы неэквивалентных атомов C(1)—C(3) (рис. 4,а). Такой фуллерен является радикалом с четырьмя неспаренными электронами, локализованными на атомах C(1), которые находятся в вершинах сочленения пентагонов. В результате C_{28} имеет низкую устойчивость и высокую реакционную способность.^{47, 84, 121–128} Фуллерен C_{40} по своим электронным свойствам подобен фуллерену C_{28} , его наиболее стабильный изомер также имеет симметрию T_d и четыре неспаренных электрона, локализованных на атомах типа C(1).

Таким образом, оба фуллерена — C_{28} и C_{40} — высокоактивны. Стабилизация таких структур может быть достигнута при насыщении некомпенсированных связей в результате их взаимодействий между собой при конденсации в кристаллическое состояние.^{47, 84, 96, 126} Формально строение электронных оболочек фуллеренов C_n подобно строению атома углерода, поэтому в конденсированном состоянии C_n могут формировать решетки, подобные решеткам кристаллических аллотропов углерода — алмаза и лонсдейлита с sp^3 -связями. Теоретически сконструированные фазы C_{28} (см.^{96, 127}) иногда называют гипералмазом (ГА) (см. рис. 4,б) и гиперлонсдейлитом (ГЛ).

Одной из наиболее привлекательных особенностей ГА- C_{28} является его низкая плотность ($\rho = 1.10$ г·см⁻³, это в три раза меньше плотности алмаза) и наличие больших незаполненных полостей в решетке, радиусы которых (~ 0.46 нм) превосходят радиусы фуллеренов C_{28} (~ 0.268 нм), образующих решетку ГА. Это позволяет предположить возможность «автоинтеркаляции» ГА- C_{28} —

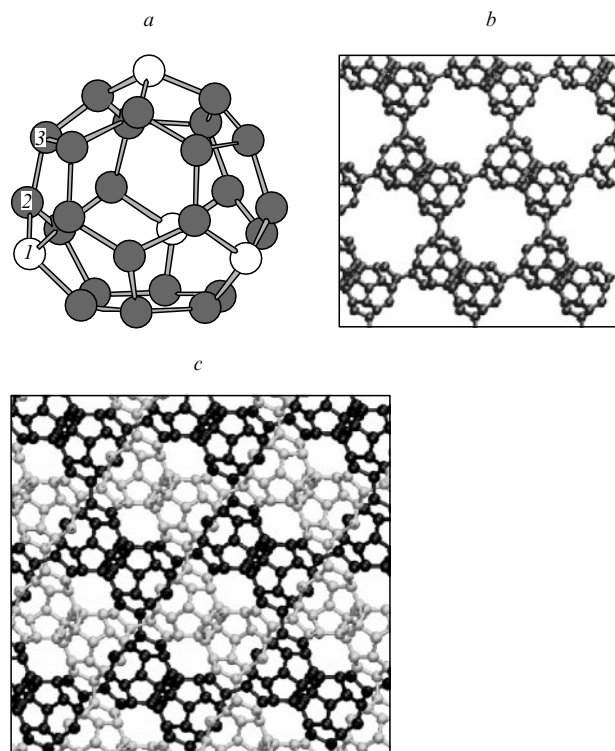


Рис. 4. Атомная структура фуллерена C_{28} (а) и фрагменты кристаллических решеток гипералмаза (б) и молекулярного гипералмазного фуллерита (с) на основе фуллерена C_{28} .¹²⁸ а — для фуллерена указаны три неэквивалентных типа атомов: C(1), C(2) и C(3); с — для МГАФ выделены фуллерены, внедренные в пустоты решетки исходного гипералмаза.

заполнение полостей решетки дополнительными фуллеренами C_{28} .

В работе¹²⁸ предложена модель новой 3D-фазы — МГАФ- C_{28} — молекулярного гипералмазного фуллерита на основе ГА- C_{28} , полости которого заполнены теми же фуллеренами C_{28} (см. рис. 4). При заполнении этих полостей в исходной решетке ГА- C_{28} интеркалированные фуллерены располагаются так, что формируют собственную алмазоподобную решетку, поэтому структуру МГАФ- C_{28} можно описать как две «вложенные» друг в друга решетки гипералмаза C_{28} (см. рис. 4,с). Аналогичные гипотетические алмазоподобные фазы — гипералмаз, гиперлонсдейлит и автоинтеркалированный гипералмаз — сконструированы на основе фуллерена C_{40} .¹²⁹ При моделировании фаз на основе C_{28} и C_{40} рассчитаны их структурные параметры (a , c), плотность, модули упругости, энергии формирования, а также изучено электронное строение.^{128–131}

Обнаружено,^{128, 129} что при заполнении полостей решетки ГА дополнительными фуллеренами практически не меняется параметр решетки a (для оптимизированных структур ГА и МГАФ он различается не более чем на $5 \cdot 10^{-3}$ нм). Энергия формирования МГАФ на 13.6 кДж·моль⁻¹ (в пересчете на фуллерен C_{28}) выше, чем энергия формирования ГА. Это свидетельствует о появлении взаимодействий между алмазоподобными подрешетками МГАФ.

Расстояние между оболочками соседних фуллеренов C_{28} , принадлежащих разным алмазоподобным подрешеткам МГАФ, равно 0.304 нм. Это значение практически совпадает

с размером щели Ван-дер-Ваальса — характеристическим расстоянием между графеновыми сетками в графите или расстоянием между стенками соседних нанотрубок, расположенных коаксиально в многослойных углеродных нанотрубках, либо оболочками соседних фуллеренов в онионах, при котором между этими углеродными мотивами проявляются ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Таким образом, в МГАФ реализуется нестандартный для фуллеритов комбинированный тип взаимодействий: сильные ковалентные связи между соседними фуллеренами C_{28} в каждой алмазоподобной подрешетке дополняются ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между соседними фуллеренами, принадлежащими разным подрешеткам.

Автоинтеркалирование ГА приводит к существенным изменениям его физических свойств (табл. 1). В частности, плотность МГАФ в сравнении с плотностью ГА возрастает вдвое. Особенно резко (в ~ 2.7 раза) увеличивается модуль упругости МГАФ, достигая значения 122.83 ГПа. Из известных фуллеритов C_n (см. обзор¹³¹) только у ОЦК-фуллерита C_{20} ($B = 201.9$ ГПа, расчет) и ПКФ- C_{24} ($B = 310$ ГПа) значение модуля всестороннего сжатия больше, чем у предлагаемого МГАФ.^{119, 120} Фазы ГА- C_{28} и МГАФ- C_{28} являются изоляторами с шириной ЗЩ ~ 1.80 и 1.31 эВ соответственно.

Аналогичные расчеты¹²⁹ алмазоподобных фаз C_{40} показали, что по величине энергии формирования их можно расположить в следующий ряд:

$$\text{МГАФ-}C_{40} > \text{ГА-}C_{40} > \text{ГЛ-}C_{40}.$$

Различие энергий формирования для МГАФ- C_{40} и ГА- C_{40} заметно меньше, чем для аналогичных фаз на основе C_{28} . Это можно объяснить ослаблением дополнительных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий между углеродными оболочками соседних фуллеренов в МГАФ- C_{40} . Как и для МГАФ- C_{28} , автоинтеркалирование ГА- C_{40} приводит к заметному (в 2.1 раза) росту модуля упругости, однако модуль упругости МГАФ- C_{40} практически вдвое меньше, чем МГАФ- C_{28} .

Важной задачей, непосредственно связанной с оценкой возможности синтеза гипотетических фаз ГА- C_{28} и МГАФ- C_{28} , является анализ их энергетической устойчивости по сравнению с устойчивостью иных возможных кристаллических фаз на основе других фуллеренов C_n ($n \neq 28$). Проведены¹³⁰ сравнительные исследования ряда свойств ГА со свойствами кристаллических фаз ОЦК- C_{20} и ГЦК- C_{60} . Установлено, что стабильность и свойства таких фаз определяются двумя факторами: типом гибридизации связей в фуллеренах и типом взаимодействия между фуллеренами

Таблица 1. Энергия формирования (E_{form} , кДж·моль⁻¹), постоянные решетки (a и c , нм), плотность (ρ , г·см⁻³), модуль упругости (B , ГПа) и ширина запрещенной щели (E_g , эВ) для гипералмазов, гиперлонсдейлитов и автоинтеркалированных гипералмазов на основе C_{28} и C_{40} .^{128, 129}

Кристалл	E_{form}	a	c	ρ	B	E_g
ГА- C_{28}	602.8	1.5952	—	1.10	45.54	1.80
ГЛ- C_{28}	598.7	1.1286	1.8429	1.10	45.90	1.76
МГАФ- C_{28}	616.4	1.6004	—	2.18	122.83	1.31
ГА- C_{40}	427.04	1.8924	—	0.94	29.22	1.01
ГЛ- C_{40}	422.83	1.3386	2.1860	0.78	30.25	1.01
МГАФ- C_{40}	427.59	1.8922	—	1.88	60.31	0.94

при их конденсации в кристалл. Например, для наименее устойчивого в молекулярном состоянии фуллерена C_{20} при образовании им ОЦК-фазы атомы углерода принимают конфигурации, близкие к sp^3 ; среди рассмотренных фуллеритов у ОЦК- C_{20} максимальные значения плотности и модуля упругости. Свойства этого кристалла (в том числе энергия связи) зависят от взаимодействий фуллеренов C_{20} между собой. Обратная ситуация в случае ГЦК- C_{60} : составляющие фазу фуллерены C_{60} в свободном состоянии максимально устойчивы, а вклад слабых связей $C_{60}-C_{60}$ в энергетическое состояние ГЦК- C_{60} незначителен.

С этих позиций фазы на основе C_{28} , C_{34} и C_{36} , предложенные в работах^{132–134}, можно рассматривать как промежуточные, поскольку их общее энергетическое состояние будет определяться конкуренцией связей между атомами углерода как внутри, так и между фуллеренами. Однако в зависимости от упаковки (например, в структуры типа графита или клатраты) стабильность этих молекул значительно различается. Так, высокая стабильность гексагонального клатрата определяется тем, что между всеми атомами образуются sp^3 -связи.¹³³

7. Решетки из разных кластеров C_n

В неравновесных условиях в рамках одной синтетической процедуры одновременно могут формироваться различные кластеры C_n , на основе которых могут быть получены разнообразные структуры. Например, при осаждении на подложку кластеры C_n могут образовывать либо неупорядоченные (аморфные) пленки, либо различные плотноупакованные решетки.^{135, 136} В качестве примера можно привести гипотетическую структуру типа клатрата на основе кластеров C_{20} , C_{24} , C_{46} .³¹ Характерные особенности таких решеток — большое число атомов в элементарной ячейке, большие параметры решетки и большие молекулярные пустоты. Так, элементарная ячейка гранецентрированной плотноупакованной (ГПУ) решетки, построенной из молекул C_{120} и C_{48} , содержит 168 атомов углерода. Такие решетки схожи с решетками цеолитов и других минералов, также построенных из атомных полиэдров.

8. Шварциты

При встраивании пентагонов C_5 в плоскую сетку графена образуются ее локальные выпуклости — участки с положительной кривизной), а гептагонов C_7 — участки с отрицательной кривизной. Следовательно, путем введения пяти- и семичленных углеродных циклов в структуру фуллеренов или нанотрубок можно варьировать их топологию. Соответствующие углеродные наноструктуры (рис. 5) были названы шварцитами.

Примером наноструктуры углерода с отрицательной кривизной является шварцит P192 с простой кубической решеткой и плотностью 1.16 г·см⁻³, элементарная ячейка которого содержит 192 атома углерода.¹³⁸ Другой тип таких структур представляет шварцит D168.¹³⁹ Он имеет простую кубическую решетку, $\rho = 1.2–1.3$ г·см⁻³, элементарная ячейка состоит из шварценов, содержащих 56 гексагонов и 24 изолированных гептагона. Шварцит P216 также имеет простую кубическую решетку, $\rho = 1.02$ г·см⁻³, элементарная ячейка состоит из шварценов, содержащих 80 гексагонов и 24 изолированных гептагона.¹⁴⁰

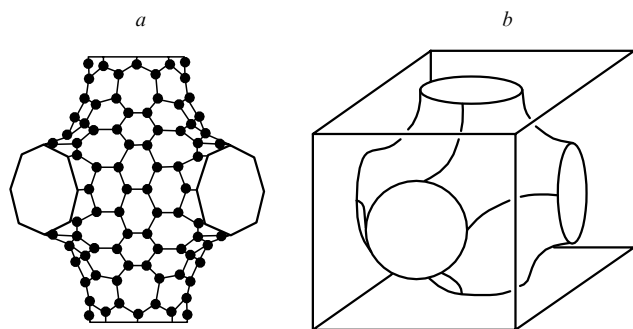


Рис. 5. Строение шварциона — фуллерена с отрицательной кризисной (a)¹³⁷ — и шварцита — кристалла из шварционов (b).

9. Тороиды

Предложен^{141, 142} класс гигантских кольцевых молекул C_n — тороидов, которые могут быть получены, например, путем соединения концов нанотрубок. К настоящему времени такие структуры синтезированы¹⁴³ и достаточно подробно исследованы их электронные, магнитные, а также механические свойства.^{144–151} Развита математическая теория тороидальных структур.^{152, 153}

10. Трубочатые наноструктуры

Наряду с двух- и трехмерными наноструктурами углерода на основе фуллеренов C_n синтезированы (или теоретически предложены) новые 2D- и 3D-материалы на основе углеродных нанотрубок. Как и фуллереновые кристаллы, тубулярные ассоциаты можно разделить на две группы. В первую входят молекулярные ассоциаты (пучки, связки, жгуты нанотрубок или тубулярные кристаллы), в которых соседние трубки связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Вторую группу составляют ассоциаты ковалентно связанных трубок, в которых между соседними трубками образуются сильные ковалентные C—C-связи. В ассоциатах первой группы, как и в изолированных нанотрубках, сохраняется sp^2 -тип связи. Наноструктуры второй группы относятся к наноформам углерода со смешанным ($sp^2 + sp^3$) типом связи.

К отдельному семейству новых 2D- и 3D-наноструктур можно отнести теоретически сконструированные тубулярные структуры, например ковалентные решетки, составленные из сопряженных фрагментов нанотрубок.

а. Пучки нанотрубок. Нанотубулярные кристаллы

В зависимости от метода синтеза углеродных нанотрубок продукты реакции могут содержать как изолированные трубки, так и их разнообразные ассоциаты.^{63, 68} Отдельные пучки трубок могут свернуться в кольца¹⁵⁴ или различным образом переплетаться между собой; при этом образуется плотная пленка — так называемая нанобумага — с исключительно интересными свойствами.^{155–157}

В некоторых случаях удалось получить^{158–160} плотно упакованные ассоциаты одинаково ориентированных нанотрубок. В свою очередь, отдельные пучки трубок могут¹⁶¹ ассоциироваться друг с другом, в этом случае формируются своеобразные самоассоциаты — пучки из пучков (рис. 6).

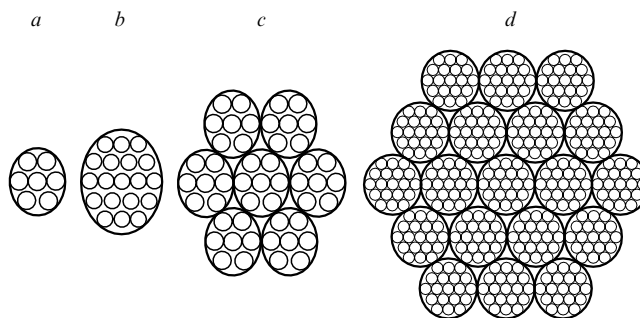


Рис. 6. Поперечные сечения отдельных пучков из углеродных нанотрубок (a, b) и их возможных самоассоциатов (c, d).¹⁶¹ Индексы хиральности для углеродных нанотрубок: a — (7,0); b — (19,0).

С учетом изложенного выше была предположена возможность существования молекулярных кристаллов — периодически упорядоченного ансамбля нанотрубок. Эти 3D-материалы получили название нанотубулярных кристаллов (НТК). Один из возможных способов синтеза НТК — выращивание из зародышей-фуллеренов, образующих упорядоченную структуру на поверхности подложки.

Нанотубулярные кристаллы остаются в основном предметом теоретических исследований.^{50, 84, 162} При их моделировании обычно рассматривают различные типы упаковок одинаковых трубок с образованием, например, гексагональной или тетрагональной элементарных ячеек. По результатам расчетов делают выводы об относительной устойчивости моделируемых фаз, их электронных свойствах, природе межатомных взаимодействий и т.д. Такие кристаллы рассматривают в качестве возможных матриц в различного рода интеркаляционных процессах.

При объединении нанотрубок в пучки проявляется интересный эффект — полигонизация их сечений (огранка стенок), т.е. морфология нанотрубок изменяется от идеально-цилиндрической до призматической.^{163–166} Данный эффект обусловлен энергетическим выигрышем при формировании между стенками соседних трубок квазиплоских участков, вследствие этого связь между трубками в пучке усиливается. Подобный эффект может быть достигнут также в условиях гидростатического давления.^{167, 168}

К настоящему времени достаточно подробно изучены механические,^{165–175} электронно-энергетические,^{176–181} сверхпроводящие^{182, 183} и термические¹⁸⁴ свойства связок нанотрубок, определенное внимание уделено описанию адсорбции молекул на внешней поверхности связок,¹⁸⁵ интеркаляции молекул между трубками,¹⁸⁶ а также рассмотрены более сложные композитные материалы с участием пучков нанотрубок.¹⁸⁷

Упомянутые тубулярные ассоциаты относят к нековалентным (молекулярным) системам, в которых трубки взаимодействуют друг с другом за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил; эти ассоциаты, как и составляющие их единичные трубки, являются существенно анизотропными системами.

Предложены¹⁸⁸ модели изотропных молекулярных кристаллов, образованных за счет упаковки отдельных углеродных нанотрубок в структуру, изображенную на рис. 7. Оценочные расчеты показали, что разность энергий формирования таких кристаллов и энергии формирования изолированных нанотрубок отрицательна. Это свидетельствует о

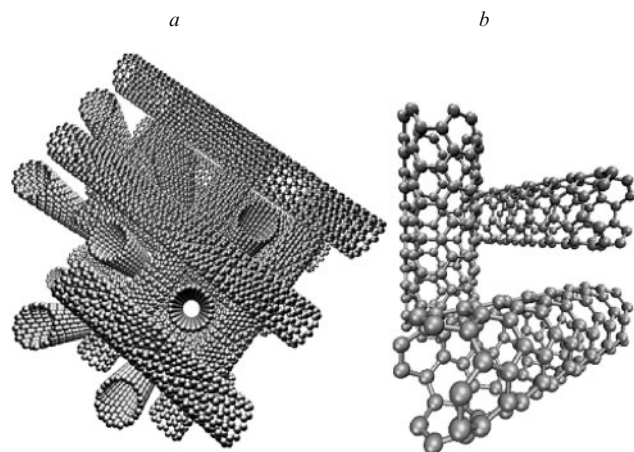


Рис. 7. Фрагмент кубического изотропного молекулярного кристалла из нанотрубок (а) и его элементарная ячейка (б).¹⁸⁸

том, что компактирование нанотрубок в предлагаемые решетки энергетически выгодно. Согласно расчетам,¹⁸⁸ объемный модуль упругости таких кристаллов может быть очень высоким (до 550–650 ГПа). Кроме того, при компактировании отдельных трубок в кристалл последний сохраняет тип проводимости (металлический или полупроводниковый), присущий изолированным нанотрубкам.

Высказано предположение,¹⁸⁸ что подобные кристаллы могут быть получены методом сборки из отдельных трубок при их последовательной укладке в горизонтально ориентированные слои на упорядоченную систему вертикально ориентированных нанотрубок тех же размеров, расположенных на заданном расстоянии друг от друга. В настоящее время такие системы уже существуют.¹⁸⁹ Очевидно, используя описанный прием, можно получить молекулярные кристаллы, в том числе кристаллы не кубической (например, гексагональной) симметрии, либо кристаллы из многослойных нанотрубок, из пучков нанотрубок или на основе трубок различного химического состава, например BN, $B_xC_yN_z$ и т.д.

6. Ковалентно связанные ассоциаты нанотрубок. Нанопена

Особую группу нанотубулярных 2D- и 3D-материалов (нанопены углерода со смешанными ($sp^2 + sp^3$)-связями) составляют ковалентно связанные ассоциаты нанотрубок. Возникновение ковалентных sp^3 -взаимодействий между соседними трубками¹⁹⁰ определяется рядом условий (внешним давлением, температурой, размером трубок, наличием в их стенках структурных вакансий), которые достаточно подробно изучены для пар контактирующих нанотрубок.^{191–193} Отметим, что вариантом рассматриваемых ($sp^2 + sp^3$)-наноструктур являются ковалентно связанные ансамбли нанотрубок и фуллеренов.

Известно, что энергия ковалентных углерод-углеродных sp^2 -связей в стенке трубки (~ 0.2 эВ на 1 атом) больше энергии взаимодействия соседних трубок между собой (~ 15 мэВ на 1 атом).^{163, 194, 195} Предполагается, что появление дополнительных ковалентных sp^3 -связей между стенками соседних трубок в пучке (как и между соседними стенками в многослойных нанотрубках)¹⁹⁶ влияет не только на электронные свойства, но и на когезионные и механические характеристики, подобно тому, как возникновение межслоевых sp^3 -связей в графите (например, при облучении нейтронами)¹⁹⁷ приводит к увеличению его модуля сдвига.¹⁹⁸

Моделирование^{199, 200} процесса формирования ковалентных sp^3 -связей в пучке нанотрубок при их сжатии и нагреве показало, что наиболее активно полимеризуются трубки с малыми диаметрами, которые могут стать наиболее вероятными кандидатами для получения сверхтвердых тубулярных 2D- и 3D-материалов. Существует¹⁹⁹ критическое значение внешнего давления, выше которого нанотрубки большого диаметра превращаются в свиткообразные наноструктуры, а связки нанотрубок малого диаметра графитизируются. В таких ансамблях формируются различные типы искажения нанотрубок и конфигураций межатомных C–C-связей (рис. 8).

Предложен^{190, 193, 201, 202} ряд регулярных 3D-структур, составленных из ковалентно связанных нанотрубок. Расчеты их электронного строения показали, что ширина ЗЩ для этих материалов зависит от типа полимеризации отдельных нанотрубок (увеличивается с ростом числа межатомных sp^3 -связей). Весьма любопытной представляется структура «нанотубулярного клатрата» на основе (6,6)-трубок,²⁰² все sp^3 -атомы которого имеют КЧ 4. Оценочные расчеты показали,²⁰¹ что предложенные регулярные кристаллы, состоящие из ковалентно связанных нанотрубок менее устойчивы, чем графит или изолированные нанотрубки.

В качестве варианта ковалентно связанных ($sp^2 + sp^3$)-нанопены упомянем модели нанопены^{203–206} — специфических углеродных нанотекстурованных материалов.^{207–211} Модели нанопены (отметим, что реальная структура этих материалов может быть гораздо сложнее,²⁰⁶) представляют собой²⁰³ графитоподобные нанопластинки с sp^2 -связями, соединенные sp^3 -атомами углерода в пористые структуры (рис. 9). Такие системы устойчивы. Подобно нанотрубкам, нанопены в зависимости от строения (armchair или zigzag)

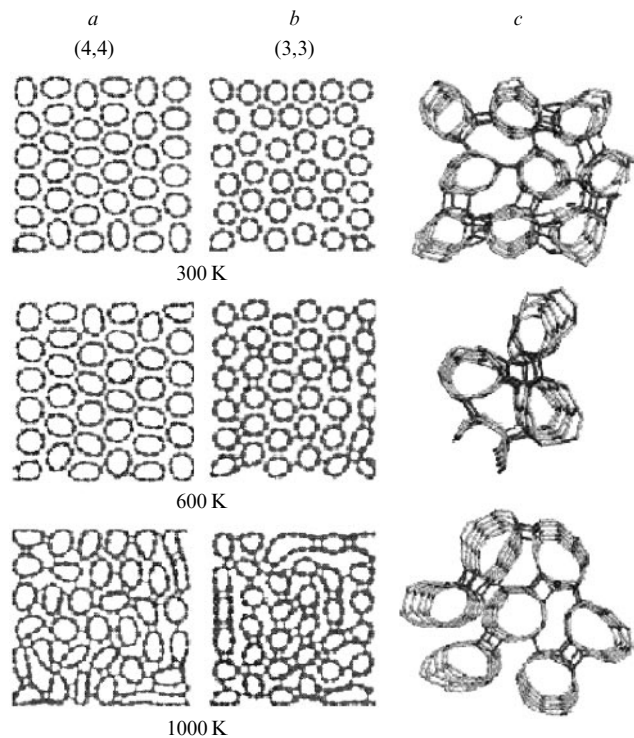


Рис. 8. Схемы полимеризации ансамблей углеродных (3,3)- и (4,4)-нанотрубок при их нагреве (а, б) и некоторые типы образующихся межатомных ковалентных связей (с).¹⁹⁹

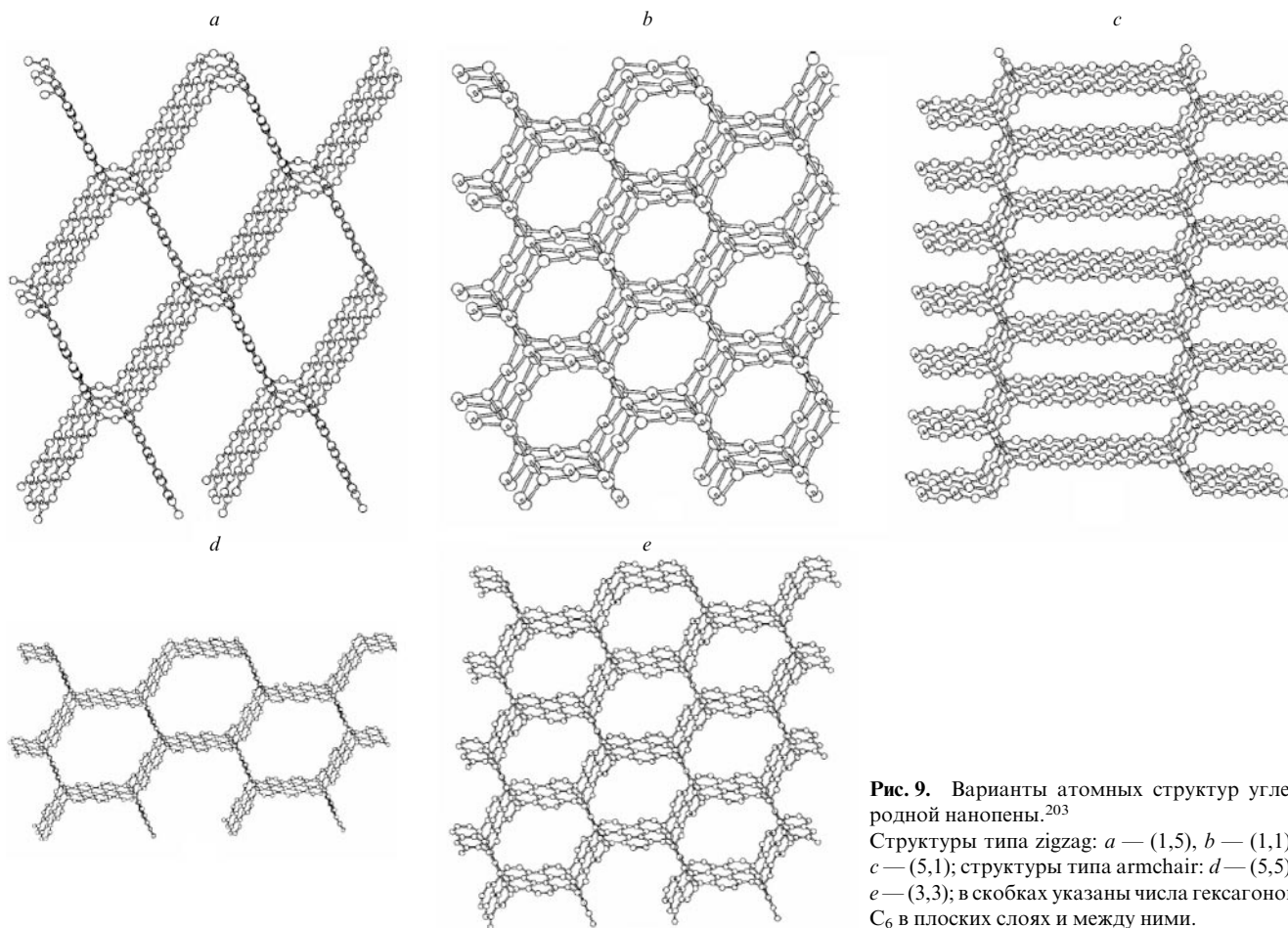


Рис. 9. Варианты атомных структур углеродной нанопены.²⁰³

Структуры типа zigzag: *a* — (1,5), *b* — (1,1), *c* — (5,1); структуры типа armchair: *d* — (5,5), *e* — (3,3); в скобках указаны числа гексагонов C_6 в плоских слоях и между ними.

