

Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов

© Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2014 г.)

Приведены результаты первопринципных расчетов методом $B3LYP-GGA$ структуры и свойств тринадцати углеродных алмазоподобных фаз, атомы в которых находятся в эквивалентных кристаллографических позициях. Девять из этих фаз получены в результате сшивки или совмещения нанотрубок, другие четыре фазы сформированы из трехмерных графитов. Впервые исследованы две новые спиральные фазы — $SA3$ и $SA4$, предшественниками которых являются $3D$ -графиты. Для всех фаз определены структурные характеристики, энергии сублимации, плотности электронных состояний и объемные модули. Также были рассчитаны порошковые рентгенограммы, необходимые для идентификации новых алмазоподобных фаз в синтезированных углеродных материалах.

1. Введение

Углеродные алмазоподобные фазы имеют структуру, сформированную из четырехкоординированных атомов, находящихся в состоянии sp^3 -гибридизации. Кристаллическая структура и свойства таких фаз существенно отличаются от структуры и свойств кубического алмаза. Несколько алмазоподобных фаз были получены экспериментально [1–6], а ряд других был исследован теоретически [7–22]. Значительные успехи в теоретическом поиске алмазоподобных фаз были достигнуты при использовании модельной схемы получения структур 4-координированных углеродных соединений [12,23,24]. Согласно общей схеме получения углеродных фаз и наноструктур [23,24], алмазоподобные фазы, относящиеся к структурной группе $[3D_c, 4]$, могут быть получены сшивкой или совмещением структурных предшественников из групп $[0D_c, 3]$, $[1D_c, 3]$, $[2D_c, 3]$ и $[3D_c, 3]$. Детальное исследование структуры и свойств алмазоподобных фаз, которые могут быть получены из графеновых слоев $[2D_c, 3]$, было выполнено в работах [25,26]. В настоящей статье приведены результаты модельного исследования алмазоподобных фаз, которые могут быть получены из однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) $[1D_c, 3]$ и трехмерных графитов $[3D_c, 3]$.

2. Методическая часть

Алмазоподобные фазы, состоящие из 4-координированных атомов (в состоянии sp^3 гибридации), могут быть получены при сшивке или совмещении предшественников, состоящих из 3-координированных атомов (sp^2 -гибридизация). В качестве предшественников могут выступать фуллереноподобные кластеры, однослойные УНТ, графеновые слои и $3D$ -графиты [23,24].

Углеродные соединения из 4-координированных атомов, имеющие трубчатые нанопредшественники

$[1D_c, 3]$ [23,24], называются T -фазами. T -фазы, образующиеся в результате сшивки нанотрубок, обозначаются как TA -фазы. Обозначение TB используется для фазы, полученной в результате совмещения УНТ. В группу алмазоподобных S -фаз входят спиральные фазы, получаемые из трехмерных графитов структурной группы $[3D_c, 3]$ [23,24]. Структуры всех спиральных фаз, обозначаемых как SA -фазы, сформированы при сшивке $3D$ -графитов, в результате которой исходные 3-координированные атомы переходят в 4-координированное состояние.

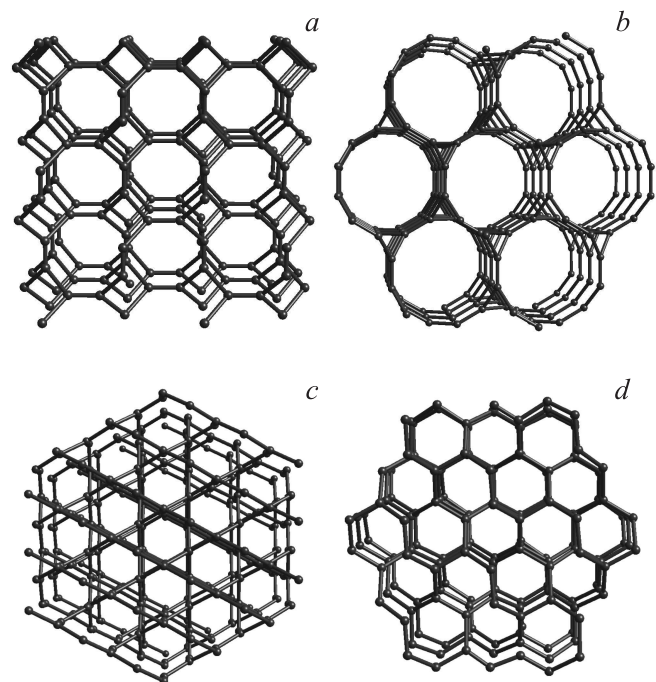


Рис. 1. Трехмерные графиты — предшественники алмазоподобных S -фаз: a — углерод K_4 ; b — C_{131} ; c — $H-6$ углерод; d — 12^3-I .

Таблица 1. Структурные характеристики теоретически исследованных 3D-графитов

Название	Пространственная группа	Кольцевой параметр	Работа, в которой исследована фаза
<i>bct-4</i>	$I4_1/amd$	10^3	[27–32]
C_{131}	$P6_222 (P6_422)$	8^3	[33,34]
$C_{141}(K_4)$	$I4_132$	10^3	[30,31,33–36]
$C_{24}(bct-8)$	$I4_1/amd$	$8^2 10^1$	[33,37]
$C_{23}(R6)$	$R\bar{3}m$	8^3	[33–34,37]
<i>H-6</i>	$P6_222 (P6_422)$	10^3	[29–31,34,38]
6.8^2P	$Im\bar{3}m$	$6^1 8^2$	[29,36,39]
6.8^2D	$Pn\bar{3}m$	$6^1 8^2$	[28,31,36,39]
6.8^2G	$Ia\bar{3}d$	$6^1 8^2$	[36,39]
$6(3)-06(12^2-1)$	$P6_222 (P6_422)$	12^3	[38]
<i>sp²-алмаз</i>	$Fd\bar{3}m$	$6^1 9^2$	[31,36]
206-48e	$Ia\bar{3}$	$6^1 10^2$	[36]
$6(3)1-10(rh6)$	$R\bar{3}m$	$6^1 10^2$	[32,34]

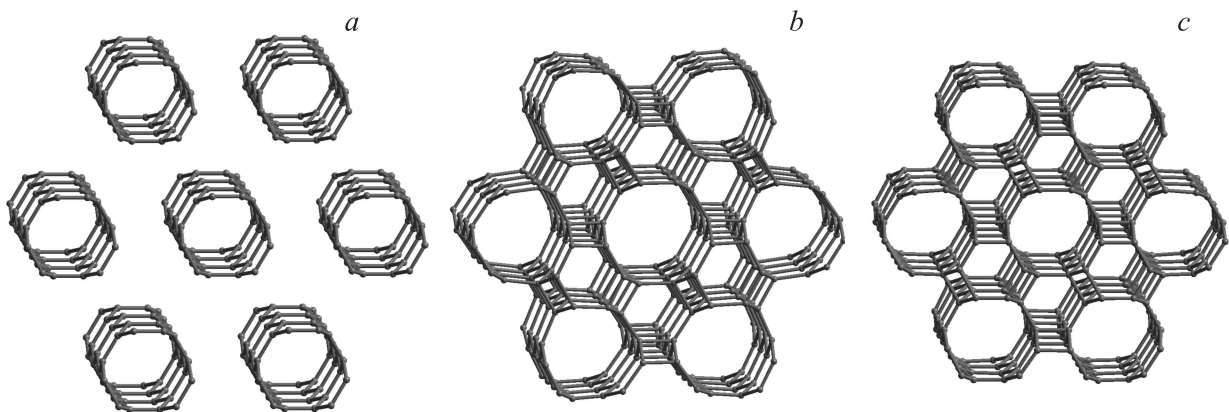


Рис. 2. Модельное получение структуры фазы TA2 в результате сшивки углеродных нанотрубок (3,3): *a* — жгут нанотрубок (3,3); *b* — геометрическая оптимизация сшитых нанотрубок; *c* — итоговая структура алмазоподобной фазы TA2.