могут проявлять металлоподобные или полупроводниковые свойства, а модули упругости в зависимости от соотношения в их составе графито- и алмазоподобных сегментов могут меняться от 5 до 300 ГПа.²⁰³

в. Решетки из нанотрубок. Супертрубки

Способность нанотрубок к образованию Г-, Т-, Y-, X-подобных сопряжений^{48–51, 212–214} использована²¹⁵ для моделирования разнообразных регулярных двух- (графитоподобных) и трехмерных (алмазоподобных) ковалентных решеток. Предсказаны²¹⁵ электронные и механические свойства нанотрубок с такими решетками. Эти свойства зависят прежде всего от симметрии сконструированной решетки. Отметим, что все атомы углерода в составе решеток имеют КЧ 3 и конфигурацию связей, подобную sp^2 . Этим рассматриваемые системы принципиально отличаются от упомянутых в предыдущем разделе ковалентно связанных ($sp^2 + sp^3$) тубулярных 2D- и 3D-наносистем.

Любопытным примером структур, составленных из фрагментов Y-сопряженных нанотрубок, являются так называемые супертрубки (рис. 10).^{216–218} Их образование можно представить как замену в составе обычной углеродной трубки каждой C—C-связи на отрезок нанотрубки, или как свертку в цилиндр графитоподобной решетки из нанотрубок. Для ряда супертрубок построены атомные модели, с помощью которых изучены их электронные и механические характеристики.^{193–195} Гипотетические супертрубки относят к тубулярным наноструктурам с sp^2 типом связи.

11. Гексагональные карбины и чаонит

Со времени открытия[†] и до настоящего времени в научной литературе дискутируются вопросы о методах получения и структуре карбинов. Предполагается, что карбин состоит из длинных слабосвязанных линейных цепей, включающих $\sim 10^3$ атомов углерода с sp^1 -связями: чередующимися $-C \equiv C - C \equiv C -$ (α -карбин) или двойными $=C=C=C=$ (β -карбин).⁶ Однако, как считает один из авторов открытия, «...строгих и структурно однозначных доказательств существования карбинов до сих пор, к сожалению, не получено».⁶ В работе²¹⁹ приведена структура карбина в виде линейных цепочек, кополимеризованных через один атом и образующих «квазинанотрубку» в форме квадратного колодца. Предложена^{220, 221} структура карбина в виде гофрированных углеродных цепочек, упорядоченных параллельно друг другу, образующих тетрагональную 2D-решетку с параметрами $a = 0.460$ нм и $b = 0.746$ нм. С использованием теории графов спрогнозировано множество карбинов иного строения, для которых, однако, не удалось получить взаим-

[†] Диплом СССР №107 от 19.03.1973 г. на открытие «явления существования новой кристаллической формы углерода — карбина, характеризующейся, в отличие от алмаза и графита, цепочечным (линейным) строением углеродных макромолекул» выдан сотрудникам Института элементоорганических соединений АН СССР А.М.Сладкову, В.И.Касаточкину, В.В.Коршаку и Ю.П.Кудрявцеву.

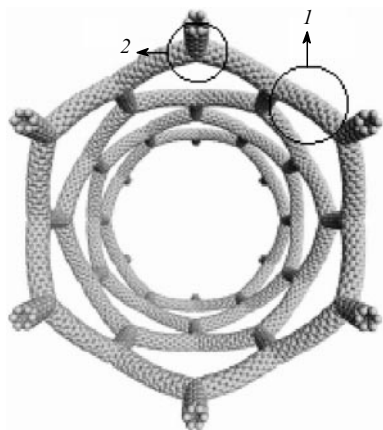


Рис. 10. Фрагмент структуры супертрубки.²¹⁶
1 — обычная нанотрубка, 2 — Y-сопряжение нанотрубки.

ного согласования структуры, параметров и плотности. Карбины в литературе иногда путают с чаоитом, обнаруженным²²² в образцах гнейсов кратера Рис (Германия). Чаоит имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 0.8948$ нм и $c = 1.4078$ нм,^{2,91} а карбин — $a = 0.892$ нм и $c = 1.536$ нм.^{2,223} В работе²²⁴ упоминается о турбостратном карбине — новом кубическом сверхтвердом аллотропе углерода с параметром $a = 1.46970$ нм,²²⁵ но без указания элементарной ячейки.

Карбины с гексагональной структурой можно сконструировать только из кластеров либо молекул фуллеренов гексагональной симметрии (C_{36} и C_{72}), но не кубической (C_{24} , C_{48}) или икосаэдрической (C_{60}). Гексагональные поликристаллические порошки и пленки, предположительно состоящие из смеси молекул C_{36} и C_{60} , синтезированы в дуговом разряде.²²⁶ Предложена структура данных веществ, включающая комплексы $C_{60}/7C_{36}$ (фуллерен C_{60} окружен семью молекулами C_{36} с межмолекулярным расстоянием 0.668 нм). Из таких комплексов можно построить только молекулярные, а не плотноупакованные кристаллы. Отметим, что сами фуллерены C_{36} метастабильны из-за отклонения стерических углов (120° , 60° , 60° , 60°) от равновесного значения 109.47° .

Теоретический анализ показал, что молекулы C_{36} при соединении гранями «раскрываются» и превращаются в кольца из лент с элементарной ячейкой (6,0)-нанотрубки. Отсюда можно заключить, что элементарной ячейкой гексагональных карбинов является ячейка (6,0)-нанотрубки. Данное предположение подтверждается химической инертностью карбинов по отношению к окислителям, что указывает на алмазоподобные связи sp^3 -типа между нанотрубками, а не связи sp^1 -типа между линейными цепочками.

Можно смоделировать большое число гексагональных нанотрубчатых кристаллов с разными диаметрами, длинами, хиральностью, типом упаковки и связями между трубками. К примеру, предложены²²⁶ молекулярные кристаллы из кополимеризованных под давлением параллельных нанотрубок, образующих двумерную сотовую гексагональную структуру. Авторы работ^{227, 228} предложили 2D-структуру из длинных параллельных (6,0)-нанотрубок, смежные грани которых связаны ковалентными связями. Такого рода нанотрубчатые кристаллы, вероятно, можно получить, но очевидно, что это не будут кристаллические 3D-карбины.

IV. Наноалмазы

Большую группу наноформ углерода, известную под общим названием наноалмазы, составляют разнообразные наноструктуры, в составе которых атомы углерода имеют координационные числа, равные 4 (что свойственно кристаллическому алмазу) и тип связи, близкий к sp^3 . В эту группу входят квазиульмерные (0D) и квазиодномерные (1D) структуры, которые, в свою очередь, могут быть монолитными (так называемые алмазоподобные нанокристаллиты (АНК) и алмазоподобные нановолокна (АНВ)^{56, 84, 229–237}) или полыми. Впервые наноалмазы были получены в 1960 г. методом детонации взрывчатых веществ в замкнутом объеме, поэтому их также называют ультрадисперсными детонационными алмазами.^{229–231}

1. 0D-Наноалмазы

Наиболее изученны 0D-наноалмазы минерального, искусственного и космического происхождения. Наименьшие по размеру (порядка ~ 1 нм) алмазоподобные углеводородные кластеры были выделены из нефти. Эти «молекулы алмаза», известные как даймондоиды, представляют собой каркасы из нескольких десятков атомов углерода, замкнутых на концах атомами водорода, со смешанным ($sp^1 + sp^3$) характером связей. Даймондоиды, в частности $C_{26}H_{32}$ и $C_{35}H_{36}$, могут иметь форму столбиков, дисков, пирамид, геликоидов и т.п. Их делят на высшие (размером до 1–2 нм) и низшие (размером < 1 нм) (рис. 11). Даймондоиды могут кристаллизоваться в молекулярные кристаллы орторомбической, триклинной или моноклинной сингонии. Синтезировать такие кристаллы пока не удалось, а механизмы их образования неясны.

Известна форма природного алмазоподобного наногуглерода в виде sp^3 -кластеров размерами до 10 нм. Из этих кластеров могут формироваться неупорядоченные агрегаты (размерами до нескольких микрометров), представляющие собой так называемый минеральный аморфный алмазоподобный углерод.²³²

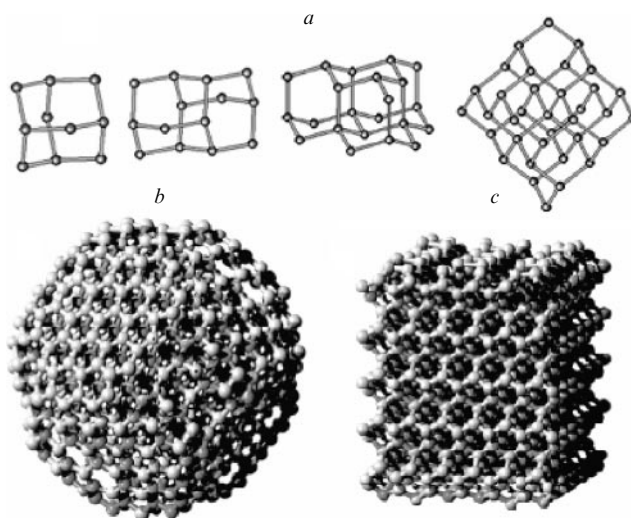


Рис. 11. Наноалмазы.
Четыре низших даймондоида (a)²³⁸ и основные морфологические типы алмазных нанокристаллитов: зерна сферической формы (b) и полиэдрические частицы (c).²³⁹

Метеоритные 0D-нанодиамазы входят в состав межзвездной пыли, они привлекают внимание исследователей в качестве объектов космохимии, позволяющих изучать особенности ядерных и физико-химических процессов за пределами Солнечной системы.^{233, 234} Ниже рассмотрены строение и свойства основных групп алмазоподобных наноструктур.

2. Алмазоподобные нанокристаллы

Выделяют два основных морфологических типа АНК: сферического (фуллереноподобные) и полиэдрического типа. Последние представляют собой алмазоподобные частицы (зерна) с различной огранкой — октаэдрической, кубооктаэдрической или пентагональной.

С привлечением методов квантовой химии и молекулярной динамики предпринимались попытки решить ряд вопросов, связанных с выяснением деталей атомного строения АНК, установлением зависимостей их устойчивости от морфологии, размеров зерен и других факторов (например, от гидрирования или термообработки поверхности). Проанализированы механизмы и условия фазовых превращений нанодиамазы $\leftrightarrow$ фуллерены, а также исследовано влияние различных примесей на стабильность и электронные свойства АНК.^{238, 239} Выполнен цикл работ, направленных на установление корреляций изменения атомной структуры и стабильности АНК от размера, морфологии кристаллита, термических условий.

Одним из важнейших параметров, определяющих морфологию и фазовую стабильность 0D-нанодиамазов углерода, является их размер. Авторы работ^{240–244} в рамках термодинамических моделей рассматривали зависимость морфологии наночастиц углерода от их размера — числа атомов или среднего диаметра (d). Согласно полученным результатам, преимущественное образование sp^3 -АНК будет иметь место в случае частиц, содержащих от ~ 1100 до $\sim 25\,000$ атомов. Ниже и выше данного интервала более стабильны sp^2 -нанодиамазы углерода — фуллерены (онионы) и нанодиамазы. Этот вывод согласуется с расчетными данными работ^{245–247}, авторами которых выполнены сравнительные энергетические оценки sp^3 - (нанодиамазы) и sp^2 -нанодиамазов углерода (онионы и нанодиамазы) и предложена «размерная шкала» их фазовой стабильности. Согласно полученным результатам, формирования sp^3 -алмазоподобных зерен можно ожидать при размере частиц в интервале $1.9 < d < 5.2$ нм. Частицы определенных диаметров ($1.7 < d < 2.2$ нм) могут иметь промежуточные ($sp^2 + sp^3$) структуры, состоящие из алмазоподобных ядер, заключенных в фуллереновые оболочки.

Кроме размерного, другим важным параметром, определяющим относительную устойчивость АНК, является их морфология. На основе сравнительных энергетических оценок алмазоподобных наночастиц сферического или полиэдрического типа (зерна октаэдрической, кубооктаэдрической либо кубической формы) установлено,²⁴³ что во всех полиэдрических частицах происходят значительные структурные перестройки, связанные с изменением типа атомной координации (электронной конфигурации) от четырех (sp^3 -тип) до трехкратной (sp^2 -тип). В наибольшей степени структурная перестройка касается атомов углерода, находящихся во внешнем слое зерен, что позволяет говорить о «графитизации» внешних оболочек алмазных зерен.

При синтезе алмазоподобных наночастиц в атмосфере реакторов часто присутствует водород.^{48, 49, 51, 55, 56, 84, 248, 249}

Пассивирующее действие атомов водорода на «оборванные» связи внешних атомов АНК — важный фактор регулирования стабильности их морфологических форм.^{56, 84, 243, 250–254} Анализ структур и энергетических состояний гидрированных АНК показал, что образование водородной оболочки затрудняет процессы превращения нанодиамазы $\rightarrow$ онионы, характерные для «чистых» АНК (см. обзоры^{56, 84, 243}).

Большое значение при осуществлении (и регулировании) взаимопревращений sp^3 -нанодиамазы $\leftrightarrow$ sp^2 -онионы имеют внешние условия — температура, давление, радиационное воздействие и т.д.^{255–262} Например, графитизация АНК и образование онионов могут быть результатом термообработки. Обратный процесс — разрушение каркасной структуры оболочек онионов и их превращение в АНК — удается провести при воздействии радиации.

В работах^{263–268} спрогнозированы условия и механизмы превращений нанодиамазы $\rightarrow$ онионы. Например, в рамках метода молекулярной динамики рассмотрены²⁶⁵ АНК размерами от 1.2 до 1.4 нм, которые «нагревали» до 3000 К, затем системе сообщали дополнительные энергетические импульсы, имитирующие ее радиационную обработку. На первой стадии sp^3 -АНК превращался в гибридную структуру, состоящую из фуллереновой sp^2 -оболочки, внутри которой заключено алмазоподобное sp^3 -ядро. Финальная структура представляла собой sp^2 -онион. Иными словами, термически и радиационно стимулированное превращение АНК $\rightarrow$ онион начинается с перестройки «поверхности» нанодиамаза и затем распространяется в его «объем». Радиационные дефекты вызывают обрыв sp^3 -связей, что способствует уменьшению термоактивационного барьера этого фазового превращения.

Кроме упомянутых выше факторов, на стабильность АНК также влияют их размер, знак заряда (анионная или катионная форма),²⁶⁹ внешнее давление,²⁷⁰ химический состав, наличие примесей (в частности, в работах^{239, 271–273} проанализировано влияние примесей атомов бора и азота на устойчивость АНК).

Расчеты электронных спектров алмазоподобных наночастиц показали, что спектр «чистых» АНК достаточно сложен, его можно представить как суперпозицию электронных состояний неэквивалентных sp^3 - и sp^2 -атомов, составляющих алмазоподобное ядро и фуллереноподобную оболочку соответственно (рис. 12). В электронном спектре АНК заполненная валентная полоса А и полоса проводимости С образованы 2р-орбиталями sp^3 -атомов, тогда как прифермиевские состояния (полоса В) образованы 2р-орбиталями «поверхностных» sp^2 -атомов. Спектры могут иметь как полупроводниковый (ширина ЗЩ > 0), так и металлоподобный (ширина ЗЩ равна нулю) тип, однако какой-либо регулярной зависимости ширины ЗЩ кристаллитов от их размеров и морфологии не выявлено. Электронный спектр нанодиамазных зерен, пассивированных водородом, имеет тип, характерный для полупроводников.²⁷⁴ С увеличением размера кристаллитов ширина ЗЩ заметно уменьшается, приближаясь для частиц с числом атомов > 1500 (т.е. средним размером зерна ~ 2.5 нм) к ширине ЗЩ кристаллического алмаза (~ 5.5 эВ).

Искусственные нанодиамазы нашли применение во многих отраслях промышленности — энергетике, электронике, биологии, фармацевтике, медицине. В частности, их предложено использовать в качестве антифрикционных или абразивных материалов, как прекурсоры при выращивании алмазных пленок, для получения поликристаллических алмазов, упрочняющих покрытий.

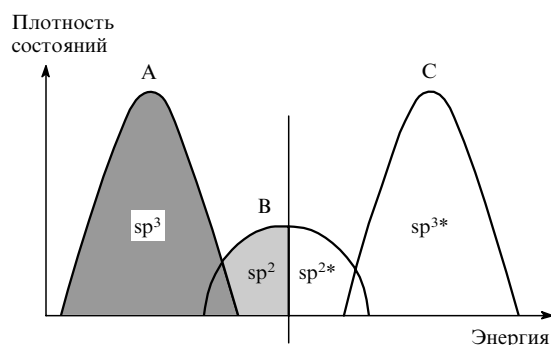


Рис. 12. Схема электронного спектра алмазоподобных нанокристаллитов.

Показаны энергетические области локализации занятых и свободных (отмечены знаком *) 2p-орбиталей структурно-неэквивалентных атомов углерода, образующих алмазоподобные sp^3 -ядра и sp^2 -оболочки зерен. Вертикальная линия — уровень Ферми.

3. Икосаэдрические наноалмазы

Разработаны^{275–277} структурные модели новых углеродных наноформ. Они сконструированы путем сопряжения частиц икосаэдрической симметрии, в составе которых каждый атом углерода имеет тетраэдрическую координацию sp^3 . Эти частицы сферической формы, названные икосаэдрическими наноалмазами (ИНА), составляют гомологический ряд C_n ($n = 100, 280, 600, 1100, 1820 \dots$). Выполнены²⁷⁷ энергетические оценки стабильности ИНА в сравнении с каркасными sp^2 -структурами, построенными на основе малого фуллерена C_{20} , — онионами симметрии I_h с теми же числами атомов, что и в ИНА.

Обнаружено, что при малых размерах ($d < 3.3$ нм) более энергетически выгодны каркасные частицы — онионы с симметрией I_h . С увеличением d относительная устойчивость ИНА возрастает, и при $d > 3.3$ нм наиболее устойчивыми оказываются частицы икосаэдрического наноалмаза. Качественно этот факт можно связать со снижением доли поверхностных атомов с оборванными связями, что приводит к росту стабильности sp^3 -нанокристаллитов. При размерах частиц, близких к ~ 3.3 нм, полная энергия икосаэдрических sp^2 - и sp^3 -наноформ оказывается сравнимой; в то же время оба типа наночастиц будут метастабильными по отношению к кристаллическим аллотропам углерода. Проведены²⁷⁷ оценки относительной стабильности икосаэдрических sp^2 - и sp^3 -наноформ с учетом их структурной релаксации, т.е. возможности взаимной трансформации наноформ $sp^2 \leftrightarrow sp^3$. Для частиц C_{100} устойчивой формой является двухоболочечный онион $C_{20}@C_{80}$ (рис. 13). С увеличением частиц полного превращения ИНА в онионы уже не достигается, получающиеся кластеры имеют промежуточную структуру.

Насыщение водородом связей поверхностных атомов препятствует²⁷⁷ «расслоению» алмазоподобных частиц C_nH_m на фуллереноподобные фрагменты. Предполагают,²⁵⁵ что, изменяя степень гидрирования икосаэдрических наноалмазов, можно регулировать их стабильность, морфологию и параметры электронного спектра. Это может оказаться весьма важным при использовании таких кристаллитов в составе гальванических покрытий, полимерных композитов или материалов эмиттеров.

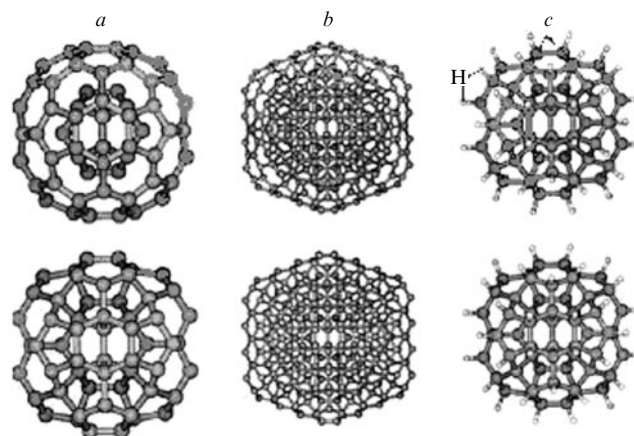


Рис. 13. Структуры икосаэдрических алмазоподобных наночастиц до релаксации (нижний ряд) и после оптимизации геометрии (верхний ряд).²⁷⁷

$a — C_{100}, b — C_{600}, c — C_{100}H_{60}$.

4. Алмазоподобные нановолокна

Протяженные монолитные алмазоподобные нановолокна составляют большую группу sp^3 -наноформ углерода.^{84, 235–237, 278} Их синтезируют в лабораторных условиях методом химического осаждения из газовой фазы на зародышах (наноалмазах) в присутствии катализаторов, путем обработки (в различных режимах) в плазме поликристаллических алмазных пленок, из графитоподобных нанотрубок и другими методами. В зависимости от способа и режима синтеза могут быть получены как единичные АНВ, так и их упорядоченные ансамбли; причем волокна могут иметь различную морфологию, а их диаметры колебаться от десятков нанометров до нескольких десятков микрометров. Алмазоподобные нановолокна привлекают внимание исследователей прежде всего как альтернативные по отношению к нанотрубкам протяженные наноструктуры с необычными механическими и термическими свойствами.

Наряду с 0D- и 1D-наноалмазами (нанокристаллитами и нановолокнами соответственно) известны еще две группы углеродных наноматериалов, содержащих атомы углерода с КЧ 4 и sp^3 -типом связи. Это так называемые алмазоподобные нанотрубки, стенки которых образованы sp^3 -атомами, и семейство углерод-углеродных композитов, включающих в качестве компонентов наноалмазы.

В отличие от обычных нанотрубок, стенки которых образованы графеновыми листами,^{48, 49, 51} стенки синтезированных алмазоподобных нанотрубок состоят из нанозерен алмаза.²⁷⁷

В ряде работ (см.^{235–237, 279–281}) исследованы морфология, атомная структура и стабильность АНВ. Выполнен анализ факторов устойчивости и электронного строения тонких волокон (с площадями поперечного сечения (S) в интервале $5 < S < 280 \text{ \AA}^2$) в зависимости от их морфологии и размеров.²⁸¹ Рассмотрены три группы АНВ (I–III), «вырезанных» из кристалла алмаза перпендикулярно плоскостям (001), (111) и (110) соответственно (рис. 14). Установлено, что наименьшие искажения (относительно исходной идеальной алмазоподобной структуры) претерпевают АНВ группы I, где эффекты структурной релаксации отражаются в основном на положениях внешних атомов углерода, имеющих максимальное число оборванных связей, но в целом волокна

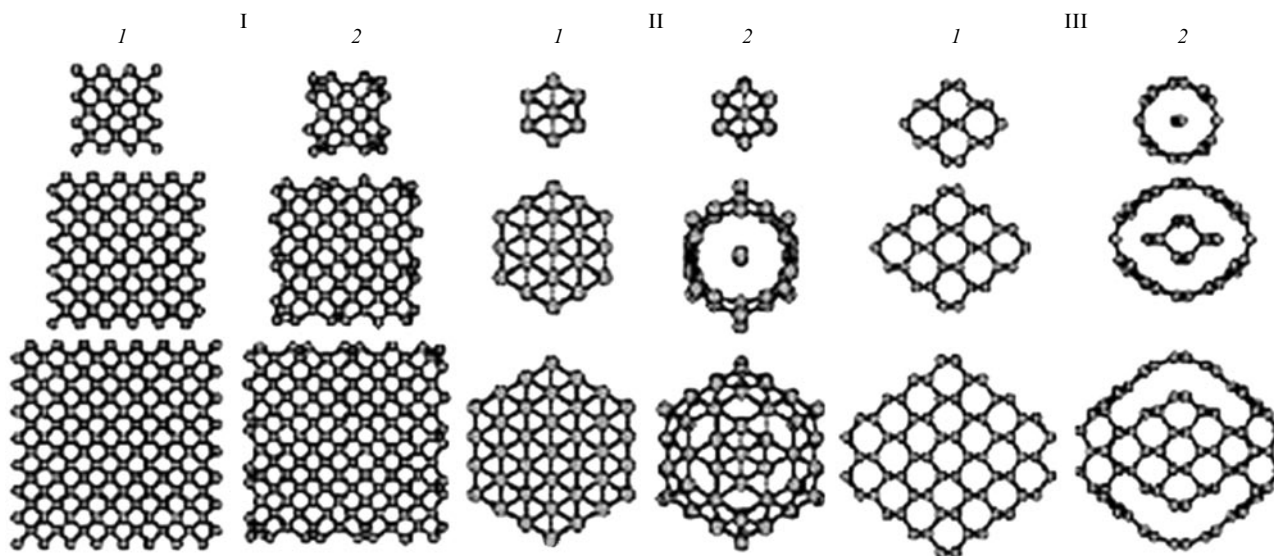


Рис. 14. Исходные (1) и оптимизированные (2) атомные структуры поперечных сечений алмазоподобных нановолокон.²⁸¹
I–III — типы структур (см. текст).

сохраняют алмазоподобную структуру. Принципиально иная ситуация в случае АНВ группы II: в тонких ($S < 25 \text{ \AA}^2$) волокнах возникают полые (трубчатые) наноструктуры, внутри которых (вдоль оси) расположены цепочечные мотивы атомов углерода. Стенки таких искаженных трубок включают как различные углеродные циклы, так и линейные цепочки атомов. Для данной группы волокон стабилизация алмазоподобной структуры достигается при $S > 40\text{--}50 \text{ \AA}^2$. Особенно интересный тип структурной релаксации наблюдается (см. также^{213–215}) у АНВ группы III. В случае наиболее тонких из рассмотренных волокон (вплоть до $S \sim 110\text{--}120 \text{ \AA}^2$) происходит их расслоение таким образом, что внешние слои «графитизируются» с образованием стенок (фрагментов стенок) трубок, в которые инкапсулированы более тонкие алмазоподобные волокна (см. рис. 14). Эти гибридные ($sp^3 + sp^2$)-структуры сочетают атомные типы 1D-наноструктур — полых графитоподобных sp^2 -трубок и монолитных sp^3 -волокон. Такие наноструктуры можно рассматривать как 1D-аналоги упомянутых выше гибридных 0D-наноструктур (алмазоподобные ядра, заключенные в фуллереновые оболочки).

Стабильность всех типов АНВ заметно возрастает с увеличением площади их поперечного сечения.^{235–237, 279–282} В то же время механизмы стабилизации АНВ принципиально различны. Для тонких АНВ, где число поверхностных атомов с КЧ < 4 выше или сравнимо с числом sp^3 -атомов «в объеме» волокна, стабилизация структуры достигается за счет частичной графитизации и образования гибридных ($sp^3 + sp^2$)-наноформ. Для более массивных АНВ (т.е. с большим числом внутренних sp^3 -атомов), наоборот, сохраняется исходная алмазоподобная структура, а эффекты структурной релаксации будут затрагивать в основном атомы внешнего слоя.²⁸⁰

Во всех алмазоподобных волокнах кроме основных sp^3 - и sp^2 -атомов углерода находится определенное число атомов углерода с иными конфигурациями, а разные АНВ содержат различные наборы неэквивалентных типов С–С-связей. Электронные спектры таких наноструктур образованы суперпозицией состояний отдельных неэквивалентных атомов (групп атомов) и в зависимости от размеров и морфоло-

гии волокон могут иметь²⁶⁰ как полупроводниковый, так и металлоподобный тип.

Предприняты попытки^{235–237, 279} оценить стабильность АНВ относительно других наноформ углерода и прежде всего относительно соразмерных нанотрубок. Обнаружено,²³⁶ что АНВ в ограниченном интервале диаметров сечений (от 2.7 до 3.7–3.9 нм) будут более стабильными по отношению к нанотрубкам. Подчеркнем, что эти оценки имеют усредненный характер. Как верхний, так и нижний пределы указанного интервала могут заметно различаться для АНВ с разными морфологией и кристаллографической ориентацией.

Одним из важных факторов, существенно влияющих на стабильность АНВ, является их гидрирование. Покрытие поверхности АНВ атомами водорода может проводиться как отдельная процедура или непосредственно при их синтезе, если в зоне реакции присутствует водород.^{235, 237} Общий эффект от гидрирования АНВ заключается в значительном уменьшении релаксационных искажений атомной «оболочки» волокон, что, учитывая роль атомов водорода, замыкающих оборванные связи углерода во внешнем слое волокна, вполне понятно.

В работе²³⁵ обсуждены некоторые закономерности изменения стабильности АНВ в зависимости от их морфологии, размеров, а также степени гидрирования (атомного соотношения Н : С). Теплоты образования гидрированных волокон были оценены по формуле

$$dH(\text{АНВ}) = N_C dH^\circ(\text{C}) + N_H dH^\circ(\text{H}) - E_{\text{at}},$$

где N_C и N_H — числа атомов углерода и водорода в составе волокна, $dH^\circ(\text{C})$ и $dH^\circ(\text{H})$ — энтальпии образования соответствующих свободных атомов из графита и H_2 , E_{at} — расчетное значение энергии атомизации АНВ. Установлено, что теплота образования волокна пропорциональна величине, обратной радиусу АНВ, а также что с ростом отношения N_H/N_C изменение dH групп АНВ различной морфологии оказывается принципиально различным: может произойти как стабилизация волокон (при уменьшении их размеров), так и дестабилизация (при возрастании $dH(\text{АНВ})$). Некоторые тонкие гидрированные волокна оказались более ста-

бильными, чем углеродная трубка с сопоставимым отношением N_H/N_C .

Дополнительное представление о характере связей в АНВ дают результаты моделирования их механической прочности (в сравнении с прочностью нанотрубок), которую рассчитывали с учетом сил, требуемых для разрушения этих структур.²⁸³ Трубки с малыми диаметрами оказываются прочнее, чем соответствующие волокна; с увеличением диаметров ситуация меняется на противоположную. Данный эффект просто объяснить, учитывая энергии единичных углерод-углеродных связей, которые в алмазе (sp^3-sp^3 -связи) слабее, чем в графите (sp^2-sp^2 -связи). Поэтому при сравнимых числах межатомных связей в АНВ и нанотрубках последние оказываются прочнее. С увеличением диаметра число связей в монолитных волокнах растет гораздо быстрее, чем в трубках, этим обусловлена большая прочность АНВ. При $d > 1.3-3.0$ нм АНВ становятся прочнее соразмерных однослойных нанотрубок.²⁸³ Еще одним интересным результатом моделирования механических характеристик АНВ стал вывод о том, что по отношению к внешним нагрузкам их «сердцевина» проявляет большую прочность, чем «оболочка». Подобный эффект отмечен и для многослойных нанотрубок: их разрушение под действием внешних напряжений начинается с разрушения внешних графеновых цилиндров.

Изучены термически индуцированные искажения атомной структуры АНВ в зависимости от размеров их поперечных сечений, морфологии и кристаллографической ориентации.^{263, 264, 282, 284, 285} Под влиянием указанных факторов в АНВ могут реализовываться различные атомные механизмы термически индуцированных структурных деформаций. Наиболее характерна термическая аморфизация внешнего слоя АНВ. При сравнительно невысоких температурах волокно представляет собой алмазоподобный стержень,

покрытый оболочкой аморфного углерода. С повышением температуры оболочка утолщается, и при определенной критической температуре АНВ трансформируется в аморфное волокно. Установлены^{282, 285} необычные механизмы термических деформаций. Например, тонкие АНВ превращаются в квазиодномерные структуры, составленные фрагментами карбиновых нитей,²⁸⁵ или более толстые волокна при термическом воздействии расслаиваются на графитоподобные цилиндры,²⁸² которые при дальнейшем повышении температуры могут «разворачиваться» в ленты. Такие структурные перестройки можно рассматривать как термически индуцированные фазовые превращения $sp^3 \rightarrow sp^1$ и $sp^3 \rightarrow sp^2$ соответственно.²⁸⁶

5. Алмазоподобные нанотрубки

Получены²⁸⁷ необычные протяженные полые наноструктуры — алмазоподобные нанотрубки (АНТ), стенки которых имеют алмазоподобную монокристаллическую атомную структуру. Образцы АНТ выращены на поликристаллических алмазных подложках с использованием плазменно-стимулированного метода химического осаждения из газовой фазы в присутствии в атмосфере камеры смеси CH_4-H_2 . Предполагается,²⁸⁷ что АНТ образуются вследствие коалесценции алмазоподобных нанокристаллитов.

Предложены^{282, 286} модели атомной структуры этих нанотрубок, изучены факторы, влияющие на их устойчивость, электронное строение и термическую стабильность. Установлено,²⁸² что с увеличением размеров внутренней полости заметно меняется атомная структура АНТ — происходит их «графитизация» (рис. 15). В результате стенки приобретают следующее строение: алмазоподобный слой покрывается с внешней и внутренней сторон слоями графитоподобного типа. Устойчивость стенок с уменьшением их

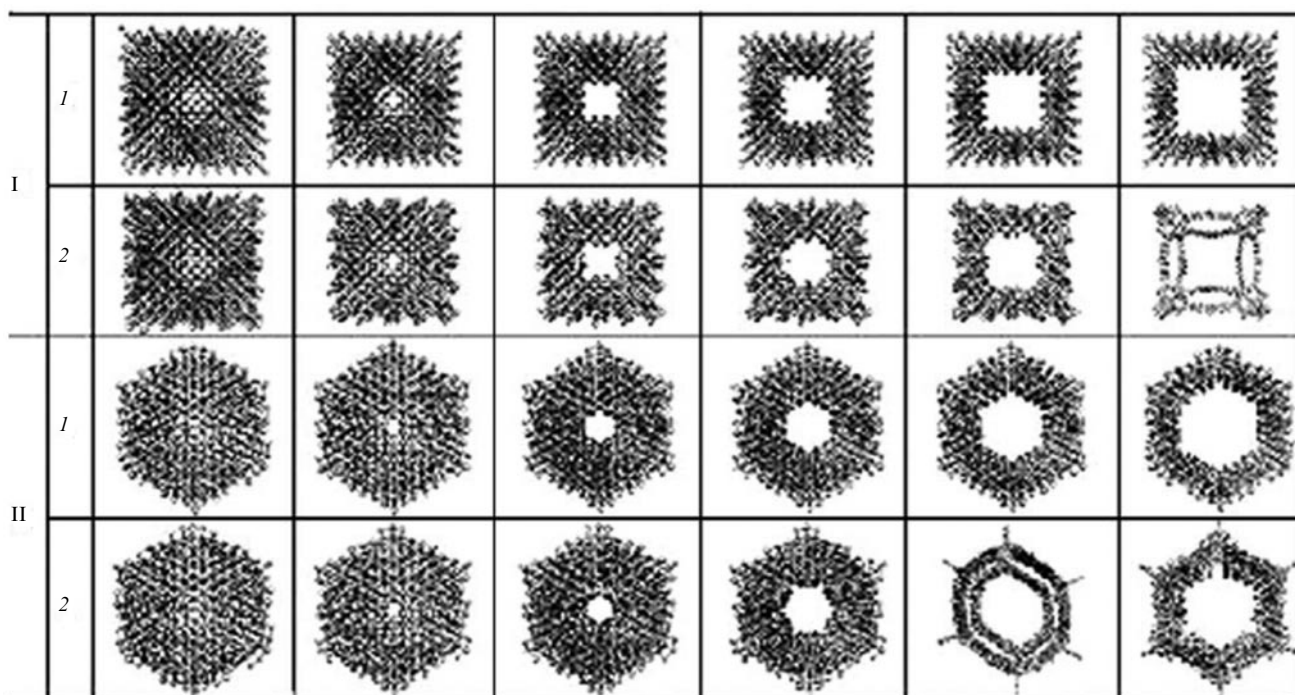


Рис. 15. Атомные структуры поперечных сечений до (1) и после (2) структурной оптимизации АНТ с разными размерами внутренних полостей.²⁸² I, II — типы структур (см. текст).

толщины снижается (в некоторых случаях наблюдали расслоение тонких стенок). Поэтому был сделан следующий качественный вывод:^{282, 286} для АНТ существует критический размер (толщина) стенок, сравнимый с размерами внутренних полостей, при котором они будут сохраняться монокристаллическими. Кроме того, при сравнимых значениях площадей поперечных сечений АНТ и АНВ последние энергетически более стабильны. Это легко понять, учитывая, что АНТ содержат больше поверхностных атомов. Термическая устойчивость АНТ также гораздо ниже, чем устойчивость АНВ:^{264, 282} уже при 300 К алмазоподобные нанотрубки утрачивают свою исходную (при 0 К) форму; стенки такой системы включают различные сплетения и сроски карбиновых нитей.

6. Наноалмазы в составе углерод-углеродных композитов

Рассмотренные выше наноалмазные кристаллиты и АНВ могут выступать как составляющие различных композиционных материалов. Синтезирован ряд таких нанокомпозитов, которые стали предметом теоретического анализа. В частности, большое внимание уделено композиционным (или гибридным) наноструктурам, включающим АНК и графитоподобные нанотрубки. Общая цель таких работ — создание новых углерод-углеродных композитов с нестандартными свойствами, обусловленными сочетанием характеристик sp^3 -АНК и sp^2 -нанотрубок.

В последнее время внимание исследователей привлекают углерод-углеродные композиты с участием наноалмазов, которые в терминах их размерности могут быть отнесены к углеродным (0D + 1D)-гибридам, т.е. они могут включать в качестве составляющих элементов sp^3 -алмазные кристаллиты и sp^2 -нанотрубки. В качестве примера таких структур на рис. 16 представлены так называемые наногрибы. Эти системы рассматривают как возможные прототипы полевых эмиттеров и нанодиодов.

Другое семейство (0D + 1D)-наноструктур представляют композиты, состоящие из связок однослойных графитоподобных sp^2 -нанотрубок, декорированных с внешней стороны частицами sp^3 -наноалмазов.²⁸⁹ При этом достигается весьма плотное покрытие трубок алмазоподобными кристаллитами, которые имеют выраженную огранку и средние размеры ~ 20 –100 нм. Формирование на поверхности sp^2 -нанотрубок sp^3 -кристаллитов связывают²⁸⁹ с процессом зародышеобразования, в котором активную роль играет атомарный водород.^{290–292} При определенных условиях водород может²⁹³ «создавать» дефекты стенок, благоприятные для зародышеобразования sp^3 -зерен. Предполагается, что данные композиты могут представлять интерес как материалы для изготовления холодных катодов, электронно-лучевых трубок, световых эмиттеров или для микромеханики. Подробно атомная структура и электронные свойства этих композитов пока не изучены.

Еще один тип (0D + 1D)-наноструктур, сконструированный²³⁸ по типу нанопипетов (см. также раздел VI), представляет собой одномерную цепь наноалмазных sp^3 -кластеров, помещенную в полость углеродной sp^2 -нанотрубки. В качестве кристаллитов рассматривали даймондоиды минимального размера C_{10} , не покрытые и покрытые оболочкой из атомов водорода ($C_{10}H_{16}$), а также даймондоиды с двумя, тремя и четырьмя алмазоподобными оболочками. Получен-

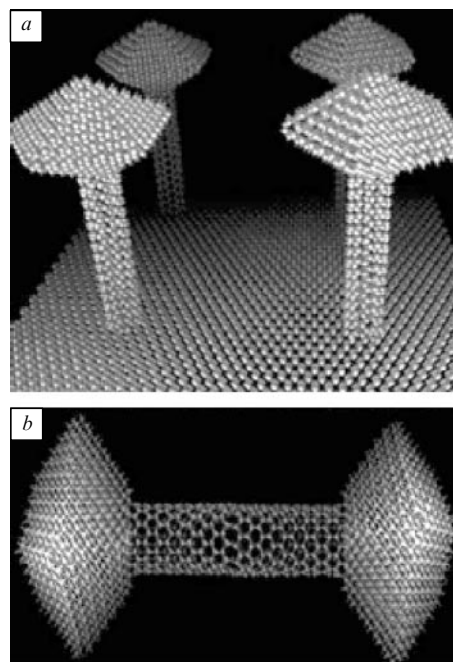


Рис. 16. Атомные модели углеродных (0D + 1D)-композитов (нанотрубка + наноалмазные зерна) — прототипов полевых эмиттеров (a) и нанодиодов (b).²⁸⁸

ные результаты²³⁸ дают основание предположить, что при определенных условиях возможна полимеризация кластеров внутри трубки с образованием новых квазилинейных алмазоподобных полимеров. В этом случае полость нанотрубки выступает в качестве нанореактора.

Разумеется, круг углерод-углеродных нанокомпозитов с участием алмазоподобных наноструктур не ограничивается рассмотренными выше. Так, можно предположить существование разнообразных (0D + 1D)-гибридов, составленных монокристаллическими sp^3 -АНВ и sp^2 -фуллеренами, (1D + 1D)-гибридов (sp^3 -алмазные нановолокна + графитоподобные sp^2 -нанотрубки) или (0D + 0D)-гибридов (sp^3 -алмазные кристаллиты + графитоподобные sp^2 -фуллерены), а также ряд иных структур.¹⁶²

7. О стабильности наноструктур

Ввиду многообразия новых наночастиц углерода проблема их относительной стабильности весьма актуальна. Некоторые оценки стабильности ряда наночастиц приведены выше. Так, модельные расчеты показали, что в области нанометровых размеров с уменьшением частиц 0D-графит сначала превращается в 0D-наноалмаз (в области ~ 5 нм), который затем расслаивается с образованием 0D-ионов и фуллеренов. В зависимости от размеров 1D-нановолокна могут превращаться в нанотрубки.

Размерно-зависимые структурные превращения наночастиц углерода можно объяснить с учетом того, что на наноструктурном уровне основными факторами стабильности частиц становятся их размер (d), морфология и поверхностная энергия (γ), связанные соотношением Лапласа

$$P = \frac{\gamma}{d}.$$

Применительно к жидкости параметр P можно рассматривать как капиллярное давление, «стремящееся» уменьшить площадь поверхности и общую поверхностную энергию жидкости. По аналогии, фазовый переход нанографита в наноалмаз с уменьшением размера до некоторого значения $d^* \approx 5-10$ нм можно трактовать как уравнивание полных энергий обеих фаз. В этом случае поверхностное натяжение превосходит объемные силы, нанографит сжимается и превращается в наноалмаз.

Для объяснения второго перехода — расслоения и графитизации наноалмаза в онион — следует учесть, что в нормальных условиях энергия sp^2 -связей в слое графита превышает энергию sp^3 -связей в алмазе; система стремится уменьшить полную энергию связей за счет увеличения площади поверхности (в графите она больше, чем в алмазе). Поэтому превращение наноалмаза в онион и увеличение площади поверхности с уменьшением размера до критического ($d^* \approx 2$ нм) можно объяснить увеличением энергии связи ониона за счет изменения самой поверхности и поверхностной энергии (в наноалмазе поверхностные атомы связаны тремя ковалентными sp^3 -связями с объемными атомами, а в онионе — тремя ковалентными sp^2 -связями в слое).

V. Неграфитовые наноструктуры

Помимо плоской гексагональной сетки графита (графена) существует^{294, 295} множество других сеток, состоящих из сопряженных фигур — квадратов C_4 , гексагонов C_6 , октагонов C_8 , декагонов C_{10} и т.д., — имеющих равные ребра, например сетки (4,6), (4,6,8), (6,10) и др. Среди них можно выделить подмножества сеток с координацией атомов 2, 3 и каркасов с координацией атомов 4, которые могут служить моделями sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -связей в углеродных 1D-цепях, 2D-плоскостях и 3D-кристаллах. При этом, если углы между отдельными связями не будут значительно отличаться от равновесного значения 120° , то очевидно, что подобные сетки и каркасы могут быть получены в виде метастабильных модификаций углерода. Ниже рассмотрены группа неграфитовых слоистых наноструктур углерода, а также модели наноструктур, сконструированные на основе атомных мотивов этих фаз, — так называемых неграфеновых фуллеренов и нанотрубок, к которым относятся пентагептиты, графины, хкелиты и т.д.

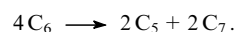
Слоистые системы, как и графит, состоят из планарных атомных сеток, между атомами каждой сетки реализуются сильные ковалентные связи, а соседние сетки взаимодействуют за счет слабых (типа ван-дер-ваальсовых) связей. Особенностью таких 2D-систем является то, что их атомные сетки (в отличие от графена) включают различные комбинации углеродных циклов $C_n \neq 6$.

Отметим, что факт присутствия циклов $C_n \neq 6$ в составе углеродных наноструктур хорошо известен. Так, пентагоны C_5 являются обязательными элементами каркаса фуллеренов: например, фуллерен C_{60} включает наряду с гексагонами также 12 пентагонов. Упомянутые выше фуллереноподобные структуры с отрицательной гауссовой кривизной (шварциты) содержат периодически встроенные гептагоны C_7 или октагоны C_8 . Кроме того, введение пентагонов, гептагонов (или иных циклов C_n) в качестве топологических дефектов в стенку (оболочку) углеродных нанотрубок (фуллеренов) — один из

эффективных способов модификации их структуры и свойств, а также перспективный метод поиска новых наноструктурированных форм углерода.^{36–43, 47–51, 56–58, 70–75}

1. Пентагептиты

Возможность существования неграфитовых 2D-наноструктур углерода может быть обоснована простыми структурными аргументами. Известно, что введение в графеновую сетку пентагонов C_5 или гептагонов C_7 приводит к ее искажению. Однако плоский характер сетки сохранится, если C_5 и C_7 присутствуют в равных количествах.^{296, 297} Это достигается, например, при образовании дефекта Стоуна–Уоллеса,²⁹⁸ возникающего в графеновой сетке при повороте на угол $\pi/2$ одной C–C-связи: в этом случае четыре соседних гексагона превращаются в две пары пентагон–гептагон (рис. 17)



Предложен²⁹⁶ неграфитовый 2D-аллотроп, образованный плоскими атомными сетками, которые содержат «кластеры» $[C_5]_2$, а их ближайшее окружение образует шесть гептагонов. Данная структура содержит только пентагоны и гептагоны (отсюда ее название — пентагептит (ПГ)). Энергия пентагептитовой сетки на ~ 0.3 эВ на 1 атом выше, чем сетки графита, т.е. это метастабильный аллотроп, склонный к конверсии в графит.²⁹⁶ Электронный спектр ПГ подобен электронному спектру металла: плотность состояний на уровне Ферми оказывается весьма значительной: ~ 0.1 эВ $^{-1}$ ·атом $^{-1}$. С учетом ковалентного типа межатомных связей данный аллотроп может быть описан как ковалентный металл. Полагают,²⁹⁶ что ПГ может быть получен при барической обработке графита или под действием иных физических (либо химических) факторов, которые могут инициировать требуемый поворот связей. Наряду с высокосимметричной структурой чистого ПГ, сетка которого включает только пентагоны и гептагоны, изучена²⁹⁹ возможность расширения семейства пентагептитов за счет включения в сетку высших полигонов. Отметим, что версии пентагептитовых атомных мотивов известны в ряде неорганических соединений; например, атомные сетки бора в структурах тройных боридов $YCrB_4$ и $ThMoB_4$ имеют пентагептитовый тип (см. рис. 17).

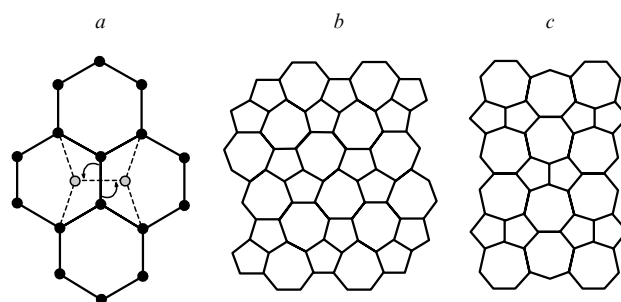


Рис. 17. Схема образования пар гептагон + пентагон в графеновой сетке — дефект Стоуна–Уэллса (a),²⁹⁶ а также пентагептитовые сетки атомов бора в структурах тройных боридов $YCrB_4$ (b) и $ThMoB_4$ (c).³⁰⁰

2. Хэкелиты. Графины

Предложено³⁰¹ семейство слоистых форм углерода, содержащих различные упорядоченные комбинации полигонов. Эти структуры названы³⁰¹ хэкелитами.[‡]

Все хэкелиты предложено³⁰¹ разделить на три группы: 1) прямоугольные ($R_{5,7}$), содержащие только пары пентагонов и гептагонов в различных сочетаниях; 2) гексагональные ($H_{5,6,7}$), сетки которых формируются повторяющимися кластерами, включающими три гептагона в окружении чередующихся пентагонов и гексагонов; 3) наклонные ($O_{5,6,7}$), содержащие C_5 и C_7 , координированные гексагонами (рис. 18). Пентагептиты составляют одну из групп (первую) семейства хэкелитов. Сетки всех хэкелитов содержат переменное, но равное число циклов C_5 и C_7 . Сетки первой и второй групп хэкелитов плоские, а третьей группы — гофрированные. Хэкелиты менее устойчивы, чем графит, но более стабильны, чем фуллерены C_{60} . Согласно расчетам,³⁰¹ по своим проводящим свойствам все хэкелиты можно отнести к металлам.

Другую группу гипотетических 2D-наноструктур составляют плоские полициклические модификации углерода. Их наиболее известные представители — графины.^{302–304} Графины и подобные им графдиены³⁰⁵ можно рассматривать как гибридные полимерные системы, сочетающие структурные элементы графита и карбина (рис. 19). Например, в сетке α -графина атомы углерода в соседних углах каждого гексагона связаны через «дополнительный» димер C_2 , и общее число атомов в каждом гексагоне составляет $18 \{C_6 + 6C_2\}$. В сетках β -, γ -графинов (графдиенов) гексагоны C_6 сохраняются, но их вершины соединены через димеры C_2 (или кратные им линейные цепи nC_2 (см.³⁰⁵)). В этих структурах присущие графеновой сетке связи $\dots=C=C=C=\dots$ частично замещены на полииновые типа $\dots-C\equiv C-\dots$, координационные числа атомов равны 2 или 3, а их электронные конфигурации — sp^1 или sp^2 .

Полагают,³⁰² что графины будут термически стабильными, а их механические свойства близкими к свойствам графита. β -Графин — полупроводник³⁰² с шириной ЗЩ ~ 1.2 эВ. Полупроводниками являются³⁰⁶ и квазиодномерные системы — плоские ленты, «вырезанные» из графиновой сетки. Такие системы привлекли внимание исследователей при поиске новой группы материалов — π -связанных полимеров и олигомеров с нелинейными оптическими свойствами. Анализ³⁰⁷ линейных молекулярных систем — фрагментов ряда сложных полимеров, в которых четыре бензольных кольца соединены кумуленовыми звеньями, — показал, что их энергетический спектр содержит очень широкую ($\sim 3–5$ эВ) щель между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями (ВЗМО и НСМО соответственно), которая уменьшается с удлинением атомной цепочки $(=C=C=)_n$. Основные вклады в ВЗМО и НСМО дают π -состояния атомов кумуленовой цепочки, а осцилляции атомов в зависимости от длины и межатомных расстояний могут служить интересным примером возникновения квазиодномерных волн зарядовой плотности. Более

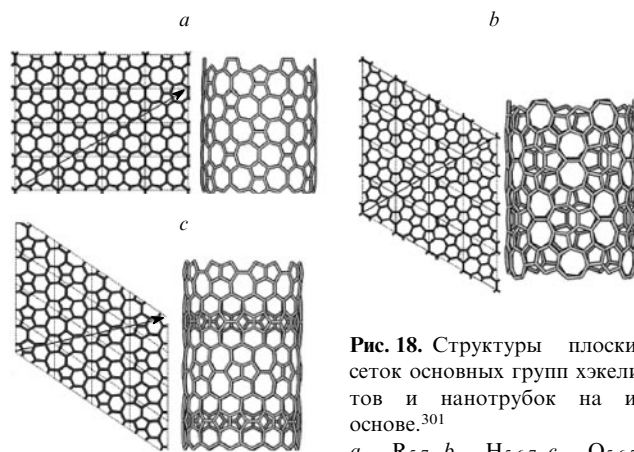


Рис. 18. Структуры плоских сеток основных групп хэкелитов и нанотрубок на их основе.³⁰¹

a — $R_{5,7}$, b — $H_{5,6,7}$, c — $O_{5,6,7}$.

подробно электронные состояния различных карбиновых цепей рассмотрены, например, в работах^{308–313}.

Исследованы^{303,304} структурные и энергетические свойства графинов и графдиенов. С увеличением длины карбиновых звеньев, соединяющих гексагоны, устойчивость графиновых сеток снижается, тогда как ширина ЗЩ остается²⁸¹ достаточно стабильной ($\sim 0.5–0.6$ эВ). Выполнен анализ возможных полиморфных форм кристаллического β -графина,³⁰³ отличающихся типом чередования (вдоль оси c) плоских сеток: AAA (α) и три варианта (β_1 , β_2 , β_3) упаковок типа $ABAB$. В зависимости от способа упаковки кристаллы проявляют принципиально различные электрофизические свойства: полиморфные модификации α и β_3 — полуметаллы с ЗЩ = 0 и низкой плотностью состояний на уровне Ферми, тогда как наиболее устойчивые формы β_1 и β_2 — полупроводники с заметно различающимися величинами ЗЩ — 0.19 и 0.50 эВ соответственно. Эти особенности обусловлены различиями «межплоскостных» взаимодействий $2p_\pi$ -орбиталей атомов углерода. В сравнении с графитом межслоевые расстояния в полиморфных модификациях графинов на $\sim 4–9\%$ больше.

К настоящему времени варианты графиновых структурных мотивов обнаружены в ряде супрамолекулярных систем.^{314,315} Так, графиноподобные сетки входят в состав кристаллического 2,4,6-триэтинил-1,3,5-триазины;³¹⁴ гексагональные сетки образуют связанные по типу $C(sp)-H\cdots N$ триазиновые кольца.

3. Полициклические 2D-формы углерода

Предложен³¹⁶ ряд гипотетических 2D-форм углерода в виде полициклических сеток с напряженными циклами (рис. 20). Сведений об этих системах мало. Проведен³¹⁶ квантово-химический расчет плоского полимерного мотива, составленного чередующимися кольцами бензола и циклобутана. Данная система является широкощелевым полупроводником (ширина ЗЩ ~ 2 эВ).

Синтез неграфитовых 2D-наноструктур сопряжен с рядом трудностей: для создания в плоских углеродных сетках различных напряженных циклов требуются значительные энергетические затраты, и эти системы оказываются метастабильными. Вместе с тем наличие циклов $C_n \neq 6$ (как топологических дефектов) весьма часто наблюдают в обычных графитоподобных нанотрубках,^{48–51} некоторые из них являются обязательными структурными единицами фуллеренов, «шапочек» графитоподобных нанотрубок, нанокону-

‡ Название произошло от фамилии немецкого естествоиспытателя Э.Хеккеля (E.Haeckel), опубликовавшего изображения радиолярий — простейших одноклеточных организмов, — строение которых напоминает структуры рассматриваемых слоистых форм углерода.

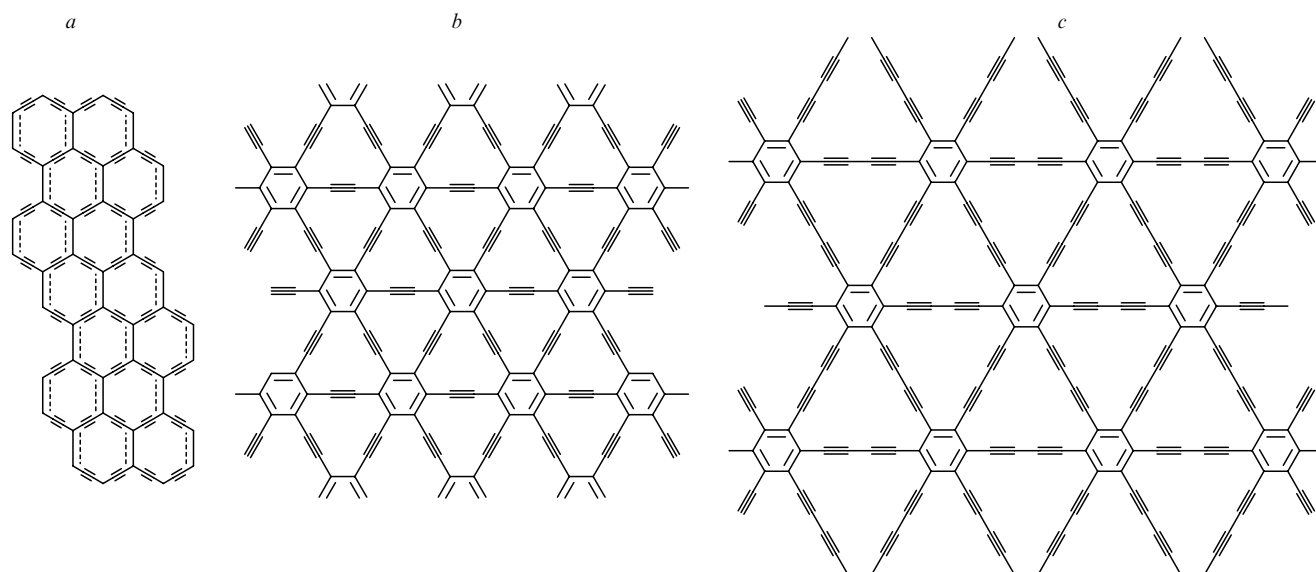


Рис. 19. Структуры α - (a), β - (b) и γ -графенов (c).^{302–304}

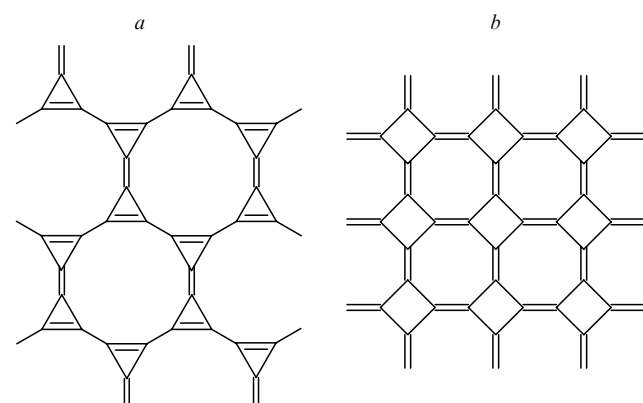


Рис. 20. Примеры плоских полициклических сеток углерода с напряженными трех- (a) и четырехчленными (b) циклами.³¹⁶

сов. Топологические дефекты присутствуют в гигантских сферических фуллеренах или на участках многослойных нанотрубок с отрицательной кривизной, X-, Y-, L-образных нанотрубок и т.д. Более того, микроскопические исследования^{317,318} показали, что до 10% нанотрубок, синтезированных высокоэнергетическими методами (лазерной абляции, пиролизом, электродуговым методом и др.),⁵⁵ имеют «межтубулярные» сращения, в области которых присутствуют топологические дефекты, способные изменить кривизну и тип хиральности тубуленов. Естественно предположить, что описанные выше структурные мотивы сеток неграфитовых 2D-аллотропов могут реализоваться в низкоразмерных (0D, 1D) формах углерода, обусловив необычные свойства последних в сравнении со свойствами классических графитоподобных нанотрубок и фуллеренов.³¹⁹

4. Нанотрубки пентагептита и хкелитов

Изучена³⁰¹ серия нанотрубок, сконструированных на основе пентагептитовой и хкелитовых сеток. Все электронные спектры нанотрубок независимо от их диаметра и хиральности имеют тип, характерный для металлов. Возможно, что

гексагональные ($H_{5,6,7}$) и хкелитовые нанотрубки с интенсивным пиком плотности состояний на уровне Ферми обладают сверхпроводимостью.