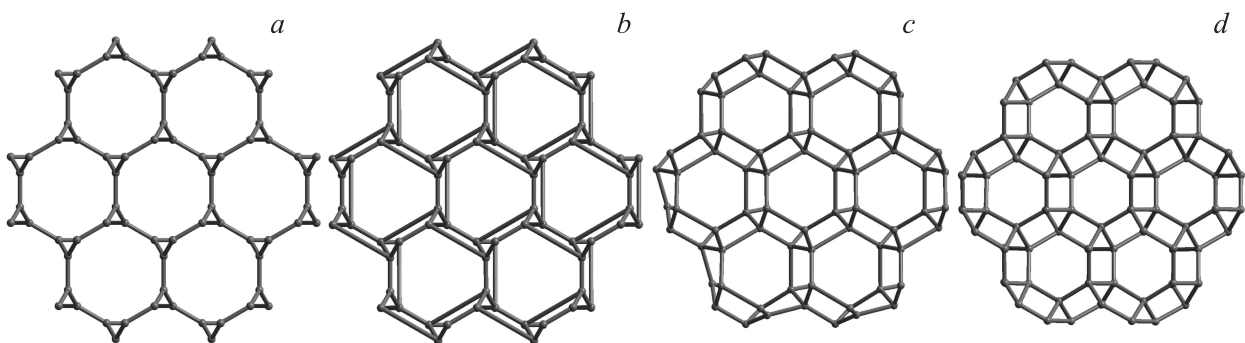


Рис. 3. Получение структуры фазы SA1 из 3D-графита C_{131} (проекция изображения на плоскость [001]): *a* — изначальный трехмерный графит C_{131} ; *b* — внутренняя сшивка 3D-графита; *c* — оптимизация структуры сшитого 3D-графита; *d* — искомая фаза SA1.

В настоящей работе исследовались только алмазоподобные фазы из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях. Такие фазы могут быть получены из структурных предшественников, позиции атомов в которых также эквивалентны.

Для построения структур T -фаз были использованы углеродные нанотрубки, сумма индексов которых не превышает 6. Данное ограничение следует из предельного числа ребер нанотрубок, которые при сшивке или совмещении могут образовать правильные трехкоординированные графы структурной группы $[2D_c, 3]$ в проекции на плоскость $[001]$.

Трехмерные графиты, необходимые для получения алмазоподобных фаз, также должны состоять из трехкоординированных атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях. К настоящему времени в ряде работ [27–39] детально исследованы тринадцать таких sp^2 фаз (табл. 1). В настоящей работе алмазоподобные фазы были построены на основе следующих четырех $3D$ -графитов: K_4 (рис. 1, *a*), C_{131} (рис. 1, *b*), $H-6$ (рис. 1, *c*) и 12^3-I (краткое обозначение фазы $6(3)1-06$) (рис. 1, *d*).

Первоначальные структуры алмазоподобных TA -фаз получали из жгутов нанотрубок (рис. 2, *a*). Трехкоординированные атомы в соседних нанотрубках сшивали между собой одной дополнительной связью (рис. 2, *b*). Также по одной дополнительной связи добавляли каждому трехкоординированному атому исходной $3D$ -графитовой фазы (рис. 3, *a*) при сшивке (рис. 3, *b*). TB -фаза была получена в результате совмещения стенок соседних УНТ в жгутах, с заменой каждой пары совместившихся атомов на один углеродный атом. В результате таких модельных операций были получены первичные структуры алмазоподобных фаз (рис. 2, *b*, 3, *b*).

На следующем этапе исходные структуры подвергали геометрической оптимизации методом молекулярной механики MM2 [40,41]. В процессе геометрической оптимизации были найдены такие пространственные расположения атомов для каждой из фаз, которые соответствуют минимуму полной энергии (рис. 2, *c*, 3, *d*). На рис. 2 и 3 приведены примеры последовательной трансформации структуры согласно описанному выше порядку операций при получении алмазоподобных фаз из жгута нанотрубок и $3D$ -графита соответственно.

Дальнейшая геометрическая оптимизация структур и расчет энергетических характеристик и электронных свойств углеродных алмазоподобных фаз были выполнены в результате первопринципных расчетов программным пакетом Quantum ESPRESSO [42] методом теории функционала плотности (ТФП) [43] в обобщенном градиентном приближении (GGA) [44]. Гибридный функционал обменно-корреляционной энергии V3LYP [45] был использован при расчетах. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Для вычисления энергий сублимации и плотностей электронных состояний использовался базисный набор

плоских волн с энергией отсечки 60 Ry и сетки из k -точек $12 \times 12 \times 12$ в зонах Бриллюэна.

Объемные модули алмазоподобных фаз были найдены по методике, которая была предложена и описана в работе [46]. Абсолютные значения атомарных объемов и полных энергий, необходимые для определения объемных модулей, были рассчитаны методом V3LYP-GGA. Вычисленный в настоящей работе объемный модуль ($B_0 = 445.1$ GPa) кубического алмаза очень хорошо согласуется с экспериментально установленными величинами (442 GPa [47] и 446 GPa [48]).

Для расчета порошковых рентгенограмм по стандартной методике [49] были использованы структурные параметры алмазоподобных фаз, найденные методом ТФП.

3. Результаты

Теоретический анализ и модельные расчеты, выполненные в настоящей работе, показали возможность существования десяти алмазоподобных T -фаз и четырех S -фаз. Кристаллические структуры этих фаз приведены на рис. 4. Фазы $TA1$ – $TA8$ получаются в результате сшивки креслообразных или зигзагообразных однослойных УНТ, только TB может быть получена в процессе совмещения нанотрубок. Структуры алмазоподобных S -фаз формируются только в результате внутренней сшивки $3D$ -графитов. Ряд T -фаз ($TA1$, $TA2$, $TA5$, $TA7$, $TA8$, TB), описанных в настоящей работе, исследовался ранее теоретически другими авторами [7–9,13,15]. Из SA -фаз только $SA1$ и $SA2$ исследовались ранее [11,14], а фазы $SA3$ и $SA4$ изучены в настоящей работе впервые. Стоит отметить, что каждая из четырех S -фаз имеет две энантиоморфные разновидности (хиральные изомеры) (табл. 1).