Одна из важнейших особенностей нанотрубок заключается в том, что они могут иметь экстремальные механические характеристики. Как известно, модуль Юнга (Y) стандартных графитовых трубок достигает ~ 1.2 ТПа.^{49–57} Оценочные расчеты показали,³⁰¹ что значения Y у хкелитовых трубок несколько меньше ($\sim 0.9–1.1$ ТПа), однако выше, чем, например, у бор-азотных трубок (~ 0.8 ТПа) или наностержней SiC (~ 0.6 ТПа). При очень малых диаметрах (< 0.4 нм) энергетические состояния хкелитовых и графитовых трубок близки; с увеличением диаметра разность их полных энергий (δE) возрастает и составляет $0.20–0.35$ эВ на 1 атом, что сравнимо с величиной δE плоских хкелитовой и графеновой сеток (~ 0.32 эВ на 1 атом (см.³²⁰)). Нанотрубки хкелитов имеют меньшую, чем обычные графитовые нанотрубки, энергию деформации (относительно плоских сеток, из которых были «свернуты» трубки). Данный факт рассматривают³²⁰ как аргумент в пользу возможности их получения. Вероятный путь синтеза — электронное облучение графитовых нанотрубок, в результате которого в их стенках появятся дефекты в виде пяти- или семичленных колец.^{321,322} Другим способом может стать реконструкция стенок графитовых трубок при обработке сильными кислотами, их отжиг в инертной атмосфере или иные процессы, способные активировать перестройку части валентных связей.

Предложены^{320,323–325} атомные модели неграфитовых нанотрубок (и родственные наноструктуры — торы, спиральные нанотрубки, 1D-структуры типа «жемчужного ожерелья»), «блоками» которых являются так называемые азуленические единицы (пары $C_5 + C_7$, где пентагоны имеют общую сторону) и гексагоны.³⁰³ При свертке соответствующих атомных лент общая связь двух смежных пентагонов выступает в качестве концентратора механического напряжения. Такие связи названы «стрессорами»; они инициируют изменение локальной кривизны трубки, создавая локальные области выпуклости или вогнутости стенки. При периодическом расположении стрессоров образуются поверхностно-модулированные нанотрубки. Такие трубки (с диаметрами

0.223–1.119 нм) являются³²⁴ полупроводниками с шириной ЗЩ ~ 0.6 эВ.

Наряду с нанотрубками предложены структуры пентагептитовых фуллеренов: C_{28} , C_{44} и C_{92} (точечные группы симметрии D_{7d} , D_{3h} и C_{3v} соответственно) и набор икосаэдрических фуллеренов C_n ($n = 20, 60, 80, 140$).²⁹⁹

5. Графиновые нанотрубки и фуллерены

В работах^{326, 327} предложено семейство нанотрубок на основе графинов (g-НТ), для которых в зависимости от диаметра и геометрии предсказаны гораздо более многообразные изменения электронных свойств, чем для обычных графитовых трубок. В качестве прекурсоров использованы монослои α -, β - и γ -графинов, которые «сворачивали» в бесконечные цилиндры и получали группы нехиральных armchair (n, n), zigzag ($n, 0$) и хиральных (n, m) g-НТ.

Наиболее близкими аналогами графитовых нанотрубок являются трубки на основе α -графина, стенки которых образованы правильными гексагонами $\{C_6 + 6C_2\}$. Сходными оказываются и их электронные свойства. Так, независимо от диаметра все armchair α -g-НТ проявляют металлические свойства, zigzag α -g-НТ — свойства полуметаллов, если их индексы n кратны трем; все остальные zigzag-нанотрубки — полупроводники, ширина их ЗЩ уменьшается с увеличением диаметра. Специфика структуры сетки β -графина определяет более сложную зависимость ширины ЗЩ от геометрии и диаметра трубки: zigzag β -g-НТ проявляют свойства металлов лишь при определенных значениях n , все armchair β -g-НТ — полупроводники. Для семейства γ -g-НТ предсказаны полупроводниковые свойства (ширина ЗЩ ~ 0.4 – 0.5 эВ), вид их атомных конфигураций влияет на тип симметрии дна зоны проводимости. Поэтому для armchair или zigzag γ -g-НТ ожидают заметных различий оптических и проводящих свойств, зависящих, в частности, от эффективных масс электронов (осциллирующих при изменении диаметра). Оценки энергетических эффектов при свертке графиновых сеток показали,³²⁶ что наиболее вероятно при этом будут образовываться тубулярные формы на основе γ -графина. Предсказаны³²⁷ закономерности изменения ширины ЗЩ полупроводниковых g-НТ в зависимости от одноосных деформаций типа растяжение–сжатие.

Предложены^{328, 329} модели одно- и многослойных нанотрубок, а также фуллереноподобных молекул на основе β -графина; с помощью метода молекулярной динамики оценена их относительная стабильность. Отмечено, что образование многослойных β -g-НТ менее вероятно, чем однослойных.

Предсказан³²⁹ новый класс каркасных структур, которые можно получить из графита путем замены части гексагонов в слое на пентагоны. «Строительными блоками» в данном случае выступают плоские слои — графаны, — в которых короткие цепочки атомов углерода связаны пятичленными циклами. Из таких блоков можно построить различные каркасные структуры (графанофуллерены) и графановые нанотрубки. Часть связей в них sp^2 -, а часть — sp^3 -типа.

Расчет³³⁰ фуллереноподобных молекул α -графина ($g-C_{80}$, $g-C_{240}$) показал, что они менее стабильны (имеют меньшие энергетические щели ВЗМО–НСМО), чем их графитоподобные изомеры. Фрагменты графиновых структур идентифицированы в ряде сложных полимерных систем.^{331–339}

Предложено³⁴⁰ множество каркасных структур, представляющих собой объемные сплетения искаженных графи-

товых колец, которые могут образовываться на промежуточных стадиях формирования алмазной решетки из графита.

Очевидно, в целом графиноподобные нанотрубки и фуллереноподобные молекулы можно рассматривать как метастабильные модификации стандартных графитоподобных наноструктур. Наибольший интерес к этим объектам обусловлен значительно большим разнообразием их структурных и электронных свойств в сравнении со свойствами графитоподобных аналогов. Кроме того, такие наноструктуры обладают меньшей плотностью, а также высокопористыми стенками (оболочками). Вероятно, с учетом этих свойств данные наноструктуры можно будет использовать в качестве матриц в различных интеркаляционных процессах, в частности как аккумуляторы водорода. Заметим, что при использовании фуллеренов и трубок для хранения водорода главной проблемой является трудность дегидрирования (необходима высокая температура для высвобождения водорода), а высокопористые оболочки могут способствовать дегидрированию. Наконец, подобно стандартным графитоподобным нанотрубкам, служащим прототипами при поиске нанотубулярных форм иных неорганических веществ и соединений, неграфитовые углеродные наноструктуры стали исходными структурами при моделировании их гетероатомных аналогов. Некоторые примеры таких структур рассмотрены ниже.

В заключение отметим, что нетрудно предложить³¹⁹ и более сложные гибридные системы, сочетающие элементы строения двух рассмотренных семейств неграфитовых 2D-структур — хэкелитов и графинов. Например, формируя в сетке α -графина дефекты вращения связей (поворот на угол $\pi/2$ части связей — $C-C \equiv C-C-$), можно получить плоские сетки, состоящие из пентагонов $\{C_5 + 5C_2\}$, гексагонов $\{C_6 + 6C_2\}$ и гептагонов $\{C_7 + 7C_2\}$, т.е. комбинацию структурных мотивов графин + хэкелит со смешанным ($sp^1 + sp^2$)-типом связи. Такие сетки могут быть использованы для дальнейшего моделирования новых 1D- и 0D-наноструктур с конфигурациями связей $sp^1 + sp^2 + sp^3$.

VI. Углерод-углеродные наноккомпозиты

В настоящем разделе рассмотрены углерод-углеродные наноккомпозиты (НК), в состав которых входят углеродные наноструктуры (или их элементы) с различными размерностями, координационными числами и типами связи. Подобные материалы иногда называют «симбиозными», или «гибридными». Некоторые примеры НК, включающих в качестве составляющих алмазные кристаллиты и нанотрубки, упоминались выше (см. раздел IV).

Методы формирования НК подобны методам функционализации каркасных наноструктур — фуллеренов или нанотрубок: направленное регулирование свойств может быть достигнуто,^{38–41, 46–51, 62–70, 84, 162} во-первых, за счет легирования — частичного замещения атомов трубки (фуллерена) на другие атомы; во-вторых, вследствие экзодздральной функционализации (адсорбции на поверхности) — присоединения инородных атомов или молекул к внешним стенкам трубки (фуллерена); в-третьих, путем эндоэдральной функционализации — введения атомов или молекул во внутреннюю полость трубки (фуллерена) либо в полости между соседними трубками в их связках. Последний способ реализован авторами работы³⁴¹, открывшими группу композитных наноструктур — так называемых нанопиподов.

1. Нанопиподы

В последние годы широкую известность получила группа НК, представляющих собой комбинацию двух типов наноструктур различной размерности (0D + 1D). Эти системы часто называют нанопиподами (pearops — горошины в стручках), они состоят из квазиодномерных наноструктур — нанотрубок, во внутреннюю полость которых помещены квазинульмерные нанокластеры — фуллерены. Синтезированы два основных семейства таких НК на основе углеродных нанотрубок, в их полости инкапсулированы фуллерены или эндоздральные металлофуллерены.^{342–345} Наиболее известными представителями семейства таких гибридных (0D + 1D)-систем являются углеродные пиподы $C_n@C$ -НТ — упорядоченные одномерные ансамбли фуллеренов C_n ($n = 28–82$), инкапсулированные в углеродные нанотрубки (рис. 21).

Впервые заполнение внутренних полостей однослойных нанотрубок наблюдали³⁴¹ с помощью метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (High Resolution Transmission Electron Spectroscopy (HRTEM)) при исследовании материала, полученного методом импульсного лазерного испарения графитовой мишени с примесями металлических катализаторов с последующими отжигом при 1100°C и обработкой кислотой. Эти результаты подтверждены в экспериментах.^{346, 348, 349} Получены^{346, 348} четкие HRTEM-изображения гибридных структур (C_{60} , C_{70})@C-НТ, на которых видно, что наряду с однослойными трубками, включающими регулярные цепи фуллеренов, в выделенных секциях трубок присутствуют отдельные скопления молекул (пары, тройки и т.д.), а также замкнутые с концов вытянутые (длиной ~2 нм) наноканалы. Возможны следующие механизмы образования этих структур: диффузия фуллерена через открытый конец трубки или через дефект стенки, а также сворачивание графенового листа на внутренней стенке нанотрубки в фуллерен в реакции совместного образования нанотрубки и фуллеренов.

В настоящее время синтезировано большое число пиподов с участием различных фуллеренов (от C_{36} до C_{90}) и ряда эндофуллеренов, изучены некоторые их свойства, предложены сценарии роста, проведено моделирование электронных характеристик.^{342–345, 350, 351} Известно несколько методов синтеза пиподов. Наряду с упомянутым выше импульсным лазерным испарением графитовой мишени успешно применен газозаменный метод,^{352, 353} в соответствии

с которым в качестве «реагентов» используют уже готовые трубки и фуллерены. Предложен низкотемпературный (~70°C) способ получения пиподов — заполнение нанотрубок фуллеренами в растворе.³⁵⁴

Пиподы устойчивы до ~800°C, при более высокой температуре наблюдали³⁵⁵ коалесценцию фуллеренов с образованием вытянутых наноканалов и трубчатых фрагментов цилиндрической формы. При достижении ~1200°C отдельные C_{60} практически полностью исчезали, и пиподы трансформировались в двухслойные нанотрубки. Полимеризация C_{60} внутри трубки может быть индуцирована путем введения допантов, например атомов калия.³⁵⁶ Такие линейные полимеры могут быть получены только в полостях трубок, выступающих в данном случае в качестве нанореакторов.

Идеальной структурной моделью пиподов $C_{60}@C$ -НТ является однослойная углеродная нанотрубка, по оси которой расположена регулярная линейная цепь инкапсулированных фуллеренов (см. рис. 21, c, d). Расстояния между фуллеренами в пиподах больше расстояний в свободных полимерных цепях, но меньше, чем в молекулярных кристаллах, образованных соответствующими фуллеренами. Например, в $C_{60}@C$ -НТ расстояние между центрами молекул (a — «период решетки» квазиодномерного кристалла) составляет ~0.97 нм; расстояние между фуллеренами и нанотрубками ~0.35 нм.[§]

Для пиподов с несферическими изомерами высших фуллеренов (C_{70} , C_{80}) наблюдали^{357, 358} два типа структур с $a_{1,2} = 1.00$ и 1.10 нм, различающихся взаимной ориентацией фуллеренов (рис. 22). Такие пиподы предлагают³⁵⁸ рассматривать как отдельные фазы. Для $C_{80}@C$ -НТ обнаружен³⁵⁷ случай смешанной (анизотропной) ориентации молекул. Предполагается, что взаимное расположение несферических фуллеренов (т.е. периоды решеток соответствующих одномерных кристаллов) можно контролировать, изменяя диаметры углеродных трубок. Минимальные размеры, при которых можно инкапсулировать различные фуллерены, составляют 1.37 (C_{60}), 1.45 (C_{76} , C_{78}) и 1.54 нм (C_{84}).³⁵⁹

Особенности межатомных взаимодействий и ряд свойств пиподов изучали с привлечением методов квантовой химии.^{342–345, 350, 351} Согласно расчетам,³⁶⁰ минимальный диаметр углеродной трубки для инкапсулирования C_{60} составляет 1.29 нм, оптимальный — 1.36 нм. Анализ показал,³⁶¹ что наиболее стабильны пиподы, в которых фуллерены расположены на оси трубки. Это объясняют репульсивными взаимодействиями (типа ван-дер-ваальсовых). Ковалентные взаимодействия между C_{60} и нанотрубками практически отсутствуют. Исследования^{347, 362–367} посвящены моделированию структурных и энергетических свойств пиподов $C_{60}@C$ -НТ. Например, для $C_{60}@(10,10)$ -НТ (диаметр нанотрубки 1.357 нм) геометрия образующих пипод трубки и фуллеренов практически не изменилась. По мере уменьшения диаметра трубки происходит деформация как трубок, так и фуллеренов (эллипсоидальные искажения). Расчетные значения энергии реакции образования (ΔE) пиподов составили³⁶² —0.51, 0.27 и 15.19 эВ для индексов хиральности 10, 9 и 8 соответственно. Иными словами, процесс внедрения C_{60} в (10,10)-НТ будет экзотермический, тогда

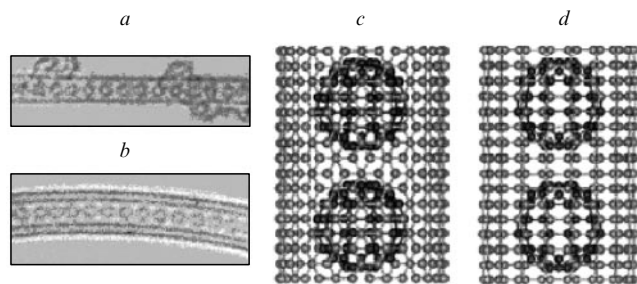


Рис. 21. Микрофотографии (a, b)³⁴⁶ и модели атомного строения (c, d) пиподов.³⁴⁷

Пиподы: a — C_{60} внутри однослойных нанотрубок; b — C_{60} внутри двухслойных нанотрубок; c — $C_{60}@(10,10)$ -НТ; d — $C_{60}@(9,9)$ -НТ.

§ Это так называемая щель Ван-дер-Ваальса третьего типа. Щель первого типа — это расстояние между стенками соседних коаксиальных цилиндров в многослойных нанотрубках, а второго — расстояние между внешними стенками соседних трубок в их компактных связках.

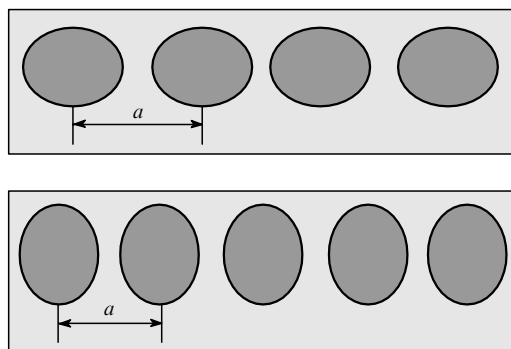


Рис. 22. Квазиодномерные «фазы» несферических фуллеренов C_{70} в пиподах $C_{70}@C\text{-НТ}$ с различной взаимной ориентацией фуллеренов.³⁵⁷ Расстояние a — «параметр решетки» этих «фаз» — зависит от ориентации фуллеренов.

как для трубок меньших диаметров (начиная с ~ 1.28 нм) он будет эндотермическим ($\Delta E > 0$). Энергетические эффекты инкапсулирования несферических фуллеренов C_{70} зависят не только от диаметра трубки, но и от их относительной ориентации.³⁶⁶ Для тонких нанотрубок более предпочтительна ориентация вдоль трубки; с увеличением диаметра фуллерены C_{70} располагаются поперек трубки (см. рис. 22).

Расчеты^{178, 368} потенциальных энергий взаимодействия C_{60} с углеродными трубками показали, что существует интервал диаметров трубок, в которых возможно образование гибридных структур с регулярным (в виде линейных цепей) расположением инкапсулированных фуллеренов. Для системы $C_{60}@(10,10)C\text{-НТ}$ кривая взаимодействия $E(C_{60}\text{—НТ})$ имеет единственный симметричный минимум на оси трубки. В случае $C_{60}@(15,15)C\text{-НТ}$ диаметром 2.04 нм у такой кривой минимумы находятся вблизи стенок трубки и локальный максимум расположен на ее оси. Для трубок больших диаметров (> 1.46 нм)¹⁷⁸ линейная периодичность в распределении фуллеренов вдоль оси нарушается. Дополнительным фактором разупорядочения является резкое ослабление взаимодействий фуллерен–трубка. Так, энергия связи C_{60} и нанотрубки, имеющая экстремальное значение при диаметре трубки 1.356 нм, с увеличением диаметра уменьшается, асимптотически приближаясь к энергии связи C_{60} с плоской графеновой сеткой.

Интересными и многообразными оказались физические и химические свойства пиподов.^{342, 350, 351} Эти соединения рассматривают как перспективные материалы для применения в микро- и наноэлектронике, они привлекают повышенное внимание как модельные системы для изучения квазиодномерных процессов диффузии, структурных и фазовых превращений, химических реакций.

2. Бункерные фазы

При большой концентрации фуллеренов в нанотрубках, внутренний диаметр которых значительно превышает диаметр фуллеренов, возможно взаимодействие между фуллеренами, вследствие которого происходит упорядочение с образованием квазикристаллических фаз внутри трубок. Такие структуры получили название «бункерных» фаз. Авторы работы³⁶⁹, решив математическую задачу по размещению идеальных шаров в цилиндре — бункере, — показали,

что в зависимости от диаметра последнего можно получить набор упорядоченных фаз, различающихся типом упаковки шаров. Сходная задача по минимизации энергии упаковки молекул C_{60} в углеродных нанотрубках диаметрами от 1.25 до 2.70 нм решалась авторами статьи³⁷⁰ методом Монте-Карло. Выявлены 10 хиральных и нехиральных конфигураций, определяемых диаметром трубки. Показано, что в общем случае конфигурации упаковок молекул определяются размерами трубки, концентрацией инкапсулированных фуллеренов и энергиями взаимодействий фуллеренов между собой и со стенками трубки.

В настоящее время синтезирован ряд бункерных фаз. Анализ пиподов,³⁴⁶ полученных на основе двухслойных углеродных нанотрубок (ДНТ) с внутренними диаметрами в интервале 1.1–2.6 нм, показал, что возможно формирование четырех типов упаковок молекул C_{60} . При $d < 1.5$ нм фуллерены образуют линейные цепи, как и в пиподах на основе однослойных нанотрубок. С увеличением диаметра линейные цепи трансформируются в зигзагообразные, а при $d > 2$ нм возникает набор хиральных структур, период трансляции которых связан с диаметром трубки. Наблюдали еще один тип упаковки — нехиральный двухмолекулярный. Экспериментально³⁴⁶ установлена четкая зависимость между образованием упорядоченных «фаз» фуллеренов в трубке и степенью ее заполнения молекулами (N). При $N < 90\%$ упорядочение отсутствует, и фуллерены образуют «аморфную фазу» — в соответствии с прогнозом.³⁷⁰ Следовательно, структуру квазиодномерной «фазы» можно достаточно просто регулировать, используя трубки-бункеры соответствующих диаметров и определенное число инкапсулируемых фуллеренов. Типы упорядочения молекул в цилиндрах наряду со структурным фактором регулируются взаимодействиями (типа ван-дер-ваальсовых) между фуллеренами и фуллеренами и стенками трубки.

Серию бункерных фаз наблюдали³⁷¹ в пиподах $C_{60}@BN\text{-НТ}$. При малых диаметрах BN-нанотрубок ($d = 2$ нм) упаковка C_{60} близка к линейной цепи, с увеличением диаметра (до 2.8 нм) молекулы C_{60} в цепи составляют треугольники, повернутые друг относительно друга на 60° . При дальнейшем увеличении диаметра возникают более сложные типы упаковок. Так, при $d = 3.3$ нм молекулы C_{60} образуют смешанную конфигурацию, сочетающую две винтовые упаковки. Последняя структура — одна из многих возможных несоразмерных структур,^{348, 349} в которых присутствуют два (или более) мотива C_{60} с различающейся аксиальной периодичностью (рис. 23). С позиций кристаллографии подобные структуры можно отнести к промежуточным между известными структурами с двойной периодичностью (системы с волнами зарядовой плотности) и системами, в которых отсутствует дальний трансляционный порядок, но имеется ориентационное упорядочение (квазикристаллы). Типы упаковок фуллеренов в бункерных кристаллах полностью отличаются от типов упаковок фуллеренов в тонких пленках или фуллеритах.

Образование бункерных кристаллов можно ожидать и в более сложных системах, например при упорядочении в объеме трубки ансамблей димеров фуллеренов или эндофуллеренов.^{342–345}

3. Нанопочки

Недавно синтезированы³⁷² новые композитные (0D + 1D)-углеродные наноструктуры, которые названы «нанопочками». Эти структуры представляют собой однослойные

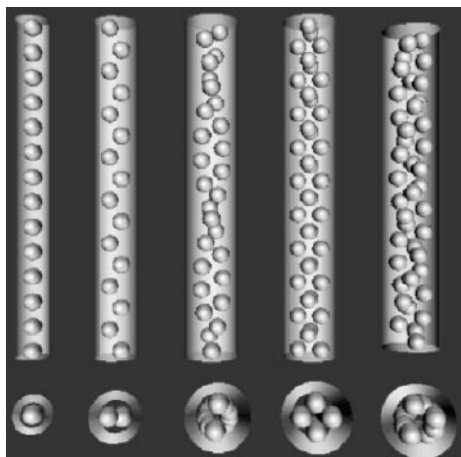


Рис. 23. Модели возможных типов упаковок фуллеренов в нанотрубках — бункерные фазы.³⁷¹

нанотрубки, покрытые с внешней стороны фуллеренами типа C_{42} и C_{60} , или выращенные в реакции совместного синтеза нанотрубок и фуллеренов (рис. 24).

В зависимости от условий синтеза можно достичь³⁷² плотности фуллеренов на трубках свыше 1 фуллерена на 1 нм. Фуллерены оказываются прочно связанными с трубкой: они не растворяются в органических растворителях, не смещаются при воздействии иглы сканирующего туннельного микроскопа, электронного пучка просвечивающего микроскопа или при нагревании вплоть до 700°C. Предполагается, что такая устойчивость этих структур обеспечивается возникновением дополнительных ковалентных sp^3 -связей фуллерен — трубка. Материаловедческую привлекательность нанопочек видят³⁷² в наличии большого числа искривленных «поверхностей» (0D + 1D)-структур, что способствует автоэлектронной эмиссии и увеличению тока эмиссии (по сравнению с «гладкими» трубками). Значительная неоднородность распределения электронных состояний вдоль оси трубок также может оказаться полезным фактором для их использования в наноэлектронике (в качестве устройств памяти, декодеров, квантовых точек). По сравнению с нанотрубками нанопочки имеют значительно более развитую внешнюю

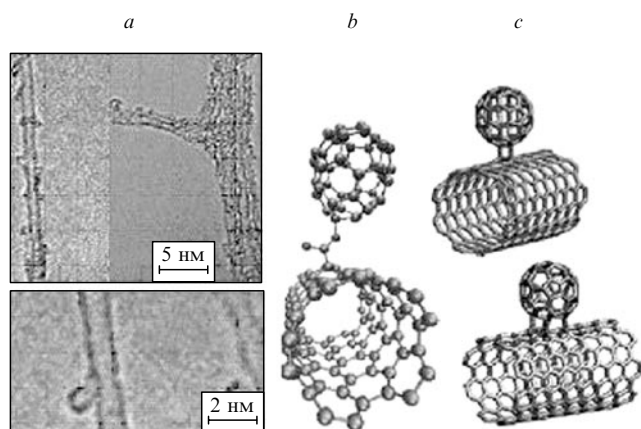


Рис. 24. Микрофотографии нанопочек — углеродных нанотрубок с прикрепленными к ним фуллеренами (a) — и их атомные модели (b, c).³⁷²

поверхность, поэтому они могут служить эффективными адсорбентами и катализаторами.

4. Нанобусы

Термином «нанобусы» (или «жемчужное ожерелье») в литературе обозначают ряд достаточно разнородных квазиодномерных наноструктур, имеющих характерную морфологию, напоминающую бусины, нанизанные на нитку. Например, этот термин использован³²⁰ при описании квазитубулярных наноструктур, сконструированных сверткой определенных типов хэкелитовых лент. Наиболее многочисленная группа линейных структур с морфологией нанобус образована на основе углеродных фуллеренов, в частности на основе малых фуллеренов $C_n < 60$ (см.⁴⁷). Полимеризация этих химически активных фуллеренов в цепи, как правило, происходит за счет взаимодействия части атомов, которые образуют между фуллеренами различные циклы. Высшие фуллерены (с устойчивыми оболочками) могут быть объединены^{373–375} в линейные цепи с помощью «дополнительных» фрагментов карбиновых цепей.

Линейные структуры (нанобусы) часто используют для поиска на их основе новых пленочных (2D) или кристаллических (3D) углеродных структур. Примеры гипотетических пленки и кристаллов, построенных на основе нанобус,³⁷⁴ приведены на рис. 25. В отличие от фуллеритов, в которых фуллерены связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, в 2D- и 3D-структурах из нанобус фуллерены связаны ковалентными связями. Эти связи возникают за счет участия одинарных, двойных, тройных и т.д. цепочек атомов углерода, соединяющих вершины, ребра и грани соседних фуллеренов. Икосаэдрическая симметрия пятого порядка не допускает плотной упаковки и стыковки фуллеренов всеми гранями, поэтому они связаны вершинами, ребрами и частично гранями. Возможно большое число комбинаций этих связей, и каждая из комбинаций будет альтернативным каналом реакции образования кристалла из нанобус. При умеренных температурах и давлениях будут образовываться

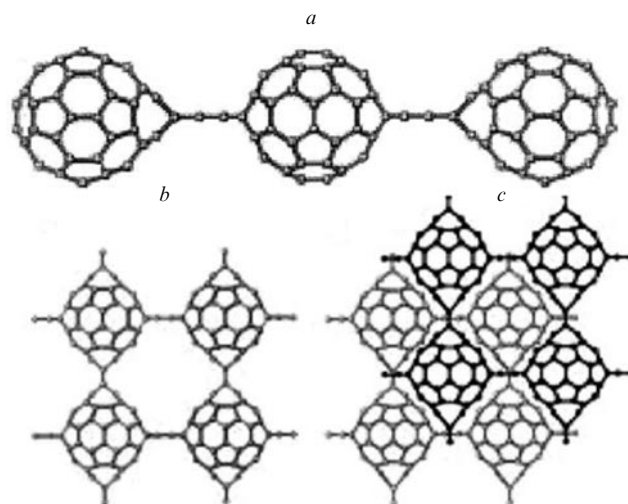


Рис. 25. Фрагменты периодической квазиодномерной структуры (нанобусы) из фуллеренов C_{60} , связанных цепочками из атомов углерода (a), и гипотетических 2D- (b) и 3D- (c) структур на основе нанобус.³⁷⁴
b — фрагмент планарной сетки, c — фрагмент кристалла.