В табл. 2 приведены расчетные значения длин межатомных связей и углов между связями для алмазоподобных T - и S -фаз. Значения длин ковалентных связей изменяются в пределах от 1.4830 Å ($TA8$) до 1.7206 Å ($SA4$). Все длины межатомных связей у каждого атома равны только в структуре фазы $SA2$, в трех фазах (TB , $SA1$, $SA3$) наблюдается по две различные длины связей, в четырех фазах ($TA1$ – $TA3$, $TA6$) имеется три различные связи, и в пяти фазах ($TA4$, $TA5$, $TA7$, $TA8$ и $SA4$) длины четырех связей различны. Значения углов между связями в T - и S -фазах принадлежат интервалу от 60.00° (TB) до 142.21° ($TA4$). Структуры фаз TB , $SA1$ и $SA2$ характеризуются наличием трех различных углов β_{ij} , четыре неэквивалентных угла наблюдается в фазах $TA1$ – $TA3$, $TA6$ и $SA3$; пять углов — в фазах $TA4$ и $TA5$; шесть углов — в фазах $TA7$, $TA8$ и $SA4$ (табл. 2).

Наряду с длинами связей и углами между ними были определены пространственные группы, параметры элементарных ячеек и число атомов (Z) в них, кольцевые (Rng) и деформационные (Def и Str) параметры алмазоподобных фаз. В результате определения ячеек Браве

Таблица 2. Длины ковалентных связей ($L_i, \text{Å}$) и углы между этими связями ($\beta_{ij}, ^\circ$) в кристаллических структурах углеродных алмазоподобных фаз

Фаза	L_1	L_2	L_3	L_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}
TA1	1.5250	1.5595	1.5595	1.6026	114.12	114.12	135.00	109.40	90.00	90.00
TA2	1.5057	1.5537	1.5537	1.6275	119.03	119.03	120.00	111.85	90.00	90.00
TA3	1.5854	1.5352	1.5657	1.5657	90.00	112.17	112.17	130.91	130.91	81.81
TA4	1.5116	1.5722	1.5969	1.5909	114.14	105.21	142.21	112.78	90.00	90.00
TA5	1.5200	1.5781	1.5781	1.6000	114.40	115.23	130.09	113.45	90.00	90.00
TA6	1.5061	1.5646	1.5868	1.5868	111.12	119.77	119.77	110.00	110.00	83.28
TA7	1.5111	1.5622	1.5679	1.6204	111.22	129.08	108.46	110.41	109.72	83.24
TA8	1.4830	1.5840	1.5587	1.6879	109.85	120.92	96.89	118.76	116.57	90.00
TB	1.5094	1.5094	1.5416	1.5416	114.93	117.76	117.76	117.76	117.76	60.00
SA1	1.5496	1.5496	1.5684	1.5684	124.52	105.29	105.29	105.29	105.29	106.37
SA2	1.6148	1.6148	1.6148	1.6148	90.69	132.12	108.50	108.50	132.12	90.69
SA3	1.5661	1.5661	1.6098	1.6098	104.58	95.32	119.90	119.90	95.32	122.20
SA4	1.5757	1.5934	1.4840	1.7206	134.43	102.35	100.96	94.22	85.78	104.44

Таблица 3. Структурные характеристики алмазоподобных фаз: пространственные группы, параметры элементарных ячеек a и c , число атомов в элементарной ячейке Z , кольцевой параметр Rng , параметр деформации Def и параметр напряжения Str

Фаза	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$Z, \text{at.}$	Rng	$Def, ^\circ$	$Str, \text{Å}$
TA1	$I4/mmm$	6.591	2.574	16	$4^2 6^3 8^1$	73.83	0.081
TA2	$P6_3/mmc$	6.147	2.543	12	$4^2 6^4$	70.96	0.130
TA3	$P4_2/mmc$	3.586	4.353	8	$4^2 6^2 8^2$	95.40	0.066
TA4	$P6_3/mmc$	6.987	4.381	24	$4^2 6^3 8^1$	83.92	0.133
TA5	$I4/mcm$	7.079	4.412	32	$4^2 6^3 8^1$	74.23	0.121
TA6	$I4/mcm$	4.969	4.215	16	$4^1 6^5$	49.50	0.117
TA7	$P6/mcc$	6.888	4.218	24	$4^1 6^5$	49.79	0.124
TA8	$R\bar{3}m$	10.582	2.511	36	$4^1 6^5$	60.27	0.232
TB	$P6_3/mmc$	4.489	2.545	6	$3^1 6^5$	88.09	0.129
SA1	$P6_1 22(P6_5 22)$	3.584	3.397	6	$5^5 8^1$	34.87	0.038
SA2	$P6_2(P6_4 22)$	2.621	2.830	3	$6^4 8^2$	84.80	0.228
SA3	$P6_1(P6_5 22)$	4.070	2.478	6	$6^5 8^1$	66.80	0.121
SA4	$P4_1(P4_2 22)$	4.685	2.545	8	$4^2 6^3 10^1$	84.56	0.290

и точечных групп кристаллических решеток алмазоподобных T - и S -фаз было установлено, что элементарные ячейки этих фаз относятся только к гексагональной (TA2, TA4, TA7, TB, SA1–SA3), тетрагональной (TA1, TA3, TA5, TA6, SA4) и тригональной (TA8) сингониям (табл. 3).

Анализ кольцевых параметров Rng алмазоподобных фаз показал, что кольца из шести звеньев встречаются в девяти T - и трех S -фазах, четырехчленные кольца содержатся в восьми T -фазах и фазе SA4, кольца из восьми звеньев находятся в структурах четырех T - и двух S -фаз, трех-, пяти- и десятичленные кольца соответственно встречаются только в TB, SA1 и SA4 (табл. 3). Параметры Def и Str характеризуют напряжение структуры ал-

Таблица 4. Величины рассчитанных характеристик алмазоподобных T - и S -фаз: плотность ρ , разностная полная энергия относительно кубического алмаза ΔE_{diam} , энергия сублимации E_{sub} , ширина запрещенной зоны Δ , объемный модуль B_0 (a — численные значения свойств из работы [26])

Фаза	$\rho, \text{g/cm}^3$	$\Delta E_{diam}, \text{eV/atom}$	$E_{sub}, \text{eV/atom}$	Δ, eV	B_0, GPa
LA1	3.428 ^a	0.00	7.86 ^a	5.44 ^a	445.1
TA1	2.886	0.53	7.32	1.31	356.6
TA2	2.842	0.46	7.40	3.28	343.9
TA3	2.851	0.68	7.18	2.48	337.7
TA4	2.585	0.69	7.16	4.62	306.2
TA5	2.887	0.49	7.37	3.59	336.5
TA6	3.067	0.35	7.51	4.16	372.7
TA7	2.762	0.47	7.38	3.80	319.5
TA8	2.949	0.58	7.27	3.10	353.9
TB	2.694	0.36	7.49	2.63	348.7
SA1	3.167	0.12	7.73	4.88	392.2
SA2	3.554	1.17	6.69	2.59	438.5
SA3	3.367	0.72	7.14	3.16	425.9
SA4	3.298	1.12	6.74	2.57	341.3

мазоподобной фазы относительно структуры кубического алмаза (LA1), как наиболее устойчивой полиморфной разновидности углерода из 4-координированных атомов. Для любой алмазоподобной фазы параметры Def и Str принимают большие нуля значения, причем для T - и S -фаз Def изменяется от 34.87° (SA1) до 95.40° (TA3), тогда как Str — от 0.038 Å (SA1) до 0.290 Å (SA4) (табл. 3).

Расчетные плотности алмазоподобных фаз приведены в табл. 4. Минимальную плотность имеет фаза TA4 (меньше плотности алмаза ρ_{LA1} на 24.6%), максимальная плотность соответствует SA2 (превосходит ρ_{LA1} на 3.7%). Также в табл. 4 представлены разностные полные энергии относительно энергии кубического ал-

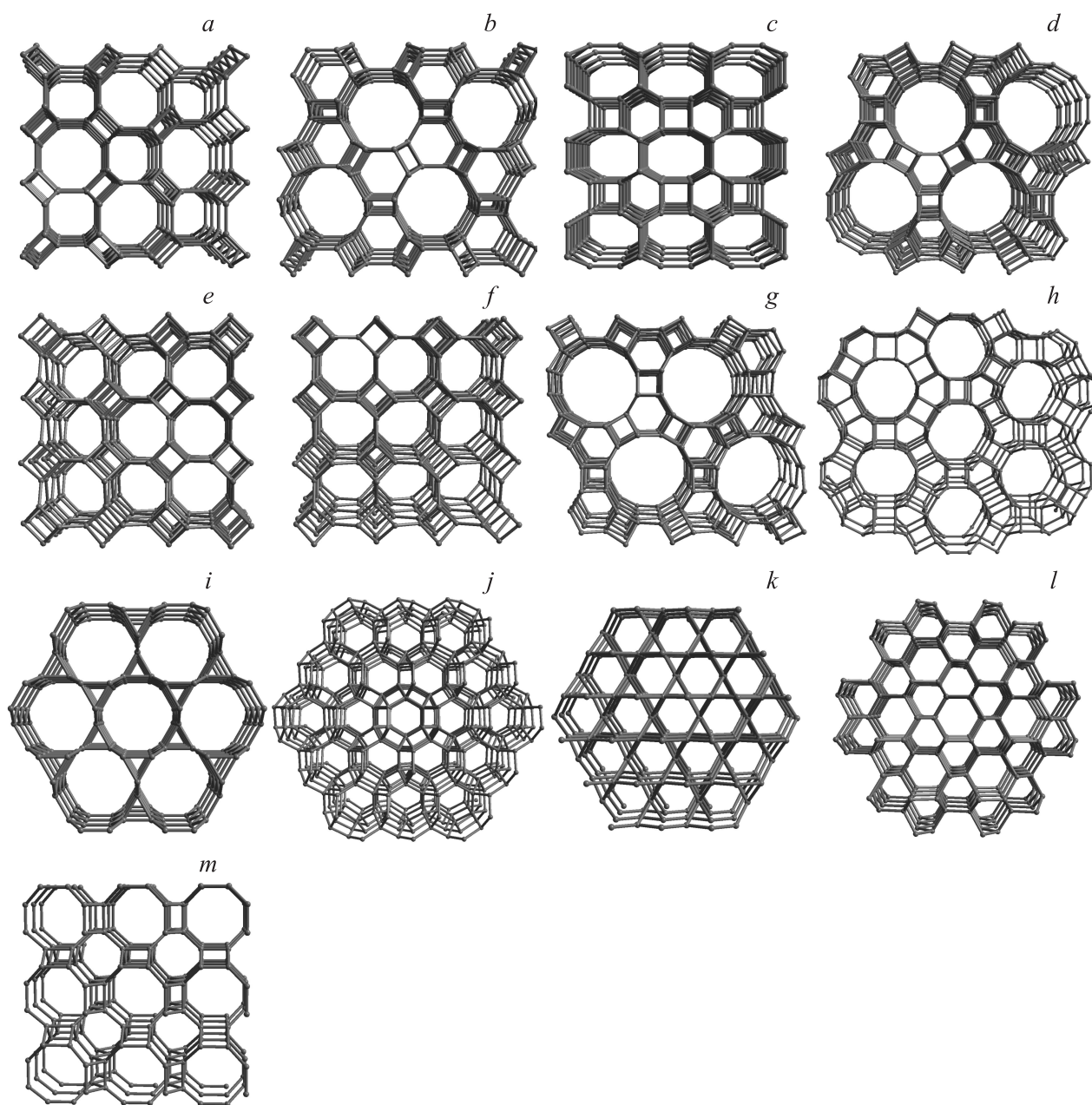


Рис. 4. Структуры алмазоподобных T - и S -фаз, геометрически оптимизированные методом B3LYP-GGA: (a) TA1; (b) TA2; (c) TA3; (d) TA4; (e) TA5; (f) TA6; (g) TA7; (h) TA8; (i) TB; (j) SA1; (k) SA2; (l) SA3; (m) SA4.

маза ΔE_{diam} и энергии сублимации (E_{sub}) T - и L -фаз. Значения полных энергий всех алмазоподобных фаз превосходят значение E_{total} LA1 на величину, находящуюся в диапазоне от 0.12 (SA1) до 1.17 eV/atom (SA2).

Значения ширины запрещенных зон (табл. 4) для T - и S -фаз были определены из расчетных плотностей электронных состояний, изображенных на рис. 5. Установлено, что ширина запрещенной зоны для алмазоподобных фаз меньше ширины запрещенной зоны в кубическом алмазе на величину 0.56–4.13 eV. Объемные модули углеродных алмазоподобных фаз, рассчитанные методом ТФП, также приведены в табл. 4. Значения объемных

модулей T - и S -фаз меньше значения алмазного модуля на величину, находящуюся в диапазоне от 1.5% (SA2) до 31% (TA4).