различные типы ковалентных связей между фуллеренами, а на рентгенограммах такая фаза будет выглядеть как аморфная.

5. Композиты нанотрубки/пластины

Одна из главных задач исследований экзотифункционированных нанотрубок связана с разработкой углеродных наноматериалов — эффективных аккумуляторов водорода и других легких газов.^{376, 377} Поскольку водород конденсируется на поверхности нанотрубки (или в ее полости),³⁷⁷ то очевидным путем повышения адсорбционной емкости углеродных материалов по водороду представляется создание новых тубулярных структур с большей площадью поверхности. Данный метод реализован авторами работы.³⁷⁸ В результате осаждения ансамбля графитовых нанопластинок на стенках нанотрубок (рис. 26) площадь поверхности трубок ($\sim 90 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) в композитном материале графитовые нанотрубки/пластины возросла до $131 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Такие углеродные материалы могут быть использованы также для изготовления катализаторов или электродов топливных элементов.³⁷⁸

Построены³⁷⁹ атомные модели таких композитов (нанотрубка + фрагмент графенового листа), изучены их стабильность и электронные свойства в зависимости от типов углеродных трубок (хиральных или нехиральных), фрагментов графена и возможных вариантов адсорбции этих плоских структур на внешние стенки трубок (см. рис. 26). Установлено, что данные композиты благодаря сильным ковалентным связям С—С сохраняют общую структуру (т.е. не разделяются на исходные элементы — фрагменты графена и нанотрубки). После структурной релаксации строение трубок остается практически неизменным, в то время как структуры прикрепленных графеновых пластинок значительно отличаются от их начальных моделей: часть С—С связей в гексагонах разрывается, и соответствующие атомы формируют фрагменты карбиноподобных атомных цепей.

Таким образом, композиты нанотрубки/пластины включают три типа атомов углерода: четырех-, трех- и двухкоординированные. Большинство атомов (в гексагонах C_6 , формирующих стенки трубок и пластинки) имеют КЧ 3 и

связи sp^2 -типа. Четырехкратно координированными sp^3 -атомами являются атомы стенок трубки, которые осуществляют ковалентные связи с фрагментами графеновых пластинок. Наконец, двукратно координированными являются sp^1 -атомы карбиноподобных цепочек. В терминах электронной конфигурации композиты нанотрубки/пластины могут быть описаны как новые наноформы углерода со смешанной связью ($\text{sp}^1 + \text{sp}^2 + \text{sp}^3$). В этом смысле они сходны с рассмотренными выше нанобусами.

Согласно расчетам,³⁷⁹ должен образоваться ряд преимущественных конфигураций (форм) при соединении разных графеновых фрагментов и трубок, что указывает на энергетическую выгодность образования периодически декорированных наноструктур. Тип упорядочения пластинок на поверхности трубок зависит от размера и геометрии графеновых пластинок и от хиральности углеродной трубки. Следовательно, варьирование упомянутых факторов для исходных наноструктур (пластинок и трубок) может стать эффективным способом декорирования нанотрубок и направленного изменения свойств таких композитов. Наконец, расчеты зонной структуры (см. рис. 26, *d*) показали, что для всех рассматриваемых композитов возникают частично заполненные зоны вокруг уровня Ферми, поэтому их электронные спектры подобны электронным спектрам металлов.

6. Наноцветы

В качестве родственных рассмотренным выше композитам нанотрубки/пластины можно рассматривать так называемые «наноцветы»,³⁸⁰ представляющие собой сферы диаметром от 200 до 600 нм, составленные из множества графитоподобных чешуек (лепестков) толщиной $< 5 \text{ нм}$ каждая, определенным образом «сшитых» между собой. Сердцевина наноцветов полая. Полагают,³⁸⁰ что такие структуры могут найти применение в качестве материалов для катализаторов, а также будут интересны для создания электрических и магнитных наноструктур. Более детальных сведений об атомной структуре и характере межатомных взаимодействий в этих материалах пока нет.

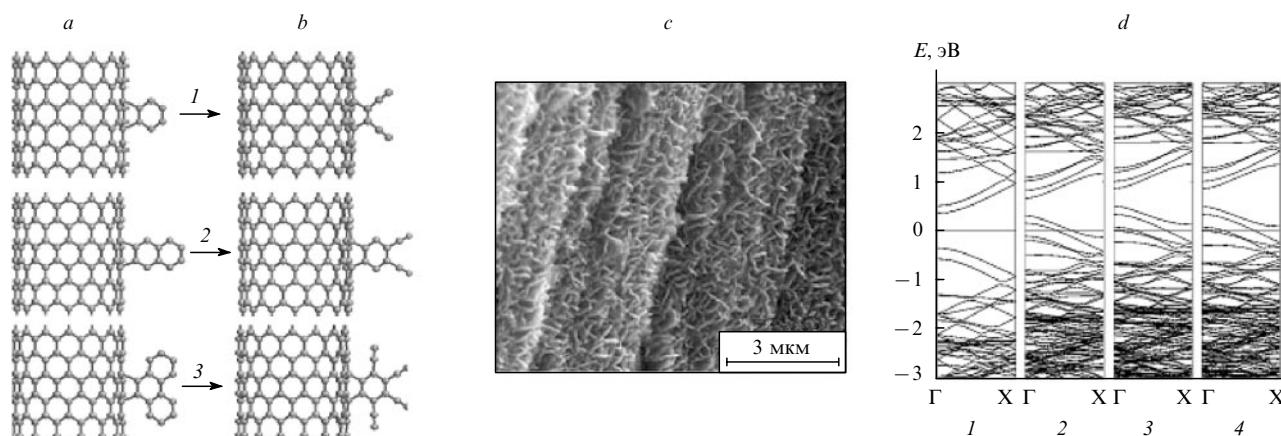


Рис. 26. Атомные модели³⁷⁹ исходных (*a*) и оптимизированных (*b*) структур (14,0)-НТ с ковалентно связанными графитовыми пластинками (варианты 1–4); микрофотография³⁷⁸ углеродной нанотрубки, покрытой графитовыми нанопластинками (*c*), и зонные структуры³⁷⁹ изолированной и модифицированной углеродной (14,0)-НТ (*d*). 1 — исходная нанотрубка, 2–4 — модифицированная нанотрубка. Уровень Ферми — 0.0 эВ.

7. Нанодиски и нанобатоны

Необычные композитные материалы образуются при помещении дополнительных углеродных кластеров в каркасные наноструктуры. Внутренняя «сшивка» в таких структурах может осуществляться³⁸¹ за счет атомов стенок фуллеренов или нанотрубок. Гипотетические каркасные структуры, состоящие из атомов углерода, образующих 3 и 4 ковалентные связи с соседними атомами, названы³⁸¹ углеродными нанодисками (НД) — аналоги фуллеренов — и углеродными нанобатонами (НБ) — аналоги углеродных нанотрубок. Их отличие от обычных трубок и фуллеренов заключается в том, что в этих структурах кроме sp^2 -атомов с КЧ 3 присутствуют также sp^3 -атомы углерода с КЧ 4 (рис. 27).

Предложен³⁸¹ гомологический ряд простейших нанодисков, которые включают пару sp^3 -атомов, обеспечивающих одну sp^3 -связь, — «сшивку» двух половинок каркаса диска. Этот ряд включает НД, состоящие из атомов, число которых определяется соотношением

$$C_i = 44 + 48i + 12i^2,$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$. Можно предположить^{84, 360} существование более сложных структур нанодисков, которые содержат свыше двух sp^3 -атомов. Такие структуры могут быть также дискообразной формы, но у них больше «сшивок» (при одинаковом числе атомов, см. рис. 27). Расчеты НД свидетельствуют об их устойчивости.³⁸¹ Общее число sp^3 -атомов в таких структурах может быть от 4 до $N_{\max}$

$$N_{\max} = 6i^2 + 18i + 14,$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$.

Нанобатоны³⁸¹ могут быть получены из нанодисков подобно тому, как из фуллеренов строят углеродные нанотрубки, т.е. путем «разрезания» дисков на две части и «вставки» между образовавшимися половинками фрагментов с парой sp^3 -атомов. Нанобатоны, как и углеродные трубки, могут различаться ориентацией углерод-углеродных связей относительно оси.

Для оптимизированных форм НД и НБ оценены³⁸¹ полные ($E_{\text{пол}}$) и удельные ($E_{\text{уд}}$) энергии. Установлено, что для нанодисков с увеличением числа атомов значение $E_{\text{уд}}$ монотонно уменьшается, т.е. формирование больших НД энергетически выгодно. Формирование НБ по сравнению с НД менее выгодно, а значение $E_{\text{уд}}$ для НБ типа zigzag ниже, чем

для НБ типа armchair. Полагают,^{84, 381} что прогнозируемые структуры могут быть получены из фуллеренов и коротких нанотрубок в случае образования прочных ковалентных связей между соседними стенками фуллерена или нанотрубки. Вероятно, такие связи могут появиться при обработке фуллеренов и трубок под высоким давлением: противоположные стенки деформированных структур могут сблизиться на расстояния, достаточные для образования между ними ковалентных связей.

VII. Наноструктуры нитрида бора

1. Кластеры, онионы, нанотрубки и рупоры

Известно несколько полиморфных модификаций кристаллического нитрида бора — со структурами типа сфалерита c-BN (аналог кубического sp^3 -алмаза), вюртцита w-BN (аналог sp^3 -лонсдейлита), графитоподобный, h-BN (аналог sp^2 -графита) и его гексагональные (2H, 4H, 6H), кубический (3C) и ромбоэдрические (3R, 15R, 21R) полиморфы, турбоэдрический t-BN и др.^{15, 63, 382} Вскоре после открытия углеродных фуллеренов, онионов, нанотрубок и других наноструктур были синтезированы или предложены атомные модели их BN-аналогов.^{383–411} Атомное строение, свойства и возможные области применения BN-наноструктур изучены достаточно подробно.^{50, 162, 383–387} Ниже рассмотрены новые наноформы нитрида бора, образующиеся на основе упомянутых BN-наноструктур.

2. Фулборены — аналоги фуллеренов

Атлас углеродных фуллеренов насчитывает тысячи фуллеренов.⁴¹² Возникает вопрос — какие полиэдры нитрида бора являются аналогами фуллеренов C_n ? Углеродные фуллерены с гомополярными C—C-связями состоят из гексагонов и пентагонов, но не содержат квадратов, напряженные связи в которых значительно слабее из-за отклонения углов между связями от равновесных. В BN-фулборенах связи $B^- - B^+$ и $N^+ - N^-$ значительно слабее, чем гетерополярные связи $B^- - N^+$, поэтому образование колец из квадратов, октагонов и декагонов более выгодно, чем из пентагонов. Следовательно, стабильные BN-аналоги углеродных фуллеренов не должны содержать пентагонов.

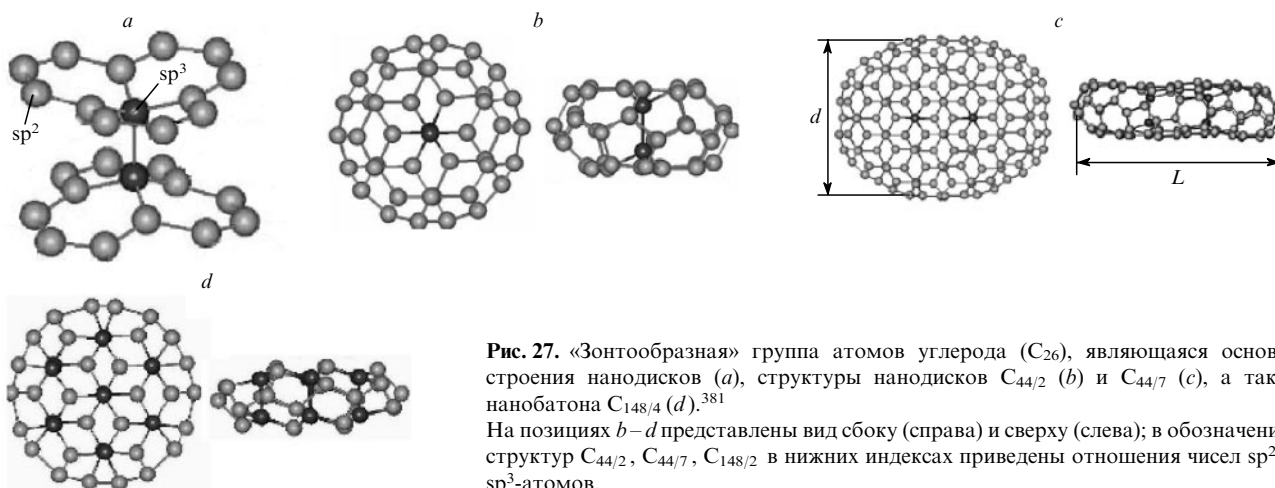


Рис. 27. «Зонтообразная» группа атомов углерода (C_{26}), являющаяся основой строения нанодисков (a), структуры нанодисков $C_{44/2}$ (b) и $C_{44/7}$ (c), а также нанобатона $C_{148/4}$ (d).³⁸¹

На позициях b–d представлены вид сбоку (справа) и сверху (слева); в обозначениях структур $C_{44/2}$, $C_{44/7}$, $C_{148/2}$ в нижних индексах приведены отношения чисел sp^2 - и sp^3 -атомов.

Выше было отмечено, что углеродные фуллерены икосаэдрической симметрии могут связываться между собой вершинами, ребрами и частично гранями; образование плотноупакованных ковалентных алмазоподобных кристаллов в этом случае невозможно. Кристаллообразующие полиэдры B_nN_n , наоборот, могут формировать плотноупакованные кристаллы. Согласно общему подходу,⁹⁸ кристаллообразующие полиэдры типа X_nY_n , из которых могут быть построены упомянутые кристаллы, должны быть выпуклыми многогранниками, удовлетворяющими следующим условиям:

1) правилу Эйлера

$$f + v = l + 2,$$

где f , v , l — число граней, ребер и вершин соответственно;

2) грани должны быть квадратными, гексагональными, октагональными, декагональными и т.д. (содержать только четное число сторон — 4, 6, 8, 10 и т.д.); в отличие от фуллеренов C_n данные многогранники не должны содержать пентагонов;

3) правилу изолированного кольца (квадрата, октагона, декагона и др.), по аналогии с правилом изолированных пентагонов в фуллеренах;

4) содержать только чередующиеся ковалентные связи типа $X-Y$, более стабильные, чем связи $X-X$ и $Y-Y$;

5) число изолированных граней должно соответствовать сингонии кристалла. Если оно равно 4, 6, 8, то это приводит к тетраэдрической, кубической и гексагональной симметрии соответственно. Если соединять кластеры по этим граням с помощью тех же связей, что и в гранях, то можно получить плотноупакованные кристаллы с решеткой сфалерита, простой кубической (ПК), объемно-центрированной, гранецентрированной кубической или гексагональной плотноупакованной (табл. 2).

При образовании кристаллов путем кополимеризации гранями образуются сильные алмазоподобные sp^3 -связи, которые стабилизируют кристалл из кластеров; если в кристалле все изолированные грани кополимеризованы, то все связи в нем будут алмазоподобными. Условия 3 и 4 являются критериями стабильности кластеров, а условия 2 и 5 — критериями их кристаллообразующей способности.

В качестве примера рассчитаем наименьшие кристаллообразующие (4,6)-кластеры, т.е. кластеры состоящие из квадратов и гексагонов. Если число квадратов равно c , а гексагонов h , то общее число граней

$$f = c + h,$$

а общее число ребер

$$l = \frac{4c + 6h}{2},$$

так как каждый квадрат и гексагон имеет соответственно 4 и 6 сторон, каждая из которых принадлежит двум граням. Общее число вершин, с учетом того что каждая вершина принадлежит трем граням, будет

$$v = \frac{4c + 6h}{3}.$$

Подставив это выражение в соотношение Эйлера, получим уравнение

$$c + h + \left(\frac{4c + 6h}{3} \right) = \left(\frac{4c + 6h}{2} \right) + 2,$$

решение которого дает $c = 6$. Это означает, что в (4,6)-кластерах число квадратных граней должно быть равно или кратно шести, $c = 6i$ ($i = 1, 2, 3, \dots$), а число гексагонов может быть произвольным. Последовательно перебирая i и задавая h в соответствии с сингонией кристаллов, можно получить полный набор всех возможных кристаллообразующих кластеров.

Подобные соотношения можно получить и для других базовых негексагональных сеток. Например, из (4,6,8)-колец состоит кластер $B_{24}N_{24}$ (рис. 28), а из (4,8,10)-колец — $B_{60}N_{60}$. Очевидно, что существуют изомеры, в которых кластеры одного состава, но с различной структурой, например три изомера $B_{16}N_{16}$.

Исходя из условий 1–5, которые задают общее число и структуру кристаллообразующих кластеров, и используя диаграммы Шлегеля, можно построить структуру этих кластеров и найти координаты отдельных атомов. На следующем этапе можно определить группы симметрии и типы кристаллических решеток, которые могут образовывать эти кластеры.

В работах^{22, 23} в качестве кристаллообразующих фуллереноподобных кластеров нитрида бора рассмотрены соединения $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{60}N_{60}$, названные фулборенами.

Таблица 2. Параметры наименьших кристаллообразующих (4,6)-кластеров.

c	h	$f = c + h$	$l = (4c + 6h)/2$	$v = (4c + 6h)/3$	Кластер	Решетка
6	4	10	24	16	C_{16}, X_8Y_8	Сфалерит
	6	12	30	20	$C_{20}, X_{10}Y_{10}$	ПК
	8	14	36	24	$C_{24}, X_{12}Y_{12}^*$	ПК, ОЦК
	12	18	48	32	$C_{32}, X_{16}Y_{16}^*$	ПК, ГЦК/ГПУ
	14	20	54	36	$C_{36}, X_{18}Y_{18}^*$	ПК
12	4	16	36	24	$C_{24}, X_{12}Y_{12}$	ГЦК/ГПУ, сфалерит
	6	18	42	28	$C_{28}, X_{14}Y_{14}$	ПК, ГЦК/ГПУ
	8	20	48	32	$C_{32}, X_{16}Y_{16}$	ГЦК/ГПУ, ОЦК
	12	24	60	40	$C_{40}, X_{20}Y_{20}$	ГЦК/ГПУ
18	4	22	48	32	$C_{32}, X_{16}Y_{16}$	Сфалерит
	6	24	54	36	$C_{36}, X_{18}Y_{18}$	ПК
	8	26	60	40	$C_{40}, X_{20}Y_{20}$	ОЦК
	12	30	72	48	$C_{48}, X_{24}Y_{24}$	ГЦК/ГПУ

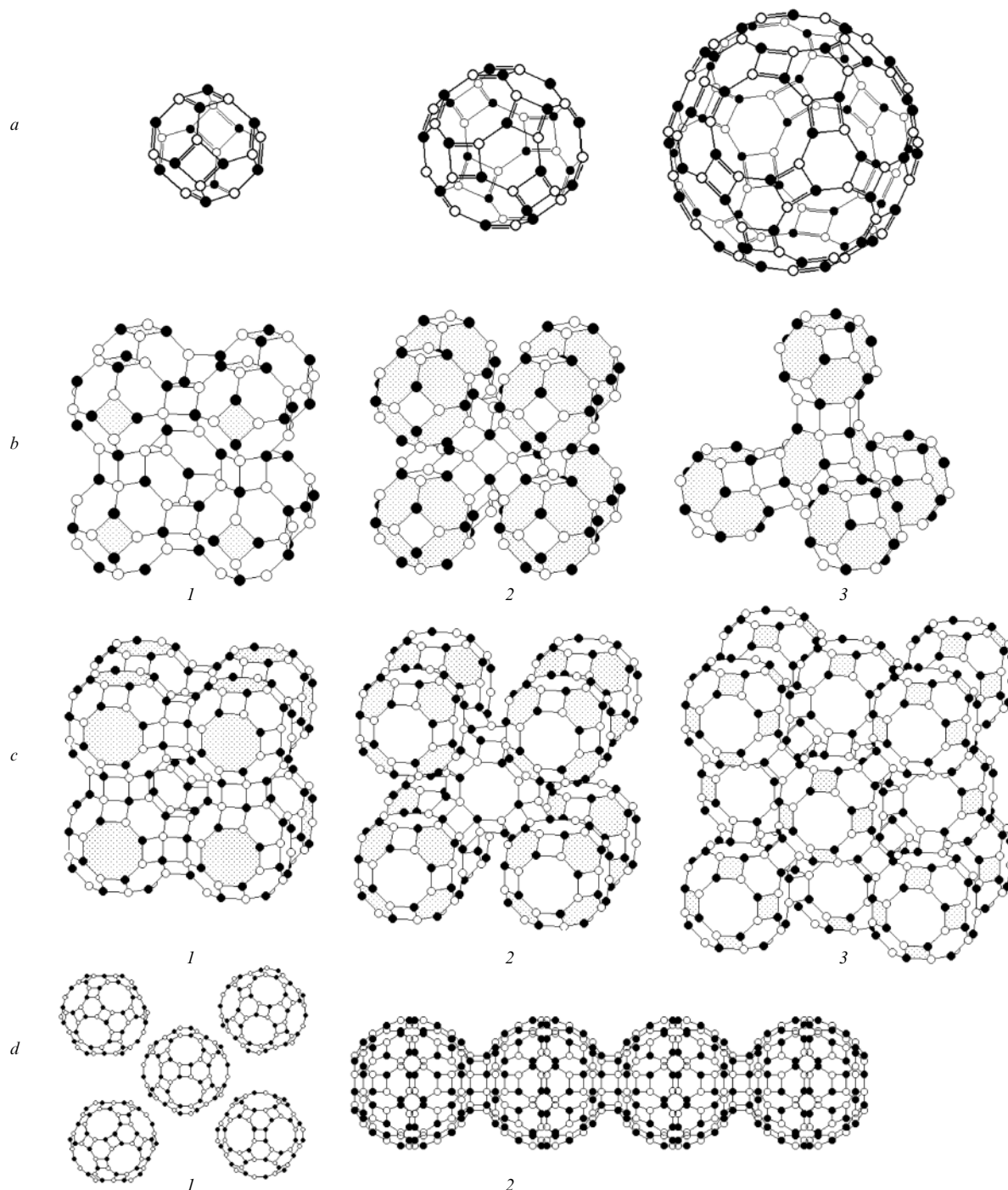


Рис. 28. Структуры фуллеренов (*a*) и кристаллов на их основе — фулборенитов (*b*, *c*).^{22,23}

a — молекулы фуллеренов; *b* — элементарные ячейки фулборенитов из фуллеренов $B_{12}N_{12}$ с ПК- (*1*) и ОЦК- (*2*) решетками и координационный тетраэдр решеток вюрцита и сфалерита (*3*); *c* — элементарные ячейки фулборенитов из фуллеренов $B_{24}N_{24}$ с ПК- (*1*), ОЦК- (*2*) и ГЦК- (*3*) решетками; *d* — элементарная ячейка молекулярного ГЦК-кристалла (*1*) и полимерная цепь (*2*) из фуллеренов $B_{60}N_{60}$.

Они синтезированы методом лазерной абляции гексагонального BN и обнаружены методом времяпролетной масс-спектропии и высокоразрешающей электронной микроскопии.^{24,25,413} Отметим, что в настоящее время известно много других BN-кластеров, в частности $B_{28}N_{28}$ (см.⁴¹⁴), $B_{36}N_{36}$ (см.⁴¹⁵) и др.

3. Фулборениты — кристаллы из фуллеренов $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$

Нитрид бора, кроме упомянутых выше, имеет и ряд нетрадиционных полиморфных модификаций.¹⁶ О синтезе необычных полиморфов BN, промежуточных по плотности

между h-BN ($2.28 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и c-BN ($3.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), сообщалось в работах ^{416–420}.

Например, Е-фаза (explosive — взрывная) получена в виде мелких кристаллов размером $0.1–0.5 \text{ мкм}$ и плотностью $2.51–2.60 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ при взрыве $\sim 100 \text{ г}$ гексогена над гексагональным BN.⁴¹⁶ Е-Фазу синтезировали ^{421–423} также следующими методами: осаждением порошков h-BN на холодную Si-подложку; кристаллизацией из газовой фазы (например, $\text{BN}_3 + \text{NH}_3$, полученной из смеси $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$); кристаллизацией BN-фазы, полученной лазерным или электронным облучением h-BN при нормальном давлении. Рассчитан ИК-спектр кластера B_9N_9 ; с учетом совпадения трех колебательных мод ($960, 1247 \text{ и } 1459 \text{ см}^{-1}$) с экспериментальными данными сделан вывод, что Е-фаза состоит из молекулярных кластеров B_9N_9 с sp^2 - и sp^3 -связями.⁴²² Новая полиморфная модификация нитрида бора, описанная в работе ⁴²⁴, также имеет сходство с Е-фазой.

Подход к расшифровке подобных полиморфов рассмотрен в публикациях ^{22,23}. В качестве «строительных блоков» кристаллов BN с ПК-, ГЦК-, ОЦК- и алмазной решетками были приняты упомянутые фулборены. Заметим, что для получения равновесной и стабильной структуры при стыковке кристаллообразующих гетеромолекул $\text{X}_{2n}\text{Y}_{2n}$ гранями необходимо соблюдение чередования гетероатомных связей типа $\text{X}–\text{Y}$, что не всегда возможно. Например, на рис. 29 изображена стыковка полиэдров $\text{X}_{24}\text{Y}_{24}$ ребрами и гранями при образовании ОЦК-решетки и тетраэдров в решетках сфалерита и алмаза. Ни в одном из случаев идеальная стыковка гранями с образованием исключительно гибридованных $\text{X}–\text{Y}$ -связей невозможна, так как всегда появляются и менее сильные $\text{X}–\text{X}$ - и $\text{Y}–\text{Y}$ -связи.

а. Гипералмазный фулборенит ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$

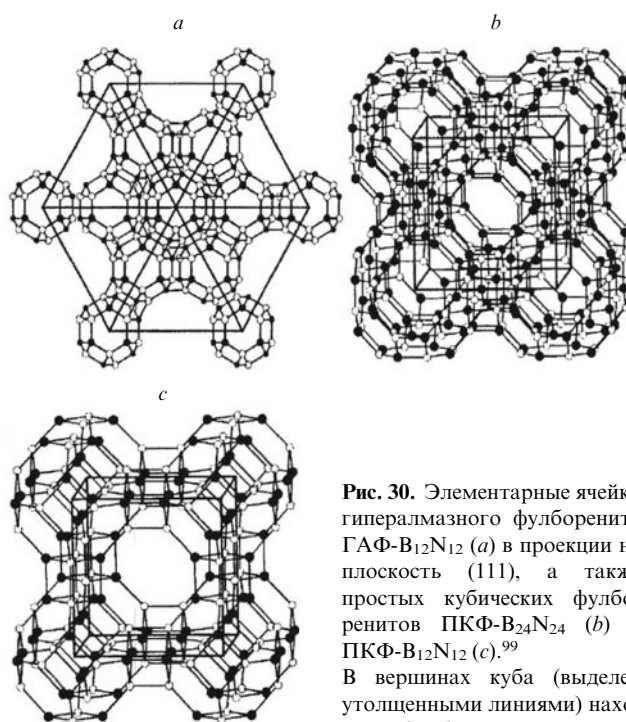
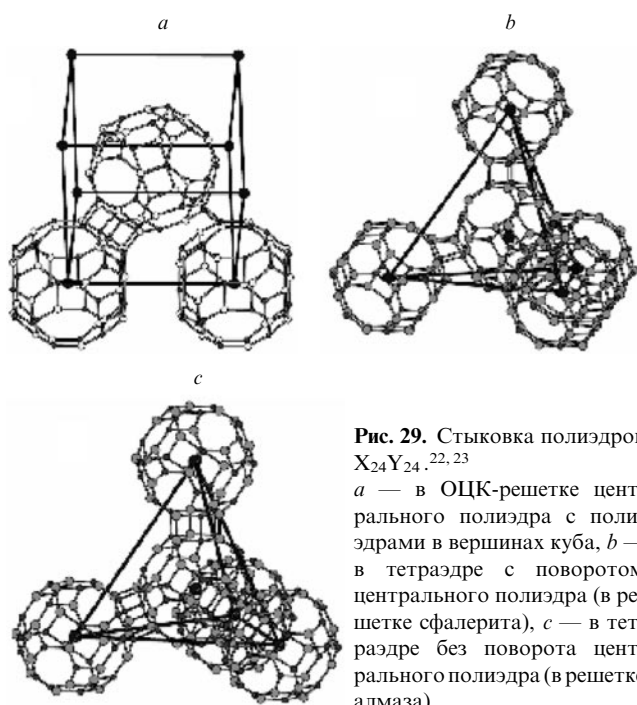
Элементарная ячейка гипералмазного фулборенита ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ представлена на рис. 30.⁹⁹ Это решетка типа решетки сфалерита, в узлах которой расположены фулбо-

рены $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$. Гипералмазный фулборенит $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ имеет пористую структуру типа структуры фажозита (природного цеолита). Обнаружено,^{402,403} что при длине межатомной связи $\text{B}–\text{N}$, равной 0.145 нм , расчетные значения параметра решетки и плотности ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ($a = 1.152 \text{ нм}$, $\rho = 2.59 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) соответствуют экспериментальным данным для Е-фазы ($a = 1.114 \text{ нм}$, $\rho = 2.5–2.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$).^{83,423} Это дает основание предполагать, что Е-фаза — это и есть ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$. Рассматриваемый фулборенит — полупроводник с шириной ЗЩ, равной 3.5 эВ .