Для возможности экспериментальной идентификации новых полиморфов алмаза рассчитаны их порошковые рентгенограммы (рис. 6). Сопоставление с экспериментальными рентгенограммами гексагонального графита, кубического алмаза и лонсдейлита (обозначенного в работе [26] как LA2) показало, что первый и второй дифракционные максимумы фазы SA3 располагаются близко к главному максимуму кубического алмаза ($2\theta_{111} = 43.91^\circ$ [50]), второму 100%-максимуму

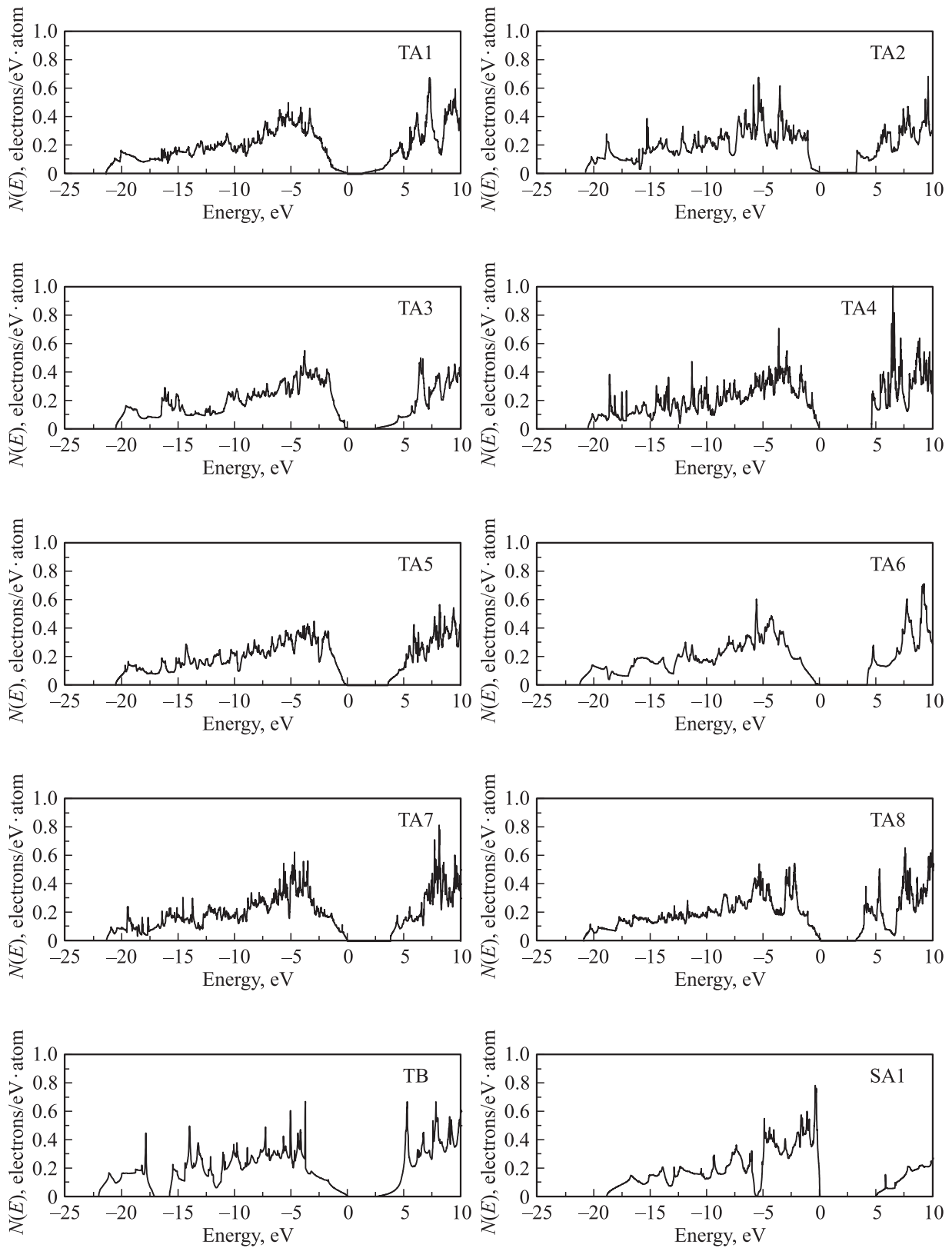


Рис. 5. Плотности электронных состояний углеродных алмазоподобных фаз (энергия электроны вершины валентной зоны принята за ноль по шкале энергии).

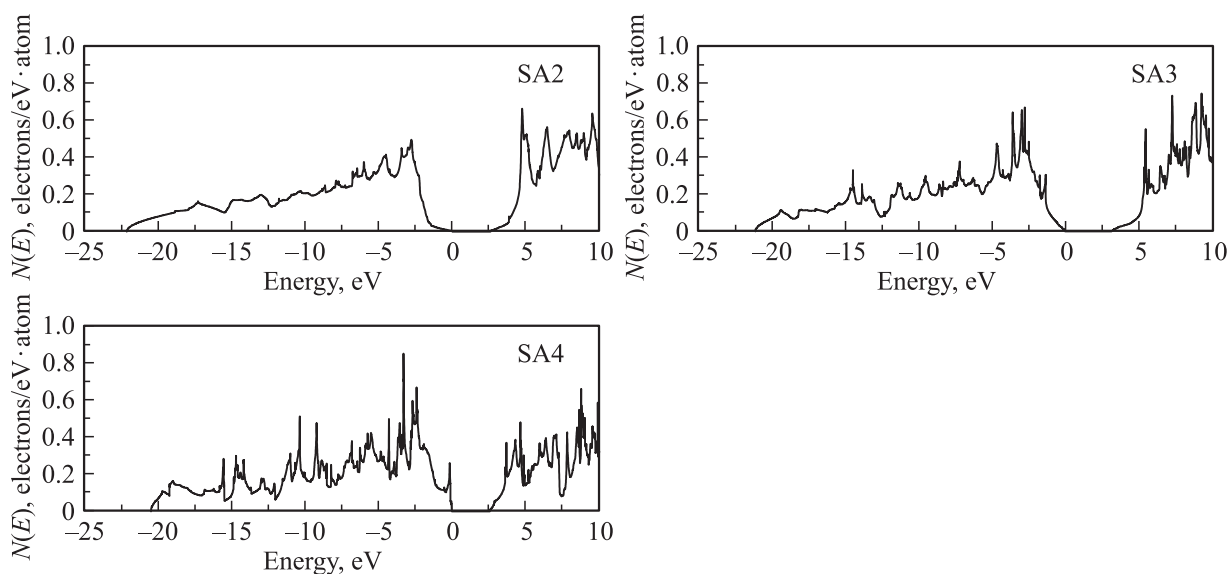


Рис. 5 (продолжение).

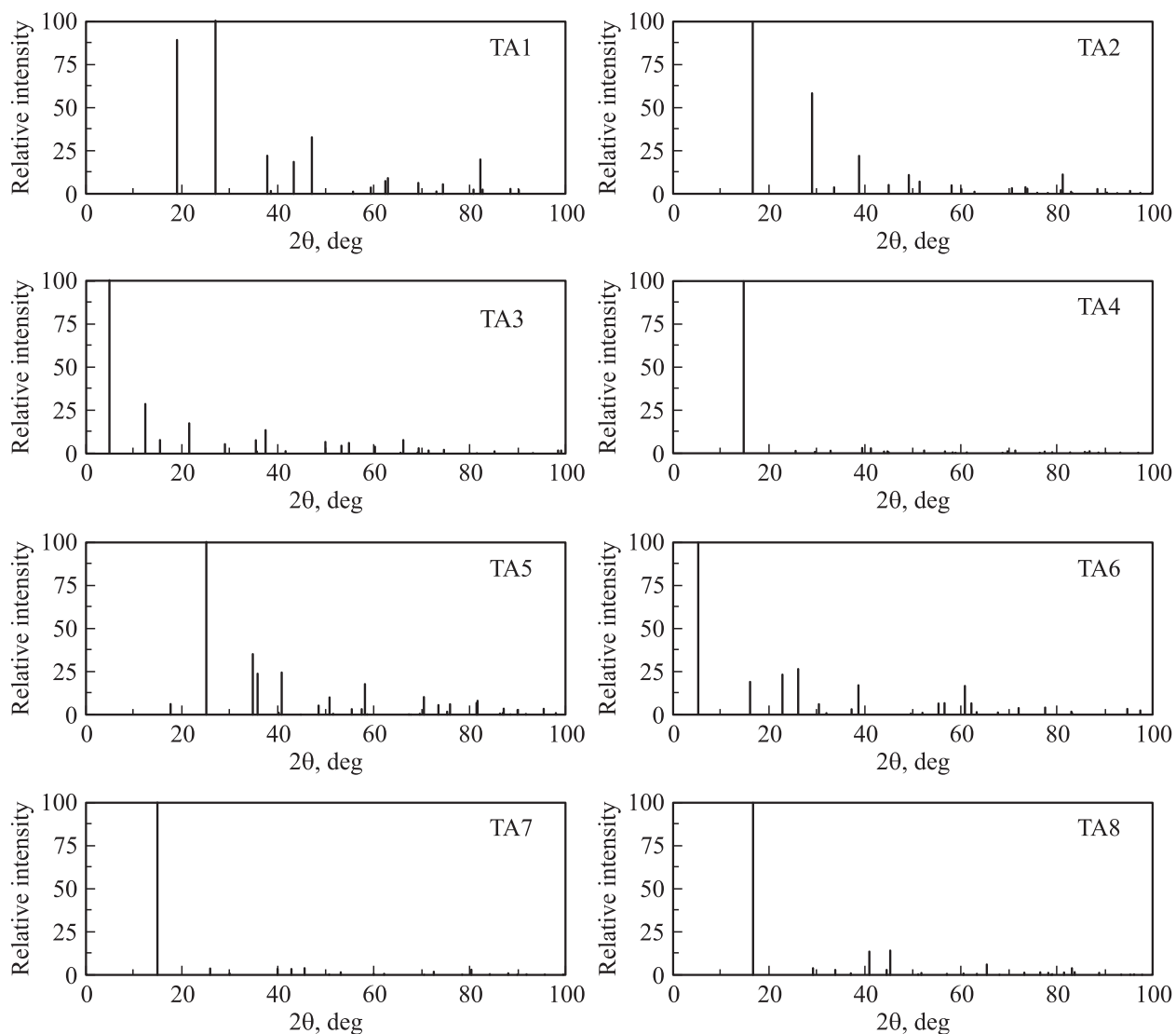


Рис. 6. Порошковые штрих-рентгенограммы алмазоподобных фаз, получаемых из нанотрубок и 3D-графитов.

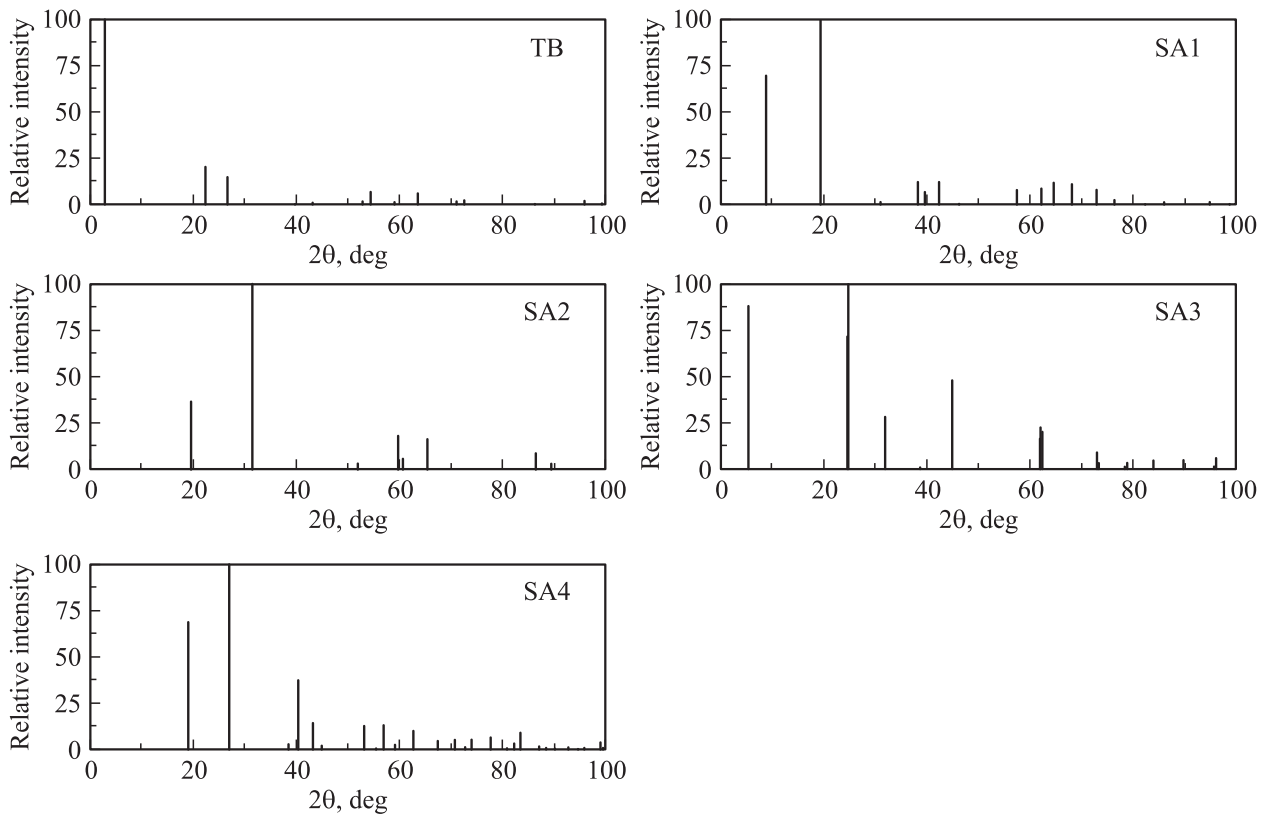


Рис. 6 (продолжение).

лондейлита ($2\theta_{002} = 43.9^\circ$ [5]), и 6%-максимуму $2H$ графита ($2\theta_{101} = 44.39^\circ$ [51]). Для SA4 100%-пик близок к самому интенсивному пику гексагонального графита ($2\theta_{002} = 26.38^\circ$ [51]). Для остальных фаз по сравнению с алмазом, лондейлитом и $2H$ графитом либо угловое расхождение ($\Delta 2\theta$) в положениях пиков превышает 0.8° , либо происходит перекрытие пиков с экспериментальными максимумами, интенсивность которых меньше 24%.

4. Заключение

В настоящей работе были теоретически исследованы структуры и свойства углеродных алмазоподобных T - и S -фаз. Девять T -фаз могут быть получены в процессе сшивки или совмещения УНТ. Структуры четырех S -фаз получаются в результате внутренней сшивки трехмерных графитов. Впервые исследованы две новые полиморфные разновидности алмаза — спиральные фазы SA3 и SA4. Для всех фаз были рассчитаны различные структурные характеристики, энергии сублимации, объемные модули, порошковые штрих-рентгенограммы и плотности электронных состояний.