Расчетный объемный модуль ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ($B = 658 \text{ ГПа}$) оказался ^{424,425} выше, чем у алмаза ($B = 443 \text{ ГПа}$) и c-BN ($B = 369–400 \text{ ГПа}$), что может обусловить повышенную твердость этого кристалла.⁴²⁶ Упругие модули зависят от силы межатомных связей и структуры. Энергия sp^3 -связей $\text{B}–\text{N}$ в ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ не превышает таковой для c-BN ($\sim 4.00 \text{ эВ}$) из-за искажения тетраэдров и отклонения углов между связями ($90^\circ, 120^\circ$) от равновесных (109.47°). Следовательно, повышение объемного модуля ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ происходит за счет усиления каркаса решетки; по сравнению с каркасом BN со структурой сфалерита каркас ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ деформирован, но его прочность выше. Это можно объяснить тем, что под действием сжимающей нагрузки структура хотя и деформируется, но не ослабляется, как в алмазе, а наоборот, восстанавливается и переходит в более равновесное состояние. Энергия внутренних напряжений компенсируется внешней нагрузкой.

б. Простой кубический фулборенит ПКФ- $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$

Согласно расчетам,⁴²⁴ простой кубический фулборенит ПКФ- $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ имеет следующие характеристики: равновесный параметр ПК-решетки $a = 0.7346 \text{ нм}$, длина $\text{B}–\text{N}$ -связи 0.1521 нм , число атомов в элементарной ячейке $Z = 48$, $\rho = 2.495 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $B = 367 \text{ ГПа}$, ширина запрещенной зоны 3.76 эВ . Равновесная длина связи $\text{B}–\text{N}$ несколько меньше,



чем в кубическом нитриде бора (0.1565 нм),⁴²⁴ и близка к длинам связей между n -членными кольцами в изолированной молекуле ($l_{8-6} = 0.1425$, $l_{8-4} = 0.1503$, $l_{6-4} = 0.1529 \text{ нм}$).⁴¹³ Кроме того, в случае ПКФ- $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ имеет место перенос электронной плотности от атома бора к атому азота, а доля ковалентной межатомной связи больше, чем ионной.

Фулборенит ПКФ- $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ — гетерополярный полупроводник, объемный модуль которого сравним с объемным модулем кубического нитрида бора. Вместе с тем он является новым BN-цеолитом с диаметром каналов 0.46 нм . Данный фулборенит рассматривают как новый перспективный полупроводник, легкий сверхтвердый конструкционный материал, молекулярное сито и катализатор.

в. Простой кубический фулборенит ПКФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$

Расчетные характеристики простого кубического фулборенита ПКФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ приведены в табл. 3. Видно, что ПКФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ — полуметалл с шириной запрещенной зоны 0.1 эВ . Следует отметить, что решетка кристалла ПКФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ — не самая стабильная, так как содержит связи $\text{B}-\text{B}$, $\text{N}-\text{N}$, которые отсутствуют в фулборене $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ и во всех известных соединениях бора с азотом. Исключить такие связи между двумя соседними фулборенами можно, если один из них повернуть на 90° вокруг общей оси второго порядка (оси, проходящей через центры квадратных граней). Последовательное исключение связей $\text{B}-\text{B}$, $\text{N}-\text{N}$ приводит к возникновению гранецентрированной решетки типа решетки NaCl , в которой атомам натрия соответствует исходная молекула фулборена $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, а атомам хлора — повернутая.

4. Ассоциаты BN-нанотрубок

В последние годы достигнуты определенные успехи в синтезе^{427–432} как хаотических скоплений (в виде соломы или ваты), так и определенным образом упорядоченных ассоциатов из BN-нанотрубок — в виде связок, леса или пшеничного поля. По аналогии с углеродными связки BN-нанотрубок выращивали на подложке,⁴⁰⁶ на которую предварительно были нанесены железные наночастицы — катализаторы. Нанотрубки растут на частицах, а затем соединяются в связки, поэтому трафарет наночастиц на подложке задает структуру растущих нанотрубок.

Упорядоченные ассоциаты получают^{430–432} методом темплатного газозафазного осаждения (или золь–гель-методом) BN-нанотрубок в каналах мезопористых матриц. В качестве таких матриц используют различные мембраны на основе SiO_2 или Al_2O_3 , получаемые электрохимическим травлением пластин толщиной от микрометров до нескольких миллиметров. Они содержат гексагональные решетки цилиндрических пор, диаметр которых ($\sim 10 \text{ нм}$) зависит от длительности процесса (травления).

Таблица 3. Рассчитанные параметры фулборенитов: длина связи ($l_{\text{B-N}}$, нм), параметр решетки (a , нм), число атомов в элементарной ячейке (Z), плотность (ρ , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$), ширина запрещенной зоны ($\sim E_g$, эВ) и объемный модуль (B , ГПа).⁹⁹

Фулборенит	$l_{\text{B-N}}$	a	Z	ρ	$\sim E_g$	B
ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$	0.1405	1.1191	192	2.823	3.05	658
ПКФ- $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$	0.1521	0.7346	48	2.495	3.76	367
ПКФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$	0.1537	0.5886	24	2.425	0.1	340

5. Наноструктуры нитрида бора типа хэкелитов и графинов

Среди наноструктур нитрида бора наиболее исследованы графитоподобные бор-азотные sp^2 -нанотрубки (h-BN-HT), стенки которых образованы циклами B_3N_3 .^{50, 63, 162, 382–387} Кроме того, предложены BN-трубки, в составе стенок которых гексагоны B_3N_3 заменены на комбинацию тетра- (B_2N_2) и октагональных (B_4N_4) циклов либо содержат⁴³³ $\text{B}-\text{N}$ -пентагоны или/и гептагоны.

Известно, что углеродные наноструктуры часто выступают как прототипы при поиске их гетероатомных аналогов.^{50, 63, 162, 382–387} Предприняты^{434–438} исследования факторов, влияющих на стабильность, строение и электронно-энергетические свойства новых бор-азотных нанотрубок и фуллеренов, основанных на структурных мотивах неграфитовых форм углерода — хэкелитов и графинов (см. раздел V).

Структуры планарных сеток 2D-форм нитрида бора — гексагонального h-BN и гипотетического графитоподобного g-BN (изоструктурного аналога α -графина), — состоящие из циклов B_3N_3 и $\{\text{B}_3\text{N}_3(\text{BN})_6\}$ соответственно, приведены на рис. 31. Оценки⁴³⁴ зависимости полных энергий нанотрубок типа zigzag и armchair от их диаметров показали, что с уменьшением диаметра стабильность трубок снижается. Значения энергий нехиральных трубок (armchair или zigzag) оказываются близкими, т.е. в отличие от большинства неорганических нанотрубок,^{48–51, 162, 363, 439–441} для которых характерна преимущественная устойчивость какого-либо одного конфигурационного типа, можно ожидать, что при синтезе g-BN-HT продукты будут содержать трубки типа armchair и zigzag в сравнимых концентрациях.

Все g-BN -тубки — широкощелевые полупроводники ($3\text{Щ} \sim 5.7–5.9 \text{ эВ}$),⁴³⁵ основной тип ковалентных связей — $\text{B}-\text{N}$ -взаимодействия. В трубках вдоль и поперек их осей возникает анизотропия $\text{B}-\text{N}$ -связей; в циклах $\text{B}_3\text{N}_3(\text{BN})_6$ значительно различаются заселенности парных $\text{B}-\text{N}$ -связей. Следствием указанного эффекта (а также поляризации электронной плотности в направлении $\text{B} \rightarrow \text{N}$) наряду со смещениями атомов в стенке нанотрубки может быть радиальная

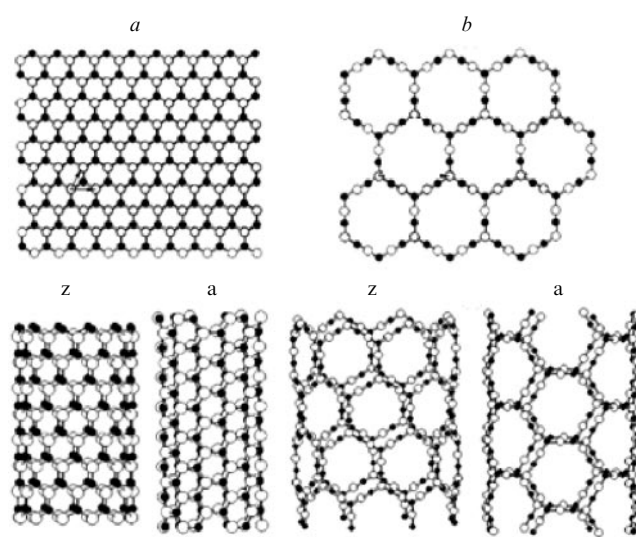


Рис. 31. Фрагменты планарных сеток h-BN (a) и g-BN (b), а также структурные модели zigzag (z) и armchair (a) соответствующих нанотрубок.⁴³⁵

(или более сложная) атомная релаксация, т.е. следует ожидать^{434–436} превращения «идеальных однослойных» нанотрубок g-BN в «многослойные», составленные коаксиальными «атомными цилиндрами» из различных (неэквивалентных) ионов бора и азота. Нанотрубки g-BN содержат атомы бора и азота с КЧ 2 и 3 и конфигурациями sp^1 и sp^2 соответственно, и могут быть отнесены, подобно их углеродным прототипам (см. раздел V), к нанополиморфам нитрида бора смешанного ($sp^1 + sp^2$) типа.

Одна из наиболее привлекательных особенностей g-BN-НТ — их высокопористая структура.^{434–436} Данные системы можно рассматривать как перспективные матрицы для создания семейства новых интеркалированных наноматериалов с разнообразными свойствами. Интересным вопросом может стать изучение намагниченности g-BN-НТ при наличии дефектов стенок или примесей (как в случае «классических» h-BN-трубок).^{442, 443} Отметим также, что предложены⁴⁴⁴ модели графитоподобных каркасных (фуллереноподобных) частиц BN и проведен анализ их устойчивости в сравнении с устойчивостью углеродных аналогов.⁴⁴⁵

Хэкелиподобные BN-нанотрубки состоят^{437, 438} из 4-, 6- и 8-членных бор-азотных циклов. Моделирование их структурных и электронно-энергетических свойств показало, что это широкощелевые полупроводники (ЗЩ $\sim 3.3–4.1$ эВ), причем стабильность таких трубок оказывается на 0.3 эВ на 1 атом меньше стабильности классических h-BN трубок.^{437, 438} Обсуждена возможность применения хэкелиподобных BN-нанотрубок в качестве материалов оптоэлектронных устройств.⁴³⁸

6. Монолитные BN-нановолокна

Сведения о монолитных BN-нановолокнах весьма ограничены. Дело в том, что известные BN-волокна со структурами h-BN (в виде «жгута» вложенных друг в друга конусов, свернутых из графитоподобных сеток h-BN),^{446–448} t-BN (см.⁴⁴⁹) и c-BN (см.⁴⁵⁰), как правило, получают в смеси с другими BN-наноструктурами (нанотрубками, нанопластинами, нанокристаллитами, фуллеренами и т.д.). Выделение волокон в чистом виде — сложная задача.⁴⁴⁹ Проведено моделирование⁴⁵¹ структурных, термических и электронно-энергетических свойств нановолокон кубического нитрида бора. Обнаружен эффект полной или частичной перестройки кубической структуры BN-нановолокна в гексагональную в зависимости от размера, морфологии и термической обработки (рис. 32). Энергетически устойчивые нановолокна c-BN являются двухфазными системами: «оболочка» h-BN имеет гексагональную (sp^2), а «сердцевина» — кубическую (sp^3) структуру. Следовательно, можно говорить о формировании гибридных ($sp^2 + sp^3$) BN-нановолокон, сочетающих структурные типы h-BN и c-BN. Экспериментальные свидетельства одновременного присутствия sp^2 - и sp^3 -связей в BN-нановолокнах приводят авторы исследования⁴⁵². Для BN-волокон указанные структурные перестройки будут зависеть от размера (диаметра) h-BN, типа граней (неполярных или полярных) и числа нескомпенсированных (оборванных) связей у атомов, находящихся на гранях.

При моделировании структурных превращений $sp^2 \leftrightarrow sp^3$ (в том числе инициированных термообработкой⁴⁵¹) в BN-нановолокнах показано, что межатомные расстояния B–N заметно меняются. Это коррелирует с изменением КЧ атомов: 3 для гексагональной (sp^2) и 4 для кубической (sp^3) структуры. Так, для наиболее тонких волокон средние значения КЧ заметно меньше трех из-за присутствия большого

числа «поверхностных» атомов с оборванными связями. Для наиболее массивных волокон средние КЧ больше трех, это обусловлено присутствием sp^3 -атомов с КЧ 4 в составе кубической «сердцевины» волокна. С увеличением размеров волокон средние расстояния B–N возрастают (от 0.143 нм до 0.155 нм) в соответствии с известной тенденцией, прослеживающейся в ряду: молекула BN (КЧ 1, $l_{B-N} = 0.128$ нм) $\rightarrow$ линейная цепь $\dots-B-N-B-N-\dots$ (КЧ 2, $l_{B-N} = 0.130$ нм) $\rightarrow$ кристаллы: h-BN (КЧ 3, $l_{B-N} = 0.145$ нм) $\rightarrow$ c-BN (КЧ 4, $l_{B-N} = 0.157$ нм).^{452, 453} Бор-азотные нановолокна могут проявлять как полупроводниковые (с меньшей, в сравнении с кристаллом c-BN, величиной диэлектрической щели), так и металлоподобные свойства.⁴⁵⁴

7. Наноккомпозиты

В этом разделе рассмотрены основные типы композитных материалов с участием бор-азотных наноструктур и прежде всего с участием BN-нанотрубок.

а. Нанопиподы

Наряду с «чисто углеродными» пиподами (см. выше), известно семейство родственных гетероатомных (0D + 1D)-наноматериалов, в качестве оболочек которых выступают бор-азотные нанотрубки, а молекулами-интеркалянтами являются фуллерены C_n ,^{362, 371, 455–458} эндофуллерены $M_m@C_n$,⁴⁵⁹ другие каркасные частицы (металлокарбоздрены M_8C_{12})^{460–463} либо бор-азотные молекулы B_nN_n .^{391, 464, 465}

Одной из интересных особенностей нанопиподов является возможность спонтанной, а также термически или радиационно стимулированной полимеризации ансамбля фуллеренов внутри трубки. Например, на основе изучения нанопиподов $C_{60}@BN-НТ$ (регулярных цепей C_{60} в бор-азотных трубках) сделан вывод,³⁴⁰ что при определенных условиях возможна коалесценция фуллеренов C_{60} с образованием двухслойных (углеродные внутри бор-азотных) трубок. Данную систему предлагается³⁶² рассматривать как прототип нанокабеля: проводящая углеродная трубка заключена в «изолирующую оболочку» — бор-азотную нанотрубку, которая является широкозонным (ЗЩ ~ 5 эВ) полупроводником. Синтезированы³⁷¹ пиподы $C_n@BN-НТ$, облучение которых пучком высокоэнергетических электронов привело к образованию углеродной нанотрубки внутри BN-НТ.

Проведено⁴⁶⁵ моделирование нанопиподов $B_{12}N_{12}@BN-НТ$, образованных на основе нанотрубок нитрида бора, во внутренние полости которых помещены одномерные цепи малых бор-азотных фуллеренов $B_{12}N_{12}$. Такие структуры привлекли внимание как «структурные единицы» новой полиморфной модификации нитрида бора — E-фазы, или гипералмазного фулборенита (см. выше). Электронно-энергетические свойства моделируемых бор-азотных пиподов зависят от взаимного расположения соседних молекул $B_{12}N_{12}$ — симметричного или асимметричного, т.е. когда ближайшие атомы соседних молекул имеют одинаковую (B–B или N–N) или разную (B–N) природу. Интересна⁴⁶⁵ термическая деформация рассматриваемых нанопиподов: уже при 300 К фуллерены в цепи претерпевают заметные структурные искажения, связанные с возникновением дополнительных B–N-связей между частицами $B_{12}N_{12}$. Следовательно, можно полагать, что фуллерены $B_{12}N_{12}$ в полостях BN-нанотрубок при обычных условиях склонны к спонтанной полимеризации с образованием квазидномер-

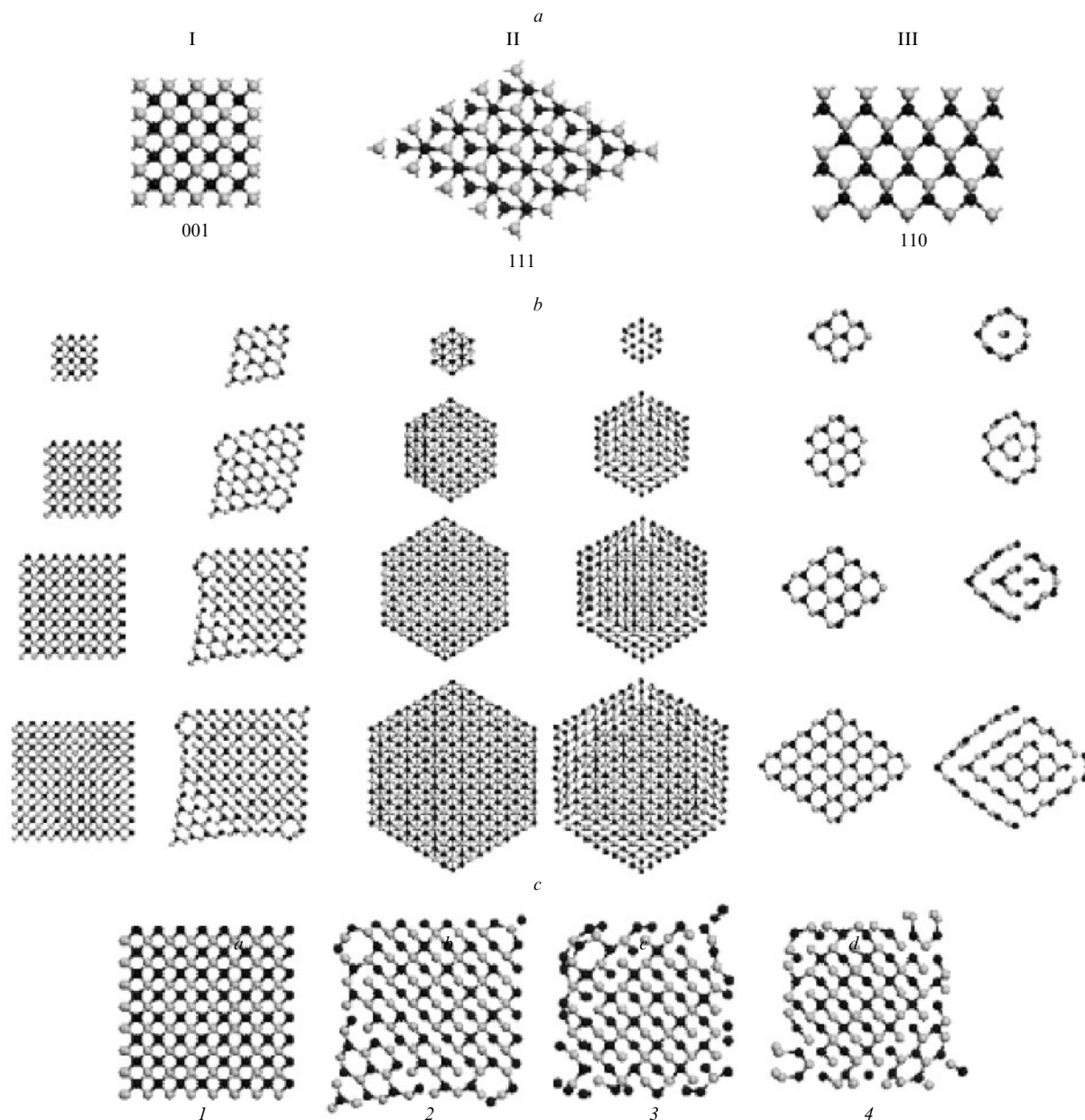


Рис. 32. Исходные атомные структуры кристалла кубического BN (*a*), поперечных сечений исходных и оптимизированных нановолокон (*b*), а также исходного и оптимизированных нановолокон типа I (*c*).⁴⁵¹

a: I, II, III — типы НВ; 001, 111, 110 — направления, по которым «вырезаны» бор-азотные НВ; *b* — слева направо типы I, II, III; *c*: 1 — исходное НВ, 2 — НВ с неполярными гранями, 3 — НВ с полярными гранями с преимущественным содержанием атомов азота, 4 — НВ с неполярными гранями с преимущественным содержанием атомов бора.

ных структур типа «жемчужного ожерелья». При дальнейшем повышении температуры (до 1000 К) отдельные частицы $B_{12}N_{12}$ полностью разрушаются, и внутри трубки образуется система моноатомных «нитей» ... — B — N — B — N — ..., которые, подобно карбину, имеют КЧ 2 и sp^1 -тип связи. Иными словами, при термообработке $B_{12}N_{12}@BN$ -НТ происходит формирование новой структуры смешанного ($sp^1 + sp^2$) типа. Подобная структура пиподов сохраняется вплоть до 2000 К. Наконец, с ростом температуры до 3000 К разрушается атомная структура оболочки пипода, и он полностью утрачивает свою исходную (при 0 К) структуру, превращаясь в различные сплетения и сrostки нитей — B — N — B — N —, а также происходит частичная атомизация системы.

Таким образом, вследствие термической коалесценции углеродных фуллеренов в пиподе внутри трубки образуются вытянутые нанокапсулы или углеродные нанотрубки,⁴⁶⁶ а коалесценция малых фуллеренов $B_{12}N_{12}$ не приводит к появлению внутри трубки новых каркасных структур, но из исходных частиц формируется система атомных нитей — B — N — B — N —.

6. Пучки и решетки из BN-нанотрубок

Для BN-нанотрубок (в отличие от углеродных) формирование компактных пучков не характерно. Одной из причин этого может быть различие электроотрицательностей ато-

мов бора и азота: образование наиболее энергетически выгодной системы, требующей строго упорядоченного расположения соседних трубок так, чтобы их ближайшие атомы имели разную природу (B–N), весьма затруднительно.

Тем не менее результаты оценочных расчетов⁴⁶⁷ свидетельствуют, что образование упорядоченных ансамблей BN-нанотрубок принципиально возможно: энергии когезии пучка трубок при равновесных межатомных расстояниях ($\sim 0.30\text{--}0.31$ нм) оказываются отрицательными, что указывает на возможность спонтанного объединения BN-нанотрубок в связки. Цилиндрическая морфология BN-НТ в связках сохраняется. Интересно, что степень переноса заряда ($B \rightarrow N$) в стенках трубок при их объединении в пучки возрастает. Это указывает на усиление взаимодействия между трубками при их сближении, хотя общее распределение зарядовой плотности в пучке оказывается существенно анизотропным и зависит от хиральности, а также типа расположения соседних трубок в пучке. Очевидно, стабильность пучков нанотрубок будет зависеть от числа пар B–N в области контакта между соседними трубками, которые обеспечивают их наиболее сильные связи. Модуль Юнга у пучка BN-НТ меньше, чем у пучков углеродных трубок; по своим проводящим свойствам пучки BN-НТ являются широкозонными полупроводниками (ширина ЗЩ ~ 4.4 эВ).⁴⁴⁶

В отдельное семейство следует выделить теоретически сконструированные³⁸⁷ тубулярные суперструктуры — ковалентные решетки, составленные из фрагментов сопряженных бор-азотных и углеродных нанотрубок, которые рассматривают как прототипы электронных наноустройств. Как и в случае «чисто углеродных» тубулярных решеток, все атомы (B, C, N) в составе таких систем имеют КЧ 3 и образуют sp^2 -связи.

в. Нанокабели и другие гетероатомные композиты с участием BN-нанотрубок

Синтезирован теоретически предсказанный большой ряд нанокомпозитов, сочетающих BN-нанотрубки с наноструктурами других веществ или соединений (рис. 33). Одним из типов таких НК, привлекавших к себе внимание исследователей, являются упоминавшиеся выше нанокабели (проводники нанометрового масштаба, покрытые изолирующей оболочкой), перспективные как функциональные элементы различных электронных наноустройств. В качестве изолирующих оболочек в них рассматривают нанотрубки нитрида бора со стабильными диэлектрическими свойствами: выше отмечалось, что ширина их ЗЩ независимо от диаметра и хиральности остается постоянной (в интервале 4–5 эВ).

Предложены^{468–480} нанокабели двух типов. Кабели первого типа представляют собой систему двух коаксиальных нанотрубок: внутри изолирующей BN-НТ расположена нанотрубка с металлическим типом проводимости, например (C-НТ)@(BN-НТ),^{468, 472, 473} или (BCN-НТ)@(BN-НТ).⁴⁷⁴ Другой тип нанокабелей представляют BN-трубки, внутри которых помещены проводящие монолитные наностержни (нановолокна), например SiC@(BN-НТ),⁴⁷⁵ M@(BN-НТ),⁴⁷⁵ где M — 3d-металл. Последние нанокомпозиты также привлекают внимание своими магнитными свойствами.^{442, 480}

В работах^{386, 387, 468–471, 481–486} рассмотрен большой ряд иных (как синтезированных, так и предсказанных) нанокомпозитов с участием BN-НТ, например BN-трубки с примесями в составе стенок инородных атомов (C, Si), покрытые различными адатомами, сопряженные с нанотрубками другого химического состава, «погруженные» в различные мат-

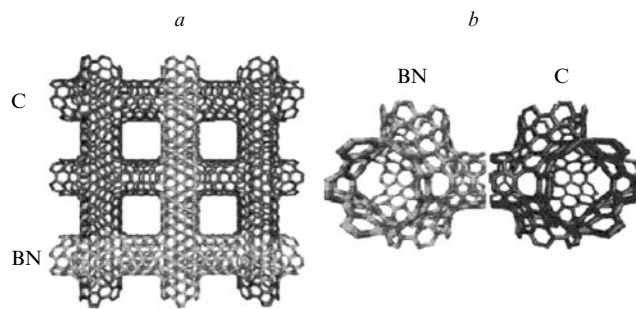


Рис. 33. Фрагменты 2D- (a) и 3D- (b) решеток из углеродных и бор-азотных нанотрубок.³⁸⁷

рицы.^{386, 387} Однако анализ таких наноматериалов выходит за рамки настоящего обзора.

VIII. Заключение

Открытие углеродных фуллеренов и нанотрубок положило начало современному этапу в развитии представлений о наноформах углерода. В многочисленных экспериментальных и теоретических исследованиях, проведенных в последние 20 лет, получена детальная информация об атомной структуре, физико-химических свойствах наноструктур углерода, определены области их применения.

Сформировалось новое направление в физикохимии наноразмерных форм углерода — поиск и синтез новых наноструктур на их основе — в виде квазиодномерных, двух- (пленки) и трехмерных (кристаллы) ассоциатов этих полых наноструктур. Одновременно развиваются работы по синтезу и изучению новых монолитных наноструктур углерода (алмазоподобных кристаллитов и волокон), а также различных более сложных углерод-углеродных нанокомпозитов, представляющих собой разнообразные комбинации перечисленных наноструктур углерода.

К настоящему времени теоретически предсказан и синтезирован обширный класс новых углеродных наноструктур, которые существенно расширяют наши представления об наноразмерных состояниях углерода. Они представляют значительный практический интерес в качестве перспективных сверхтвердых материалов, катализаторов, материалов для аккумуляции газов, молекулярных сит, а также для наноэлектроники. Очевидно, расширение интервалов вариабельности свойств и областей использования углеродных наноматериалов — наиболее интересное направление, развитие которого будет стимулировать более детальные исследования рассматриваемых систем.

Работы, выполняемые в данном направлении, имеют поисковый характер и ориентированы на предсказание атомной структуры, факторов устойчивости, прогноз физико-химических свойств и создание методов синтеза новых наноструктур. Решаются материаловедческие задачи, связанные с разработкой новых полифункциональных углеродных наноматериалов. Важное место в развитии представлений о структуре и свойствах таких материалов получили современные квантово-химические методы компьютерного материаловедения.