Наиболее устойчивыми из алмазоподобных T - и S -фаз должны быть фазы SA1 и TA6, поскольку значения их сублимационных энергий меньше E_{sub} кубического алмаза не более чем на 4.4%. Остальные фазы

имеют сублимационные энергии, значения которых на 4.7–14.9% ниже E_{sub} алмаза. Однако фазы TA1–TA5, TA7, TA8, TB и SA3 также могут быть стабильными при нормальных условиях, так как одна из алмазоподобных фаз — LA4 (C8), имеющая энергию сублимации на 9.5% меньше [26], чем у кубического алмаза, синтезирована и устойчиво существует при нормальных условиях [4].

На вероятную термодинамическую устойчивость алмазоподобных фаз, изученных в настоящей работе, указывает наличие в них структурных звеньев, имеющих в экспериментально полученных углеводородах. Так, например, четырехчленные кольца с общими сторонами, являющиеся структурными звеньями фаз TA1, TA2, TA4 и TA5, содержатся в ладдеранах [52], призматане [53], кубане [54], пентапризматане [55] и пентациклическом пропеллене [56]. В фазах TA3 и TA6–TA8 присутствуют углеродные каркасы полимеризованных циклобутановых колец C_4H_8 [57], тогда как в TB содержатся углеродные остовы циклопропана C_3H_6 [58]. Структурным элементом фазы TA8 может выступить тетраэстеран [59,60] или двойной тетраэстеран [60]. В структуре спиральной фазы SA1 имеются звенья в виде половины углеродного каркаса додекаэдрана $C_{20}H_{20}$ [61]. Все из рассмотренных насыщенных углеводородных молекул устойчивы при нормальных условиях, что предполагает устойчивое существование алмазоподобных фаз на их основе.

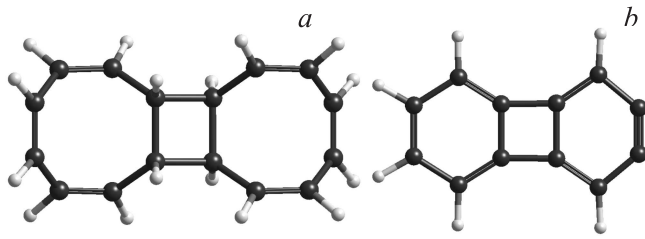


Рис. 7. Ненасыщенные углеводороды: *a* — димерный циклооктатетраен; *b* — дидегидробифенилен.

Еще одним свидетельством устойчивости алмазоподобных фаз может быть наличие уже синтезированных sp^2 наноструктур-предшественников, из которых эти фазы модельно получаются в результате сшивки. К таким предшественникам, устойчиво существующим при нормальных условиях, относятся графеновые слои [62,63] и однослойные УНТ малых диаметров: (2,2) [64], (3,3) [65], (4,0) [66], (6,0) [67]. При полимеризации таких предшественников возможно экспериментально получить следующие фазы: *TA6*, *TA7* и *TA8* (из графеновых слоев); *TA1* (из нанотрубок (2,2)); *TA2* и *TA8* (из УНТ (3,3)); *TA5* и *TA6* (из УНТ (4,0)); *TA7* (из нанотрубок (6,0)).

Проведенный анализ возможных путей синтеза алмазоподобных фаз из различных предшественников показал, что наиболее вероятный способ экспериментального получения большинства *T*-фаз — сильное сжатие жгутов однослойных или двухслойных УНТ в направлениях, перпендикулярных осям нанотрубок. Для необратимого образования ковалентных σ -связей между стенками нанотрубок при низкой или комнатной температуре давление должно превышать 24 GPa [1,68,69], так как при более низких давлениях можно наблюдать только появление огранки у стенок нанотрубок [70]. Как показали теоретические расчеты [71–75], увеличение кривизны поверхности УНТ приводит к уменьшению величины давления, необходимого для полимеризации стенок. Поэтому для синтеза новых алмазоподобных фаз предпочтительнее использовать нанотрубки с минимальными диаметрами (т.е. с минимальными индексами хиральности). Кроме того, алмазоподобные фазы, видимо, могут быть получены при сильном сжатии фрагментов УНТ, теоретически исследованных в работах [76,77].

Еще один способ воздействия, при котором возможно образование ковалентных связей между стенками нанотрубок, — это электронная бомбардировка исходного жгута УНТ [78]. Облучать жгуты нанотрубок для того, чтобы образовались ковалентные связи, также можно пучками ионов, но в этом случае наряду с образованием связей происходит деструкция исходных УНТ [79].

Фазы *TA6*, *TA7* и *TA8*, вероятно, могут быть получены в результате сжатия кристаллов графита в области давлений $P > 18$ GPa, при которых наблюдаются гибридные

углеродные соединения, прозрачные в оптическом диапазоне [80–83].

Кроме УНТ или графеновых слоев, алмазоподобные фазы могут быть получены из углеводородных молекул. Исходные молекулы должны иметь углеродный каркас, подобный структурным звеньям алмазоподобных фаз. Полимеризацией таких молекул можно добиться получения нанокристаллитов со структурой новых фаз. Так, например, алмазоподобные фазы *TA1*, *TA3*, *TA5* и *TA6* могут быть получены при полимеризации димерного циклооктатетраена (рис. 7, *a*), тогда как *TA2*, *TA4*, *TA7*, *TA8* и *TB* — в результате полимеризации дидегидробифениленов (рис. 7, *b*). Этим методом, по-видимому, невозможно получить кристаллы макроскопических размеров, так как с увеличением размеров нанокристаллита новой фазы число этапов в процедуре синтеза быстро возрастает, как, например, в случае синтеза фрагментов слоев графита [84,85].

Углеродные материалы на основе большинства *T*- и *S*-фаз должны быть диэлектриками, поскольку рассчитанные методом B3LYP–GGA значения ширины запрещенной зоны фаз превосходят 2.4 eV. Только фаза *TA1* является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.31 eV, сопоставимой с соответствующей величиной для кремния. Все алмазоподобные фазы, исследованные в настоящей работе, должны обладать высокими прочностными характеристиками, поэтому в перспективе их можно будет использовать для создания абразивных и конструкционных материалов. Рассчитанные порошковые рентгенограммы можно применять для идентификации *T*- и *S*-фаз при синтезе новых углеродных материалов. Теоретические рентгенограммы девяти *T*-фаз, *SA1* и *SA2* достаточно сильно отличаются от рентгенограмм *2H* графита, кубического алмаза, поэтому их идентификация не должна вызвать затруднений, тогда как новые фазы *SA3* и *SA4* можно будет идентифицировать только по вторичным дифракционным максимумам.