В заключение отметим, что с учетом результатов исследований новых наноразмерных форм углерода стала возможной расшифровка некоторых структур обнаруженных ранее необычных аллотропных форм углерода; эти же иссле-

дования инициировали работы по поиску аналогичных наноразмерных неорганических соединений. В данном обзоре мы попытались отразить некоторые достижения последнего направления на примере новых наноразмерных нитрида бора. С учетом опыта изучения фаз на основе фуллеренов B_nN_n можно предположить, что кристаллообразующие кластеры общей формулы X_nY_n , подобные фуллеренам, могут существовать для многих других соединений с sp^2 -типом связи, а значит, возможно «конструирование» разнообразных систем — новых наноразмерных форм родственных соединений типа AlN, SiC и т.д. На основе комбинированных решеток кристаллообразующих кластеров можно получить большой класс новых искусственных цеолитов, клатратов и полимеров.

Малый размер подобных структур объясняется высоким уровнем их упорядочения и сложностью, и эти же факторы делают проблематичным их синтез в большом количестве. Многие из предложенных наноразмерных углерода и BN являются метастабильными, что затрудняет их синтез.

В заключение следует отметить, что в недалеком будущем возможно появление новых наноразмерных структур на основе оксидов, диалкогенидов металлов и других слоистых соединений, склонных к формированию нанотрубок и фуллереноподобных кластеров, а также новых наноматериалов, наноприборов на их основе. Именно в таких новых наноразмерных структурах, специально спроектированных под прогнозируемые размерные и резонансные эффекты, можно надеяться обнаружить новые явления.

Литература

- Д.И.Менделеев. *Основы химии. Т. 1*. Госхимиздат, Москва; Ленинград, 1947
- В.Д.Федосеев, Н.В.Новиков, А.С.Вишневский, И.Г.Теремецкая. *Алмаз. Справочник*. (Под ред. Н.В.Новикова). Наук. думка, Киев, 1981
- А.Р.Уббеллоде, Ф.А.Льюис. *Графит и его кристаллические соединения*. Мир, Москва, 1965
- А.В.Курдюмов, А.Н.Пилянкевич. *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора*. Наук. думка, Киев, 1979
- А.В.Курдюмов, В.Г.Малоголовец, Н.В.Новиков, А.Н.Пилянкевич, Л.А.Шульман. *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справочник*. Металлургия, Москва, 1994
- А.М.Сладков. *Карбин — третья аллотропная форма углерода*. Наука, Москва, 2003
- Г.П.Вдовыкин. *Углеродистое вещество метеоритов*. Наука, Москва, 1967
- А.С.Фиалкова. *Углеродистые материалы*. Металлургия, Москва, 1979
- З.И.Сюняев. *Нефтяной углерод*. Химия, Москва, 1980
- Л.Ф.Верещагин. *Синтетические алмазы и гидрокстрезия*. Наука, Москва, 1982
- В.С.Островский. *Искусственный графит*. Металлургия, Москва, 1986
- Е.Ю.Тонков. *Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник*. Металлургия, Москва, 1988
- А.А.Вальтер, Г.К.Еременко, В.Н.Квасница, Ю.А.Полканов. *Ударно-металл-аморфогенные минералы углерода*. Научная думка, Киев, 1992
- И.В.Станкевич, М.В.Никеров, Д.А.Бочвар. *Успехи химии*, **53**, 1101 (1984)
- Л.И.Ман, Ю.А.Малиновский, С.А.Семилетов. *Кристаллография*, **35**, 1029 (1990)
- В.В.Покропивный. *Наноструктурное материаловедение*, **1**, 39 (2005)
- Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Г.Н.Степанов. *Письма в ЖЭТФ*, **16**, 372 (1972)
- I.Konyashin, A.Zern, J.Mayer. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 99 (2001)
- I.Konyashin, V.Khvostov, V.Babaev, M.Guseva, J.Mayer, A.Sirenko. *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.*, **24**, 17 (2006)
- G.Seifert. *Nat. Mater.*, **3**, 77 (2004)
- И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, Е.Г.Гальперн, Н.П.Гамбарян. *Журн. структ. химии*, **36**, 976 (1995)
- В.В.Покропивный, А.В.Покропивный, В.В.Скорород, А.В.Курдюмов. *Докл. НАН Украины*, **4**, 112 (1999)
- V.V.Pokropivny, V.V.Skorokhod, G.S.Oleinik, A.V.Kurdyumov, T.S.Bartnitskaya, A.V.Pokropivny, A.G.Sisoyuk, D.V.Sheichenko. *J. Solid State Chem.*, **54**, 212 (2000)
- T.Oku, T.Hirano, M.Kuno, T.Kusunose, K.Niihara, K.Suganama. *Mater. Sci. Eng. B*, **74**, 206 (2000)
- T.Oku, M.Kuno, H.Kitahara, I.Narita. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 597 (2001)
- A.Kasuya, R.Sivamonan, Yu.A.Barnakov, I.M.Dmitruk, T.Nirasawa, V.R.Romanyuk, V.Kumar, S.V.Mamykin, K.Tothji, B.Jeyadevan, K.Shinoda, T.Kudo, O.Terasaki, Z.Liu, R.V.Belosludov, V.Sundararsjan, Y.Kawazoe. *Nat. Mater.*, **3**, 99 (2004)
- G.Chen, K.Tang, Y.Qian. *Int. J. Nanotechnol.*, **1**, 366 (2004)
- T.Baruah, M.K.Pederson, R.R.Zope, M.R.Beltrain. *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 476 (2004)
- Г.С.Захарова, А.Н.Еняшин, В.В.Ивановская, В.Л.Волков, А.Л.Ивановский. *Инж. физика*, (5), 19 (2003)
- А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Журн. физ. химии*, **79**, 1085 (2005)
- A.A.Demkov, W.Windl, O.F.Sankey. *Phys. Rev. B*, **53**, 11288 (1996)
- M.Matsubara, C.Mossobrio. *J. Chem. Phys.*, **122**, 084304 (2005)
- B.X.Li, P.L.Cao. *Phys. Rev. B*, **62**, 15788 (2000)
- V.Kumar, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 045503 (2001)
- R.O.Jones. *J. Chem. Phys.*, **110**, 5189 (1999)
- H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring, S.Roth. *Electronic Properties of the Fullerenes. Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 1993
- В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
- Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene — Based Materials*. (Ed. J.Shinar). Marcel Dekker, New York, 1999
- Fullerenes and Related Structures*. (Ed. A.Hirsch). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1999
- O.Gunnarson. *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 575 (1997)
- B.Sundqvist. *Adv. Phys.*, **48**, 1 (1999)
- Т.Л.Макарова. *Физ. техн. полупроводников*, **35**, 257 (2001)
- Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*. (Eds P.C.Eklund, A.M.Rao). Springer-Verlag, Berlin, 2000
- Л.Н.Сидоров, М.А.Юровская, А.Я.Борщевский, И.В.Трушков, И.Н.Иоффе. *Фуллерены*. Экзамен, Москва, 2005
- M.Prato. *Top. Curr. Chem.*, **199**, 173 (1999)
- V.N.Popov. *Mater. Sci. Eng., R*, **43**, 61 (2004)
- X.Lu, Z.Chen. *Chem. Rev.*, **105**, 3643 (2005)
- The Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. (Eds M.S.Dresselhaus, M.Dresselhaus, P.Eklund). Academic Press, San Diego, 1996
- The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. (Eds K.Tanaka, T.Yamabe, K.Fuku). Elsevier, Oxford, 1999
- А.Л.Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999
- P.J.F.Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty first Century*. University Press, Cambridge, 1999
- А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)

53. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
54. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
55. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
56. O.A.Shenderova, V.V.Zhirnov, D.W.Brenner. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **27**, 227 (2002)
57. H.Rafli-Tabar. *Phys. Rep.*, **390**, 235 (2004)
58. T.Belin, F.Epron. *Mater. Sci. Eng.*, **B119**, 105 (2005)
59. A.P.Ramirez. *Bell Labs Techn. J.*, **10**, 171 (2005)
60. S.Ciraci, S.Dag, T.Yildirim, O.Gulseren.R.T.Senger. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R901 (2004)
61. T.Durkop, B.M.Kim, M.S.Fuhrer. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R553 (2004)
62. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **174**, 1191 (2004)
63. C.N.R.Rao, A.Govindaraj, G.Gundiah, S.R.C.Vivekchand. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4665 (2004)
64. M.Burghard. *Surf. Sci. Rep.*, **58**, 1 (2005)
65. A.C.Dupuis. *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 929 (2005)
66. D.Tasis, N.Tagmatarchis, A.Bianco, M.Prato. *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006)
67. K.Lau, C.Gu, D.Hui. *Composites, B*, **37**, 425 (2006)
68. *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). Taylor and Francis Group; Boca Raton, London; New York, 2006
69. E.H.L.Falcao, F.Wudl. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 524 (2007)
70. П.Н.Дьячков. *Углеродные наноматериалы*. Бином, Москва, 2006
71. M.Paradise, T.Goswami. *Mater. Design*, **28**, 1477 (2007)
72. R.F.Gibson, E.O.Ayorinde, Y.F.Wen. *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1 (2007)
73. Y.Matsuo, E.Nakamura. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **65**, 44 (2007)
74. B.Mahar, C.Laslau, R.Yip, Y.Sun. *IEEE Sensors J.*, **7**, 266 (2007)
75. C.H.See, A.T.Harris. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 997 (2007)
76. G.Yushin, A.Nikitin, Y.Gogotsi. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Yu.Gogotsi). Taylor and Francis; Boca Ration, London; New York, 2006. P. 239
77. V.V.Pokropivny, R.Lohmus, I.Hussainova, A.Pokropivny, S.Vlassov. *Introduction to Nanomaterials and Nanotechnology*. Tartu University, Tartu, 2007
78. H.Gleiter. *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000)
79. В.В.Скороход, А.В.Пагуля, И.В.Уварова. *Наноструктурные материалы*. Академперіодіка, Киев, 2001
80. V.V.Pokropivny, V.V.Skorokhod. *Mater. Sci. Eng., C*, **27**, 990 (2007)
81. В.В.Покропивный, В.В.Скороход. *Наноструктурное материаловедение*, (1), 58 (2008)
82. B.Wen, J.J.Zhao, T.J.Li. *Int. Mater. Rev.*, **52**, 131 (2007)
83. R.Kitauro, H.Shinohara. *Chem. — Asian J.*, **1**, 646 (2006)
84. Е.А.Беленков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2008
85. J.Robertson. *Mater. Sci. Eng., R*, **37**, 129 (2002)
86. Y.Chen, J.F.Gerald, L.T.Chadderton, L.Chaffron. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2782 (1999)
87. А.В.Курдюмов, В.Ф.Бритун, Н.И.Боримчук, В.В.Ярош. *Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии*. (Под ред. О.О.Куприяновой). Изд-во НАН Украины, Киев, 2005
88. М.А.Тамор, К.С.Насс. *J. Mater. Res.*, **5**, 2273 (1999)
89. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.Г.Ляпин и др. *Успехи физ. наук*, **167**, 1019 (1997)
90. L.N.Kostadinov, D.D.Dobuv. *Phys. Status Solidi A*, **109**, K85 (1998)
91. В.И.Трефилов, Д.В.Щур, Б.П.Тарасов, Ю.М.Шульга, А.В.Черногоренко, В.К.Пищук, С.Ю.Загинайченко. *Фуллерены — основа материалов будущего*. Адеф, Киев, 2001
92. R.S.Ruoff, A.L.Ruoff. *Nature (London)*, **350**, 663 (1991)
93. N.R.Serebryanaya, V.D.Blank, V.A.Ivdenko, L.A.Chernozatonskii. *Solid State Commun.*, **118**, 183 (2001)
94. M.Popov, M.Kyotani, R.J.Nemanich, Y.Koga. *Phys. Rev. B*, **65**, 033408 (2002)
95. S.G.Buga, V.D.Blank, N.R.Dubitsky, N.R.Serebryanaya, A.Fransson, T.Wagberg, B.Sundqvist. *High Press. Res.*, **23**, 259 (2003)
96. S.G.Buga, V.D.Blank, N.R.Serebryanaya. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 896 (2005)
97. V.D.Blank, S.G.Buga, G.A.Dubitskya. N.R.Serebryanaya, V.M.Prokhorov, B.N.Mavrin, V.N.Denisov, L.A.Chernozatonskii, S.Berezina. *Z. Naturforsch., B*, **61**, 1547 (2006)
98. В.В.Покропивный, Л.И.Овсянникова, С.В.Ковригин. *Физика тв. тела*, **49**, 2224 (2007)
99. В.В.Покропивный, В.Л.Бекенев. *Физика и техника полупроводников*, **40**, 656 (2006)
100. M.D.Blyander, L.Kleinman. *Phys. Rev. B*, **47**, 10967 (1993)
101. H.Prinzbach, A.Weller, P.Landenberger, F.Wahl, J.Worth, L.T.Scot, M.Gelmont, D.Olevano, B.V.Issendorff. *Nature (London)*, **407**, 60 (2000)
102. M.Saito, Y.Miyamoto. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 035503 (2001)
103. S.Okada, Y.Miyamoto, M.Saito. *Phys. Rev. B*, **64**, 245405 (2001)
104. G.B.Adams, O.F.Sankey, J.B.Page, M.O'Keefe. *Chem. Phys.*, **176**, 61 (1993)
105. A.Devos, M.Lannoo. *Phys. Rev. B*, **58**, 8236 (1998)
106. Y.Miyamoto, M.Saito. *Phys. Rev. B*, **63**, 161401 (2001)
107. Z.Chen, T.Heine, H.Jiao, A.Hirsch, W.Thiel, P.Schleyer. *Chem. — Eur. J.*, **10**, 963 (2004)
108. A.W.Phelps. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **162**, 213 (1990)
109. F.P.Bundy, J.S.Kasper. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3437 (1967)
110. В.В.Федосеев, Б.В.Дерягин, В.П.Варнин, С.П.Внуков, И.Г.Теремецкая, Н.Д.Полянская. *Докл. АН СССР*, **228**, 371 (1976)
111. В.В.Слодкевич. *Докл. АН СССР*, **253**, 697 (1980)
112. А.С.Смоляр, Ю.И.Созин, В.А.Бархоленко, С.Н.Малоштан, В.А.Куц, В.Г.Гурин, А.П.Архипов, А.Ю.Герасимов, Н.А.Развадовский, А.Н.Титенко. *Сверхтв. матер.*, **2**, 79 (2002)
113. В.В.Покропивный, А.В.Покропивный. *Физика тв. тела*, **46**, 380 (2004)
114. R.B.Aust, H.G.Drickamer. *Science*, **140**, 817 (1963)
115. R.O.Jones, G.Seifert. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 443 (1997)
116. Л.А.Опенев, В.Ф.Елешин. *Письма в ЖЭТФ*, **80**, 572 (1998)
117. D.M.Sheichenko, A.V.Pokropivny, V.V.Pokropivny. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, **3**, 550 (2000)
118. И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, Е.Г.Гальперн, Л.А.Чернозатонский. *Журн. структ. химии*, **36**, 976 (1993)
119. В.Л.Бекенев, В.В.Покропивный. *Физика тв. тела*, **48**, 1324 (2005)
120. V.V.Pokropivny, V.L.Bekenev. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **13**, 1 (2005)
121. D.Shamiryan, T.Abell, F.Iacopi, K.Maex. *Mater. Today*, 34 (2004)
122. T.Guo, M.D.Diener, Y.Chai, M.J.Alford, R.E.Haufler, S.M.McClure, T.Ohno, J.H.Weaver, G.E.Scuseria, R.E.Smalley. *Science*, **257**, 1661 (1992)
123. H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 353 (1993)
124. Z.Chen, H.Jiao, M.Buehl. *Theor. Chem. Acc.*, **106**, 352 (2001)
125. Yu.N.Makurin, A.A.Sofronov, A.I.Gusev, A.L.Ivanovskii. *Chem. Phys.*, **270**, 293 (2001)
126. J.Kim, G.Galli, J.W.Wilkins, A.Canning. *J. Chem. Phys.*, **108**, 2631 (1998)
127. А.Н.Еняшин, В.В.Ивановская, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **46**, 1522 (2004)
128. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **86**, 609 (2007)
129. A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Phys. Rev. B*, **77**, 113402 (2008)

130. G.Seifert, A.N.Enyashin, Th.Heine. *Phys. Rev. B*, **72**, 012102 (2005)
131. A.N.Enyashin, S.Gemming, Th.Heine, G.Seifert, L.Zhechkov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3320 (2006)
132. X.Blase. *Phys. Rev. B*, **67**, 035211 (2000)
133. M.Menon, E.Richter, L.Chernozatonskii. *Phys. Rev. B*, **62**, 15420 (2000)
134. M.C.Abramo, C.Caccamo. *J. Chem. Phys.*, **128**, 074503 (2008)
135. L.M.Zeger, Yu.M.Juan, E.Kaxiras, A.Antonelli. <http://www.arXiv:cond-mat/950205>
136. C.A.Perotton, J.A.Jornada. *Phys. Rev. B*, **65**, 224208 (2002)
137. R.Phillips, D.A.Drabor, T.Lenosky, G.B.Adams, J.F.Sankey. *Phys. Rev. B*, **46**, 1941 (1992)
138. A.L.Mackay, H.Terrones. *Nature (London)*, **352**, 762 (1991)
139. D.Vanderbilt, J.Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 511 (1992)
140. T.Lenosky, X.Gonze, M.Teller, V.Elser. *Nature (London)*, **355**, 333 (1992)
141. B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B*, **4**, 1933 (1992)
142. L.A.Chernozatonskii. *Phys. Lett. A*, **170**, 37 (1992)
143. R.Martel et al. *Nature (London)*, **398**, 299 (1999)
144. S.Ihara, S.Itoh, J.Kitakami. *Phys. Rev. B*, **47**, 12908 (1993)
145. J.K.Johnson, B.N.Davidson, M.R.Pederson, J.Q.Broughton. *Phys. Rev. B*, **50**, 17575 (1994)
146. V.Meunier, Ph.Lambin, A.A.Lucas. *Phys. Rev. B*, **57**, 14886 (1998)
147. L.Yang, J.Chen, J.Dong. *Phys. Status Solidi, B*, **241**, 1269 (2004)
148. C.C.Tsai, F.L.Shyu, C.W.Chui, C.P.Chang, R.B.Chen, M.F.Lin. *Phys. Rev. B*, **70**, 075411 (2004)
149. R.Tamura, M.Ikuta, T.Hirahara, M.Tsukada. *Phys. Rev. B*, **71**, 045418 (2005)
150. F.L.Shyu, C.C.Tsai, C.H.Lee, M.F.Lin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 8313 (2006)
151. M.T.Lusk, N.Hamm. *Phys. Rev. B*, **76**, 125422 (2007)
152. R.B.King. *Mol. Phys.*, **102**, 1241 (2004)
153. R.B.King. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15096 (1996)
154. L.Song, L.Ci, L.Sun, C.Jin, L.Liu, W.Ma, D.Liu, X.Zhao, S.Luo, Z.Zhang, Y.Xiang, J.Zhou, W.Zhou, Y.Ding, Z.Wang, S.Xie. *Adv. Mater.*, **18**, 1817 (2006)
155. M.Monthieux, B.W.Smith, B.Burteaux, A.Claye, J.E.Fischer, D.E.Luzzi. *Carbon*, **39**, 1251 (2001)
156. J.Liu, A.G.Rinzler, H.Dai, J.H.Hafner, R.K.Bradley, P.J.Boul, A.Lu, T.Iverson, K.Shelimov, C.B.Huffman, F.Rodriguez-Macias, Y.S.Shon, T.R.Lee, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **280**, 1254 (1998)
157. M.Endo, H.Muramatsu, T.Hayashi, Y.A.Kim, M.Terrones, M.S.Dresselhaus. *Nature (London)*, **433**, 476 (2005)
158. Y.A.Kim, O.N.Torrens, J.M.Kikkawa, E.Abou-Hamad, C.Goze-Bac, D.E.Luzzi. *Chem. Mater.*, **19**, 2982 (2007)
159. R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, W.A.de Heer. *Science*, **297**, 787 (2002)
160. Z.F.Ren, Z.P.Huang, J.W.Xu, J.H.Wang, P.Bush, M.P.Siegal, P.N.Provencio. *Science*, **282**, 1105 (1998)
161. C.H.Sun, F.Li, C.G.Liu, G.Q.Lu, H.M.Cheng, C.H.Sun, G.Q.Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 203106 (2005)
162. Г.С.Захарова, В.В.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2005
163. B.I.Yacobson, C.J.Brabec, J.Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2511 (1996)
164. M.J.López, A.Rubio, J.A.Alonso, L.-C.Qin, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3056 (2001)
165. J.Tang, L.C.Qin, T.Sasaki, M.Yudasaka, A.Matsushita, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1667 (2000)
166. T.Vodenitcharova, K.Mylvaganam, L.C.Zhang. *J. Mater. Sci.*, **42**, 4935 (2007)
167. M.H.F.Sluis, V.Kumar, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **65**, 161402 (2002)
168. S.Rols, I.N.Goncharenko, R.Almairac, J.L.Sauvajol, I.Mirebeau. *Phys. Rev. B*, **64**, 153401 (2001)
169. E.Saether. *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1551 (2003)
170. E.Saether, S.J.V.Frankland, R.B.Pipes. *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1543 (2003)
171. J.Z.Liu, Q.S.Zheng, L.F.Wang, Q.Jiang. *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, 123 (2005)
172. B.I.Yacobson, L.S.Couchman. *J. Nanopart. Res.*, **8**, 105 (2006)
173. T.W.Cheng, W.K.Hsu. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123102 (2007)
174. S.J.Jeong, K.A.Park, S.H.Jeong, H.J.Jeong, K.H.An, C.W.Nah, D.Pribat, S.H.Lee, Y.H.Lee. *Nano Lett.*, **7**, 2179 (2007)
175. J.Zang, O.Aldas-Palacios, F.Liu. *Commun. Comput. Phys.*, **2**, 451 (2007)
176. B.Chen, M.Gao, J.M.Zuo, S.Qu, B.Liu, Y.Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3570 (2003)
177. C.H.Sun, F.Li, H.M.Cheng, G.Q.Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 193101 (2005)
178. L.A.Girifalco, M.Hodak, R.S.Lee. *Phys. Rev. B*, **62**, 13104 (2000)
179. S.Reich, C.Thomsen, P.Ordejon. *Phys. Rev. B*, **65**, 155411 (2002)
180. Z.Liu, L.C.Qin. *Carbon*, **43**, 2146 (2005)
181. S.J.Wu, Y.H.Ho, C.P.Chang, M.F.Lin. *Physica E*, **32**, 581 (2006)
182. M.Ferrier, F.Ladieu, M.Ocio, B.Sacepe, T.Vaugien, V.Pichot, P.Launois, H.Bouchiat. *Phys. Rev. B*, **73**, 094520 (2006)
183. E.Perfetto, J.Gonzalez. *Phys. Rev. B*, **74**, 201403 (2006)
184. M.J.López, A.Rubio, J.A.Alonso. *IEEE Transact. Nanotechnol.*, **3**, 230 (2004)
185. M.C.Gordillo, J.Marti. *Phys. Rev. B*, **67**, 205425 (2003)
186. M.C.Gordillo. *Phys. Rev. B*, **76**, 115402 (2007)
187. J.Gou, Z.Liang, C.Zhang, B.Wang. *Composites B*, **36**, 524 (2005)
188. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **87**, 373 (2008)
189. W.B.Choi, E.Bae, D.Kang, S.Chae, B.Cheong, I.Ko, E.Lee, W.Park. *Nanotechnology*, **15**, S512 (2004)
190. L.A.Chernozatonskii. *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 257 (1998)
191. T.Yildirim, O.Gülseren, C.Kilic, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **62**, 12648 (2000)
192. H.S.Domingos. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 9083 (2004)
193. S.Dag, R.T.Senger, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **70**, 205407 (2004)
194. S.G.Louie. *Top. Appl. Phys.*, **80**, 113 (2001)
195. G.B.Adams, O.F.Sankey, J.B.Page, M.O'Keeffe, D.A.Drabbold. *Science*, **256**, 1792 (1992)
196. Z.H.Xia, P.R.Guduru, W.A.Curtin. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 245501 (2007)
197. T.Tanabe. *Phys. Scr.*, **64**, 7 (1996)
198. J.Seldin, C.W.Nezbeda. *J. Appl. Phys.*, **41**, 3389 (1970)
199. S.F.Braga, D.S.Galvao. *J. Comput. Chem.*, **28**, 1724 (2007)
200. S.F.Braga, D.S.Galvao. *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 394 (2006)
201. L.Chernozatonskii, E.Richter, M.Menon. *Phys. Rev. B*, **65**, 241404 (2002)
202. Е.Г.Гальперн, А.Р.Сабилов, И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский, А.Л.Чистяков. *Письма в ЖЭТФ*, **73**, 556 (2001)
203. A.Kuc, G.Seifert. *Phys. Rev. B*, **74**, 214104 (2006)
204. J.Klett, R.Hardy, E.Romine, C.Walls, T.Burchell. *Carbon*, **38**, 953 (2000)
205. J.Klett, A.D.McMillan, N.C.Gallego, C.Walls. *J. Mater. Sci.*, **39**, 3659 (2004)
206. A.V.Rode, E.G.Gamaly, A.G.Christy, J.G.FitzGerald, S.T.Hyde, R.G.Elliman, B.Luther-Davies, A.I.Veinger, J.Androulakis, J.Giapintzakis. *Phys. Rev. B*, **70**, 054407 (2004)
207. A.T.Balaban, D.J.Klein, C.A.Folden. *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 266 (1994)
208. H.R.Karfunkel, T.Dressler. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2285 (1992)
209. K.Umemoto, S.Saito, S.Berber, D.Tomanek. *Phys. Rev. B*, **64**, 193409 (2001)
210. N.Park, J.Ihm. *Phys. Rev. B*, **62**, 7614 (2000)
211. J.A.Van Vechten, D.A.Keszler. *Phys. Rev. B*, **36**, 4570 (1987)
212. G.E.Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 543 (1992)

213. L.A.Chernozatonskii. *Phys. Lett. A*, **172**, 173 (1992)
214. D.Zhou, S.Seraphin. *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 286 (1995)
215. J.M.Romo-Herrera, M.Terrones, H.Terrones, S.Dag, V.Meunier. *Nano Lett.*, **7**, 570 (2007)
216. V.R.Coluci, D.S.Galvao, A.Jorio. *Nanotechnology*, **17**, 617 (2006)
217. V.R.Coluci, N.M.Pugno, S.ODantas, D.S.Galvao, A.Jorio. *Nanotechnology*, **18**, 335702 (2007)
218. M.Wang, X.Qiu, X.Zhang, Y.Yin. *Nanotechnology*, **18**, 295708 (2007)
219. Ю.П.Кудрявцев, Н.А.Быстрова. *Изв. АН. Сер. хим.*, (11), 2805 (1996)
220. В.Г.Бабаев, М.Б.Гусева, А.З.Жук. *Докл. АН*, **343**, 176 (1995)
221. В.И.Касаточкин, А.М.Сладков, Ю.П.Кудрявцев, Н.М.Попов, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **177**, 358 (1967)
222. A.El Goresy, G.Donney. *Science*, **161**, 363 (1968)
223. В.В.Коршак, Ю.П.Кудрявцев, А.М.Сладков. *Вестн. АН СССР*, (1), 70 (1978)
224. J.B.Donner, E.Fousson, M.Samirant, T.K.Wang, M.Pontier-Johnson, A.Eckhardt. *C. R. Acad. Sci. Ser. Chem.*, **3**, 359 (2000)
225. A.El Goresy, L.S.Dubrovinsky, P.Giller. *Lunar Planetary Sci.*, **34**, 1016 (2003)
226. C.Piskoti, J.Yargert, A.Zettl. *Nature (London)*, **393**, 771 (1998)
227. J.Tersoff, R.S.Ruoff. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 676 (1994)
228. Е.Г.Гальперн, А.Р.Сабиров, И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, Л.А.Чернозатонский. *Физика тв. тела*, **44**, 599 (2002)
229. В.В.Даниленко. *Синтез и спекание алмаза взрывом*. Энергоатомиздат, Москва, 2003
230. В.Ю.Долматов. *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения*. Изд-во СПб ГПУ, Санкт-Петербург, 2003
231. В.В.Даниленко. *Физика тв. тела*, **46**, 693 (2004)
232. Т.Г.Шумилова. В кн. *Наноминералогия. Ультра- и микро- дисперсное состояние минерального вещества*. (Под ред. Н.П.Юшкина, А.М.Асхабова, В.И.Ракина). Наука, Санкт-Петербург, 2005. С. 80
233. R.S.Lewis, M.Tang, J.G.Wackler, E.Anders, E.Steel. *Nature (London)*, **326**, 160 (1987)
234. Z.R.Dai, J.P.Bradley, D.J.Joswiak, D.E.Brownlee, H.G.M.Hill, M.J.Genge. *Nature (London)*, **418**, 157 (2002)
235. O.A.Shenderova, C.W.Padgett, Z.Hu, D.W.Brenner. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, 2456 (2005)
236. A.S.Barnard. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **6**, 94 (2004)
237. A.S.Barnard. *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. NATO Sci. Ser. (Ed. D.Gruen). Springer-Verlag, Amsterdam, 2005
238. G.C.McIntosh, M.Yoon, S.Berber, D.Tománek. *Phys. Rev. B*, **70**, 045401 (2004)
239. A.S.Barnard, M.Sternberg. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19307 (2006)
240. F.H.Ree, N.W.Winter, J.N.Glosli, J.A.Viecelli. *Physica, B + C*, **265**, 223 (1999)
241. J.A.Viecelli, F.H.Ree. *J. Appl. Phys.*, **88**, 683 (2000)
242. J.A.Viecelli, S.Bastea, J.N.Glosli, R.F.Ree. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2730 (2001)
243. A.S.Barnard. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 285 (2006)
244. Q.Jiang, Z.P.Chen. *Carbon*, **44**, 79 (2006)
245. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook. *J. Chem. Phys.*, **118**, 5094 (2003)
246. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook. *Phys. Rev. B*, **68**, 073406 (2003)
247. R.Astala, M.Kaukonen, R.M.Nieminen. *Phys. Rev. B*, **65**, 245423 (2002)
248. Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **66**, 353 (1997)
249. Ю.С.Нечаев, О.К.Алексеева. *Успехи химии*, **73**, 1308 (2004)
250. G.Seifert. *Solid State Ionics*, **168**, 265 (2004)
251. O.Gulseren, T.Yildirim, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **66**, R121401 (2002)
252. O.Gulseren, T.Yildirim, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **68**, 115419 (2003)
253. S.P.Russo, A.S.Barnard, I.K.Snook. *Surf. Rev. Lett.*, **10**, 233 (2003)
254. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook. *Int. J. Mod. Phys., B*, **17**, 3865 (2003)
255. V.L.Kuznetsov, A.L.Chuvilin, Y.V.Butenko, I.Y.Mal'kov, V.M.Titov. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 72 (1994)
256. V.L.Kuznetsov, I.L.Zilberberg, Y.V.Butenko, A.L.Chuvilin, B.Seagall. *J. Appl. Phys.*, **86**, 863 (1999)
257. S.Tomita, T.Sakurai, H.Ohta, M.Fujii, S.Hayashi. *J. Chem. Phys.*, **114**, 7477 (2001)
258. F.Banhart, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **382**, 433 (1996)
259. F.Banhart. *J. Appl. Phys.*, **81**, 3440 (1997)
260. M.Zaiser, F.Banhart. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3680 (1997)
261. Ph.Redlich, F.Banhart, Y.Lyutovich, P.M.Ajayan. *Carbon*, **36**, 561 (1998)
262. M.Zaiser, Y.Lyutovich, F.Banhart. *Phys. Rev. B*, **62**, 3058 (2000)
263. N.W.Winter, F.H.Ree. *J. Comput. Mater. Des.*, **5**, 279 (1998)
264. R.F.Ree, N.W.Winter, J.N.Glosli, A.J.Viecelli. *Physica, B*, **265**, 223 (1999)
265. F.Fugaciu, H.Hermann, G.Seifert. *Phys. Rev. B*, **60**, 10711 (1999)
266. H.Hermann, F.Fugaciu, G.Seifert. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 63 (2001)
267. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook. *Philos. Mag. Lett.*, **83**, 39 (2003)
268. R.Astala, M.Kaukonen, G.Jungnickel, Th.Frauenheim, R.M.Nieminen. *Phys. Rev. B*, **63**, 081402 (2001)
269. N.M.Hwang, J.H.Hahn, D.Y.Yoon. *J. Cryst. Growth*, **162**, 55 (1996)
270. Q.Jiang, J.C.Li, G.Wilde. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 5623 (2000)
271. A.S.Barnard, M.Sternberg. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17107 (2005)
272. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 1395 (2005)
273. A.S.Barnard, M.Sternberg. *Nanotechnology*, **18**, 025702 (2007)
274. D.A.Areshkin, O.A.Shenderova, S.P.Sadiga, D.W.Brenner. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 1826 (2004)
275. L.Zeger, E.Kaxiras. *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 2920 (1993)
276. V.Ya.Shevchenko, A.E.Madison. *Glass Phys. Chem.*, **32**, 118 (2006)
277. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **49**, 378 (2007)
278. S.Dimovski, Y.Gogotsi. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Yu.Gogotsi). Taylor and Francis; Boca Raton, London; New York, 2006
279. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook. *Nano Lett.*, **3**, 1323 (2003)
280. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook. *Surf. Sci.*, **538**, 204 (2003)
281. В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Теор. эксперим. химия*, **42**, 199 (2006)
282. В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Неорг. матер.*, **43**, 410 (2007)
283. O.Shenderova, D.Brenner, R.S.Ruoff. *Nano Lett.*, **3**, 805 (2003)
284. S.Erkoc. *Int. J. Mod. Phys., C*, **11**, 1247 (2003)
285. O.B.Malcioglu, S.Erkoc. *Int. J. Mod. Phys., C*, **14**, 441 (2003)
286. В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Рос. нанотехнол.*, **2**, 12 (2007)
287. Y.K.Chih, C.H.Chen, J.Hwang, A.P.Lee, C.S.Kou. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 1614 (2004)
288. O.A.Shenderova, D.Areshkin, D.W.Brenner. *Mol. Simul.*, **29**, 259 (2003)
289. M.L.Terranova, S.Orlanducci, A.Fiori, E.Tamburri, V.Sessa, M.Rossi, A.S.Barnard. *Chem. Mater.*, **17**, 3214 (2005)
290. T.Suzuki, M.Yagi, K.Shibuki, M.Hasemi. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 540 (1994)
291. L.T.Sun, J.L.Gong, Z.Y.Zhu. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2901 (2004)
292. P.Ruffieux, O.Groening, M.Bielmann. *Phys. Rev. B*, **66**, 245416 (2002)

293. A.S.Barnard, M.L.Terranova, M.Rossi. *Chem. Mater.*, **17**, 527 (2005)
294. A.T.Balaban, C.C.Rentia, E.Ciupitu. *Rev. Roum. Chim.*, **13**, 231 (1968)
295. A.F.Wells. *Three-Dimensional Nets and Polyherda*. Wiley, New York, 1977
296. V.H.Crespi, L.X.Benedict, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **53**, R13303 (1996)
297. M.Terrones, H.Terrones. *Fullerene Sci. Technol.*, **4**, 517 (1996)
298. A.J.Stone, D.J.Wales. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986)
299. M.Deza, P.W.Fowler, M.Shtogrin, K.Vietze. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **40**, 1325 (2000)
300. Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Вища школа, Львов, 1983
301. H.Terrones, M.Terrones, E.Hernandez, N.Grobert, J.C.Charlier, P.M.Ajayan. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1716 (2000)
302. R.H.Baughman, H.Eckhard, M.Kertesz. *J. Chem. Phys.*, **87**, 6687 (1987)
303. N.Narita, S.Nagai, S.Suzuki, K.Nakao. *Phys. Rev. B*, **58**, 11009 (1998)
304. N.Narita, S.Nagai, S.Suzuki, K.Nakao. *Phys. Rev. B*, **62**, 11146 (2000)
305. M.M.Haley, S.C.Brand, J.Pak. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 836 (1997)
306. Y.Hou, S.Feng. *Solid State Commun.*, **122**, 307 (2002)
307. S.Hino, Y.Okada, K.Iwasaki, M.Kijima, H.Shirakawa. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 59 (2002)
308. V.Moliner, J.Andres, A.Arnau, E.Silla, I.Tunon. *Chem. Phys.*, **206**, 57 (1996)
309. G.Schermann, T.Grosser, F.Hampel, A.Hirsch. *Chem. – Eur. J.*, **3**, 1105 (1997)
310. F.Cataldo. *Polymer Int.*, **48**, 15 (1999)
311. G.Frenking, N.Frohlich. *Chem. Rev.*, **100**, 717 (2000)
312. T.Gibtnier, F.Hampel, J.P.Gisselbrecht, A.Hirsch. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 408 (2002)
313. A.Scemama, P.Chaquin, M.C.Gazeau, Y.Benilan. *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 520 (2002)
314. M.Ohkita, M.Kawano, T.Suzuki, T.Tsuji. *Chem. Commun.*, 3054 (2002)
315. A.J.Matzger, M.Shim, K.Vollhardt. *Chem. Commun.*, 1871 (1999)
316. N.Tyutyulkov, F.Dietz, K.Mullen, M.Baumgarten. *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 111 (1997)
317. M.Ouyang, J.L.Huang, C.M.Lieber. *Science*, **291**, 97 (2001)
318. H.Kim, J.Lee, S.J.Kahng, Y.W.Son, S.B.Lee, C.K.Lee, J.Ihm, Y.Kuk. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 216107 (2003)
319. А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **50**, 1514 (2005)
320. P.Lambin, L.P.Biro. *New J. Phys.*, **5**, 141, 1 (2003)
321. P.M.Ajayan, V.Ravikumar, J.C.Charlier. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1437 (1998)
322. M.B.Nardelli, B.Yakobson, J.Bernholc. *Phys. Rev. B*, **57**, R4277 (1998)
323. L.P.Biro, G.I.Mark, A.A.Koos, J.B.Nagy, P.Lambin. *Phys. Rev. B*, **66**, 165405 (2002)
324. P.Lambin, G.I.Mark, L.P.Biro. *Phys. Rev. B*, **67**, 205413 (2003)
325. I.Laszlo, A.Rassat. *Int. J. Quantum Chem.*, **84**, 136 (2001)
326. V.R.Coluci, S.F.Braga, S.B.Legoas, D.S.Galvao, R.H.Baughman. *Phys. Rev. B*, **68**, 035430 (2003)
327. V.R.Coluci, S.F.Braga, S.B.Legoas, D.S.Galvao, R.H.Baughman. *Nanotechnology*, **15**, S142 (2004)
328. Е.А.Беленков. *Изв. Челябинского Науч. Центра*, (1), 25 (2001)
329. Е.А.Беленков. *Изв. Челябинского Науч. Центра*, (1), 12 (2001)
330. A.N.Enyashin, A.A.Sofronov, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **684**, 29 (2004)
331. J.E.Kehoe, J.H.Kiley, J.J.English. *Org. Lett.*, **2**, 969 (2000)
332. M.Sonoda, A.Inaba, K.Itahashi, Y.Tobe. *Org. Lett.*, **3**, 2419 (2001)
333. J.E.Anthony, S.I.Khan, Y.Rubin. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3499 (1997)
334. M.Srinivasan, S.Sankararaman, I.Dix, P.G.Jones. *Org. Lett.*, **2**, 3849 (2000)
335. M.L.Bell, R.C.Chiechi, C.A.Johnson, D.B.Kimball, A.J.Matzger, W.B.Wan, T.J.R.Weakley, M.M.Haley. *Tetrahedron*, **57**, 3507 (2001)
336. M.E.Gallagher, J.E.Anthony. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7533 (2001)
337. W.Brad Wan, M.M.Haley. *J. Org. Chem.*, **66**, 3893 (2001)
338. D.Rana, G.Gangopadhyay. *Chem. Phys. Lett.*, **334**, 314 (2001)
339. Y.Tobe, N.Nakagawa, J.Kishi, M.Sonoda, K.Naemura, T.Wakabayashi, T.Shida, Y.Achiba. *Tetrahedron*, **57**, 3629 (2001)
340. J.Fayos. *J. Solid State Chem.*, **146**, 278 (1999)
341. B.M.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Nature (London)*, **396**, 323 (1998)
342. А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **48**, 945 (2003)
343. D.A.Britz, A.N.Khlobystov. *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 637 (2006)
344. I.V.Krive, R.I.Shekhter, M.Jonson. *Low Temp. Phys.*, **32**, 887 (2006)
345. R.Kitaura, H.Shinohara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 881 (2007)
346. A.N.Khlobystov, D.A.Britz, A.Ardavan, G.Briggs. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 245507 (2003)
347. A.Oshiyama, S.Okada, S.Saito. *Physica B: Condens. Matter*, **323**, 21 (2002)
348. D.E.Luzzi, B.W.Smith. *Carbon*, **38**, 1751 (2000)
349. B.W.Smith, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 169 (2000)
350. S.Iijima. *Physica B: Condens. Matter*, **323**, 1 (2002)
351. T.Pichler, X.Liu, M.Knupfer, J.Fink. *New J. Phys.*, **5**, 156 (2003)
352. H.Hirahara, K.Suenaga, S.Bandow, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 224 (2000)
353. H.Kataura, Y.Maniwa, T.Kodama, K.Kikuchi, K.Hirahara, K.Suenaga, S.Iijima, S.Suzuki, Y.Achiba, W.Kratschmer. *Synth. Met.*, **121**, 1195 (2001)
354. M.Yudasaka, K.Ajima, K.Suenaga, T.Ichihashi, A.Hashimoto, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 42 (2003)
355. S.Bandow, M.Takizawa, K.Hirahara, M.Yudasaka, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 48 (2001)
356. T.Pichler, H.Kuzmany, H.Kataura, Y.Achiba. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 7401 (2001)
357. K.Hirahara, S.Bandow, K.Suenaga, Y.Kato, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Phys. Rev. B*, **64**, 115420 (2001)
358. H.Kataura, Y.Maniwa, M.Abe, A.Fujiwara, T.Kodama, K.Kikuchi, H.Imahori, Y.Misaki, S.Suzuki, Y.Achiba. *Appl. Phys. A*, **74**, 349 (2002)
359. S.Bandow, M.Takizawa, H.Kato, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 23 (2001)
360. A.H.R.Palser. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4459 (1999)
361. A.A.Farajian, M.Mikami. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 8049 (2001)
362. S.Okada, S.Saito, A.Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3835 (2001)
363. S.Berber, Y.-K.Kwon, D.Tomanek. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 5502 (2002)
364. S.Okada, S.Saito, A.Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **64**, 1303 (2001)
365. S.Okada, M.Otani, A.Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **67**, 205411 (2003)
366. S.Okada, M.Otani, A.Oshiyama. *New J. Phys.*, **5**, 122 (2003)
367. M.Otani, S.Okada, A.Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **68**, 125424 (2003)
368. L.A.Girifalco, M.Hodak. *Phys. Rev. B*, **65**, 5404 (2002)
369. G.T.Pickett, M.Gross, H.Okuyama. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3652 (2000)
370. M.Hodak, L.A.Girifalco. *Phys. Rev. B*, **67**, 075419 (2003)
371. W.Mickelson, S.Aloni, W.Han, J.Cummings, A.Zettl. *Science*, **300**, 467 (2003)
372. A.G.Nasibulin, P.V.Pikhitsa, H.Jiang, D.V.Brown, A.V.Krashennnikov, A.S.Anisimov, P.Queipo, A.Moisala, D.Gonzalez, G.Lientschnig, A.Hassanien, S.D.Shandakov, G.Lolli, D.E.Resasco, M.Choi, D.Tomanek, E.I.Kauppinen. *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 156 (2007)

373. N.Dragoe, K.Nakahara, H.Shimotani, L.Xiao, S.Tanibayashi, T.Higuchi, K.Kitazawa. *Fullerene Sci. Technol.*, **8**, 545 (2000)
374. А.Р.Саби́ров, И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ*, **79**, 153 (2004)
375. T.Ren, B.Sun, Z.L.Chen, L.Qu, H.Yuan, X.Gao, S.Wang, R.He, F.Zhao, Y.Zhao, Z.Liu, X.Jing. *J. Chem. Phys. B*, **111**, 6344 (2007)
376. E.David. *J. Mater. Proc. Technol.*, **162–163**, 169 (2005)
377. S.Patchkovskii, J.S.Tse, S.Yurchenko, L.Zhechkov, Th.Heine, G.Seifert. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10439 (2005)
378. C.C.Chen, C.F.Chen, I.H.Lee, C.L.Lin. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1897 (2005)
379. A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Mendeleev Commun.*, **17**, 199 (2007)
380. J.M.Du, Z.M.Liu, Z.H.Li, B.X.Han, Z.Y.Sun, Y.Huang. *Mater. Lett.*, **59**, 456 (2005)
381. Е.А.Беленков, А.Л.Ивановский, С.Н.Ульянов, Ф.К.Шабиев. *Журн. структ. химии*, **46**, 1001 (2005)
382. R.T.Paine, C.K.Narula. *Chem. Rev.*, **90**, 73 (1990)
383. R.Tenne. *Prog. Inorg. Chem.*, **50**, 269 (2001)
384. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002)
385. M.Law, J.Golberger, P.Yang. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **34**, 83 (2004)
386. R.Ma, D.Golberg, Y.Bando, T.Sasaki. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **362**, 2161 (2004)
387. M.Terrones, J.M.Romo-Herrera, E.Cruz-Silva, F.Lopez-Urias, E.Munoz-Sandoval, J.J.Velazquez-Salazar, H.Terrones, Y.Bando, D.Golberg. *Mater. Today*, **10**, 30 (2007)
388. F.L.Deepak, C.P.Vinod, K.Mukhopadhyay, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 345 (2002)
389. T.Oku, I.Narita, A.Nishiwaki. *Mater. Manufact. Proc.*, **19**, 1215 (2004)
390. T.Oku, I.Narita, A.Nishiwaki, N.Koi. *Defect Diffusion Forum*, **226–228**, 113 (2004)
391. D.Golberg, Y.Bando, C.C.Tang, C.Y.Zhi. *Adv. Mater.*, **19**, 2413 (2007)
392. В.В.Покропивный. *Порошковая металлургия*, (9–10), 50 (2001)
393. В.В.Покропивный. *Порошковая металлургия*, (11–12), 51 (2001)
394. В.В.Покропивный. *Порошковая металлургия*, (3–4), 13 (2002)
395. В.В.Покропивный. *Порошковая металлургия*, (5–6), 45 (2002)
396. O.Stephan, Y.Bando, A.Loiseau, F.Williams, N.Shramchenko, T.Tamiya, T.Sato. *Appl. Phys. A*, **67**, 107 (1998)
397. R.R.Zope, B.I.Dunlap. *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 403 (2004)
398. D.Golberg, A.Rode, Y.Bando, T.Mitome, E.Gamaly, B.Luther-Davies. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1269 (2003)
399. R.Ma, Y.Bando, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 61 (2001)
400. T.Oku, I.Narita, A.Nishiwaki. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 443 (2006)
401. D.Golberg, Y.Bando, M.Eremets, K.Takemura, K.Kurashima, K.Tamiya, H.Yusa. *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 191 (1997)
402. В.В.Покропивный, А.В.Покропивный. *Письма в ЖТФ*, **29** (12), 21 (2003)
403. Y.Saito, M.Maida. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1291 (1999)
404. Т.Бартицкая, Г.С.Олейник, А.В.Покропивный, В.В.Покропивный. *Письма в ЖЭТФ*, **69** (2), 163 (1999)
405. H.C.Choi, S.Y.Bae, W.S.Jang, J.Park. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7007 (2005)
406. R.Ma, Y.Bando, T.Sato, L.Bourgeois. *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 1397 (2002)
407. C.Y.Zhi, J.D.Guo, X.D.Bai, E.G.Wang. *J. Appl. Phys.*, **91**, 5325 (2002)
408. A.Nishiwaki, T.Oku. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1183 (2005)
409. A.Nishiwaki, T.Oku. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 435 (2006)
410. T.Oku, K.Hiraga, T.Matsuda, T.Hirai, M.Hirabayashi. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1918 (2003)
411. I.Narita, T.Oku. *Diamond Related Mater.*, **12**, 1146 (2003)
412. P.W.Fowler, D.E.Manolopoulos. *An Atlas of Fullerenes*. Clarendon Press, Oxford, 1995
413. T.Oku, A.Nishiwaki, I.Narita, M.Gonda. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 620 (2003)
414. M.Terauchi, M.Tanaka, H.Matsuda, M.Takeda, K.Kimura. *J. Electron. Microsc.*, **46**, 75 (1997)
415. T.Hirano, T.Oku, K.Suganuma. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 625 (2000)
416. С.С.Бацанов, Г.Е.Блохина, А.А.Дерибас. *Журн. структ. химии*, **6**, 227 (1965)
417. А.В.Курдюмов, А.Н.Пилянкевич. В кн. *Бор. Получение, структура и свойства*. Наука, Москва, 1974. С. 49
418. T.Akashi, H.-R.Pack, A.B.Sawaoka. *J. Mater. Sci.*, **21**, 4060 (1986)
419. A.Sokoowska, A.Olszyna. *Diamond Relat. Mater.*, **1**, 334 (1992)
420. J.B.Wang, X.L.Zhong, C.Y.Zhang, B.Q.Huang, G.W.Yang. *J. Mater. Res.*, **18**, 2774 (2003)
421. A.Olszyna, M.Muftah, A.Sokolowska. *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 386 (1995)
422. A.Olszyna, J.Konwerska-Hrabowska, M.Lisicki. *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 617 (1997)
423. A.Rusek, M.Sokolowski, A.Sokolowska. *J. Mater. Sci.*, **16**, 2021 (1981)
424. В.В.Покропивный, А.С.Смоляр, А.В.Покропивный. *Физика тв. тела*, **49**, 562 (2007)
425. А.В.Покропивный. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1492 (2006)
426. *Физические свойства алмаза. Справочник*. (Под ред. Н.В.Новикова). Наук. думка, Киев, 1987
427. J.Wang, V.K.Kayastha, Y.K.Yap, Z.Fan, J.G.Lu, Z.Pan, I.N.Ivanov, A.A.Puretsky, D.B.Geohegan. *Nano Lett.*, **5**, 2528 (2005)
428. Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, H.Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 929 (1999)
429. H.Chen, Y.Chen, J.Yu, S.Williams. *Chem. Phys. Lett.*, **425**, 315 (2006)
430. C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth. *Nature (London)*, **359**, 710 (1992)
431. J.M.Kim, S.K.Kim, R.Ryoo. *Chem. Commun.*, 259 (1998)
432. N.Li, X.Li, W.Geng, L.Zhao, G.Zhu, R.Wang, S.Qiu. *Mater. Lett.*, **59**, 925 (2005)
433. P.W.Fowler, K.M.Rogers, G.Seifert, M.Terrones, H.Terrones. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 359 (1999)
434. А.Н.Еняшин, В.В.Ивановская, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Докл. АН. Сер. физ. химия*, **395**, 64 (2004)
435. А.Н.Еняшин, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Carbon*, **42**, 2081 (2004)
436. В.В.Ивановская, А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Журн. физ. химии*, **80**, 451 (2006)
437. С.В.Лисенков, Г.А.Виноградов, Т.Ю.Астахова, Н.Г.Лебедев. *Письма в ЖЭТФ*, **81**, 431 (2005)
438. С.В.Лисенков, Г.А.Виноградов, Т.Ю.Астахова, Н.Г.Лебедев. *Физика тв. тела*, **48**, 179 (2006)
439. Г.С.Захарова, В.Л.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **74**, 651 (2005)
440. V.V.Ivanovskaya, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. In *Nanostructures — Novel Architectures*. Nova Sci. Publ., New York, 2005. P. 9
441. В.В.Ивановская, А.Н.Еняшин, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Нанотехника*, **1** (5), 126 (2006)
442. А.Л.Ивановский. *Успехи физ. наук*, **177**, 1083 (2007)
443. А.Л.Ивановский. *Росю нанотехнол.*, **2**, 83 (2007)
444. А.Н.Еняшин, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Теор. эксперим. химия*, **40**, 70 (2004)
445. А.Л.Ивановский. *Альтернативная энергетика и экология*, **7** (15), 28 (2004)
446. H.Zhang, J.D.FitzGerald, L.T.Chadderton, J.Yu, Y.Chen. *Phys. Rev. B*, **74**, 045407 (2006)

447. Y.J.Chen, B.Chi, D.C.Mahon, Y.Chen. *Nanotechnology*, **17**, 2942 (2006)
448. F.K.Huo, Z.Hu, F.Chen, J.J.Fu, Y.Chen, B.H.Liu, J.Ding, Z.L.Dong, T.White. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3611 (2002)
449. Y.J.Chen, H.Z.Zhang, Y.Chen. *Nanotechnology*, **17**, 786 (2006)
450. J.Zhan, X.Hao, S.Wen, M.Jiang. *Physica E*, **25**, 409 (2005)
451. В.В.Ивановская, А.Зобелли, Г.Зайферт, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **85**, 761 (2007)
452. T.Sekiguchi, Q.Liu, T.Tanaka, J.Hu, Y.Zhu, Y.Bando. *Eur. Phys. Appl. Phys.*, **27**, 107 (2004)
453. K.Albe. *Phys. Rev. B*, **55**, 6203 (1997)
454. В.В.Ивановская, А.Н.Еняшин, А.А.Софронов, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Журн. общ. химии*, **74**, 778 (2004)
455. A.Trave, F.J.Ribeiro, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **70**, 205418 (2004)
456. W.H.Moon, M.S.Son, J.H.Lee, H.J.Hwang. *Phys. Status Solidi B*, **241**, 1783 (2004)
457. J.W.Kang, H.J.Hwang. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 3901 (2004)
458. А.Н.Еняшин, Г.Зейферт, А.Л.Ивановский. *Неорг. матер.*, **41**, 687 (2005)
459. W.Song, M.Ni, J.Lu, Z.Gao, S.Nagase, D.Yu, H.Ye, X.Zhang. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **730**, 119 (2005)
460. В.В.Ивановская, А.А.Софронов, А.Л.Ивановский. *Теор. эксперим. химия*, **37**, 331 (2001)
461. A.A.Sofronov, V.V.Ivanovskaya, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 35 (2002)
462. V.V.Ivanovskaya, A.A.Sofronov, A.L.Ivanovskii. *Phys. Lett. A*, **297**, 436 (2002)
463. V.V.Ivanovskaya, A.A.Sofronov, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **594**, 31 (2002)
464. W.Y.Choi, J.W.Kang, H.J.Hwang. *Physica E*, **23**, 135 (2004)
465. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **50**, 374 (2008)
466. S.Bandow, T.Hiraoka, T.Yumura, K.Hirahara, H.Shinohara, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 320 (2004)
467. F.Zheng, G.Zhou, S.Hao, W.Duan. *J. Chem. Phys.*, **123**, 124716 (2005)
468. А.Н.Еняшин, Г.Зейферт, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **80**, 709 (2004)
469. Z.Zhou, J.Zhao, Z.Chen, P.von R.Schleyer. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25678 (2006)
470. L.A.Thesing, P.Piquini, T.Kar. *Nanotechnology*, **17**, 1637 (2006)
471. N.P.Bansal, J.B.Hurst, S.R.Choi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 388 (2006)
472. A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Nanotechnology*, **16**, 1304 (2005)
473. Z.Zhang, W.Guo, G.Tai. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 133103 (2007)
474. D.Golberg, P.S.Dorozhkin, Y.Bando, Z.-C.Dong, N.Grobert, M.Reyes-Reyes, H.Terrones, M.Terrones. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1275 (2003)
475. K.Saulig-Wenger, M.Bechelany, D.Cornu, T.Epicier, F.Chassagneux, G.Ferro, Y.Monteil, P.Miele. *J. Phys. IV, France*, **124**, 99 (2005)
476. F.F.Xu, Y.Bando, D.Golberg, M.Hasegawa, M.Mitome. *Acta Mater.*, **52**, 601 (2004)
477. N.Koi, T.Oku, M.Nishijima. *Solid State Commun.*, **136**, 342 (2005)
478. G.W.Peng, A.C.H.Huan, Y.P.Feng. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 193117 (2006)
479. D.Golberg.F.F.Xu, Y.Bando. *Appl. Phys. A*, **76**, 479 (2003)
480. H.J.Xiang, J.Yang, J.G.Hou, Q.Zhu. *New J. Phys.*, **7**, 39 (2005)
481. C.Zhi, Y.Bando, C.Tang, D.Golberg. *Phys. Rev. B*, **74**, 153413 (2006)
482. C.Zhi, Y.Bando, C.Tang, R.Xie, T.Sekiguchi, D.Golberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15996 (2005)
483. C.Zhi, Y.Bando, C.Tang, S.Honda, K.Sato, H.Kuwahara, D.Golberg. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 7932 (2005)
484. J.Rossato, R.J.Baierle, W.Orellana. *Phys. Rev. B*, **75**, 235401 (2007)
485. F.Piazzaa, J.E.Nocua, A.Hidalgo, J.De Jesus, R.Velazquez, B.L.Weiss, G.Morell. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 965 (2005)
486. H.Pan, Y.P.Feng, J.Y.Lin. *Phys. Rev. B*, **73**, 035420 (2006)

NEW NANOFORMS OF CARBON AND BORON NITRIDE

V.V. Pokropivny, A.L. Ivanovskii

Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine

3, Ul. Krzhizhanovskogo, 03142 Kiev, Ukraine, Fax +38(044)242–2131

Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences

91, Ul. Pervomaiskaya, 620041 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374–495

Data on new carbon nanostructures including those based on fullerenes or nanotubes and on monolithic diamond-like particles, nanofibres, various nanocomposites, and so on published in the last 10 years are generalised. The experimental and theoretical data on their atomic and electronic structures, the nature of chemical bonds and physicochemical properties are discussed. These data are compared with the results of studies of nanosized forms of isoelectronic carbon analogue, boron nitride. The potential applications of the new nanostructures are considered.

Bibliography — 486 references.

Received 14th March 2008