Список литературы

- [1] Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait, X. Liao, D. Schiferl, C. Zha, R.T. Downs, J. Qian, Y. Zhu, T. Shen. Proc. Nat. Acad. Sci. USA **101**, 38, 13699 (2004).
- [2] K. Yamada. Carbon **41**, 1309 (2003).
- [3] T. Yagi, W. Utsumi. Phys. Rev. B **46**, 10, 6031 (1992).
- [4] Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев. Письма в ЖЭТФ **30**, 4, 218 (1979). [N.N. Matyushenko, V.E. Strel'nitskii, V.A. Gusev. JETP Lett. **30**, 4, 199 (1979)].
- [5] F.P. Bundy, J.S. Kasper. J. Chem. Phys. **46**, 9, 3437 (1967).
- [6] R.B. Aust, H.G. Drickamer. Science **140**, 817 (1963).
- [7] R.H. Baughman, D.S. Galvao. Chem. Phys. Lett. **211**, 1, 110 (1993).
- [8] P.A. Schultz, K. Leung, E.B. Stechel. Phys. Rev. B **59**, 2, 733 (1999).
- [9] H.S. Domingos. J. Phys.: Cond. Matter. **16**, 9083 (2004).
- [10] K. Umamoto, R.M. Wentzcovitch, S. Saito, T. Miyake. Phys. Rev. Lett. **104**, 125 504 (2010).
- [11] C.J. Pickard, R.J. Needs. Phys. Rev. B **81**, 014 106 (2010).

- [12] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. *ЖЭТФ* **140**, 1, 99 (2011). [V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov. *J. Exp. Theor. Phys.* **113**, 1, 86 (2011)].
- [13] Z. Zhao, Bo Xu, X.-F. Zhou, Li-M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu, H.-T. Wang, Y. Tian. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 215 502 (2011).
- [14] Q. Zhu, A.R. Oganov, M.A. Salvado, P. Pertierra, A.O. Lyakhov. *Phys. Rev. B* **83**, 196 410 (2011).
- [15] Z.S. Zhao, X.-F. Zhou, M. Hu, D.L. Yu, J.L. He, H.-T. Wang, Y.J. Tian, B. Xu. *J. Superhard Mater.* **34**, 6, 371 (2012).
- [16] M. Zhang, H. Liu, Y. Du, X. Zhang, Y. Wang, Q. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14120 (2013).
- [17] M.C. Nguyen, X. Zhao, C.-Z. Wang, K.-M. Ho. *Phys. Rev. B* **89**, 184 112 (2014).
- [18] C. Cheng, Z.-L. Lv, Y. Cheng, X.-R. Chen, L.-C. Cai. *Diam. Relat. Mater.* **43**, 49 (2014).
- [19] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ЖЭТФ* **146**, 1, 116 (2014). [E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *J. Exp. Theor. Phys.* **119**, 1, 101 (2014)].
- [20] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ЖСХ* **55**, 3, 439 (2014). [E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *J. Struct. Chem.* **55**, 3, 409 (2014)].
- [21] Y. Liu, M. Lu, M. Zhang. *Phys. Lett. A* **378**, 45, 3326 (2014).
- [22] Y. Bai, X. Zhao, T. Li, Z. Lv, S. Lv, H. Han, Y. Yin, H. Wang. *Carbon* **78**, 70 (2014).
- [23] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 8, 1640 (2013). [E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *Phys. Solid State* **55**, 8, 1754 (2013)].
- [24] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *New Carbon Mater.* **28**, 4, 273 (2013).
- [25] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *Diam. Relat. Mater.* **50**, 9 (2014).
- [26] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **57**, 1, 192 (2015). [E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *Phys. Solid State* **57**, 1, 205 (2015)].
- [27] R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P.H. Bird. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4831 (1983).
- [28] M. O'Keeffe, G.B. Adams, O.F. Sankey. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 15, 2325 (1992).
- [29] A.Y. Liu, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **45**, 9, 4579 (1992).
- [30] G.M. Rignanese, J.C. Charlier. *Phys. Rev. B* **78**, 125 415 (2008).
- [31] C.Y. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang, J.X. Zhong. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 680 (2013).
- [32] J.-T. Wang, C. Chen, E. Wang, Y. Kawazoe. *Sci. Rep.* **4**, 4339 (2014).
- [33] И.В. Станкевич, М.В. Никеров, Д.А. Бочвар. *Успехи химии* **53**, 7, 1101 (1984).
- [34] B. Winkler, C.J. Pickard, V. Milman, G. Thimm. *Chem. Phys. Lett.* **337**, 36 (2001).
- [35] M. Itoh, M. Kotani, H. Naito, T. Sunada, Y. Kawazoe, T. Adschiri. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 055 703 (2009).
- [36] C. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang, J.X. Zhong. *arXiv:cond-mat/1302.6430v1* (2013).
- [37] G. Jungnickel, P.K. Sitch, T. Frauenheim, B.R. Eggen, M.I. Heggie, C.D. Latham, C.S.G. Cousins. *Phys. Rev. B* **57**, 2, R661 (1998).
- [38] M.A. Tamor, K.C. Hass. *J. Mater. Res.* **5**, 11, 2273 (1990).
- [39] M.Z. Huang, W.Y. Ching, T. Lenosky. *Phys. Rev. B* **47**, 3, 1593 (1993).
- [40] N.L. Allinger. *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
- [41] N.L. Allinger. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 25, 8127 (1977).
- [42] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter.* **21**, 39, 395 502 (2009).
- [43] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 3B, 864 (1964).
- [44] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 23, 13244 (1992).
- [45] А.В. Арбузников. *ЖСХ* **48**, S5 (2007).
- [46] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. *Изв. вузов. Физика* **57**, 6, 24 (2014). [V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov. *Russ. Phys. J.* **57**, 6, 731 (2014)].
- [47] M.H. Grimsditch, A.K. Ramdas. *Phys. Rev. B* **11**, 8, 3139 (1975).
- [48] F. Occelli, P. Loubeyre, R. Letoullec. *Nat. Mater.* **2**, 3, 151 (2003).
- [49] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М.* (1982). 632 с.
- [50] H.E. Swanson, R.K. Fuyat. *Standard X-ray diffraction powder patterns. Ser. National Bureau of Standards. Circular 539.* Wiley, N.Y. (1955). V. II. P. 5.
- [51] I. Sanc. *Pattern: 00-041-1478. Graphite-2H, polytechna (ICDD Grant-in-Aid. Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia, 1990).*
- [52] G. Metha, M.B. Viswanath, G.N. Sastry, E.D. Jemmis, D.S.K. Reddy, A.C. Kunwar. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1488 (1992).
- [53] T.J. Katz, N. Acton. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8, 2738 (1973).
- [54] P.E. Eaton, T.W. Cole Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 962 (1964).
- [55] P.E. Eaton, Y.S. Or, S.J. Branca. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 8, 2134 (1981).
- [56] K.B. Wiberg, M.G. Matturro, P.J. Okarma, M.E. Jason. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2194 (1984).
- [57] *The chemistry of cyclobutanes / Ed Z. Rappoport, J. Liebman. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester (2005). 1226 p.*
- [58] A. Freund. *J. Praktische Chemie* **26**, 1, 367 (1882).
- [59] H.-M. Huttmacher, H.-G. Fritz, H. Musso. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 3, 180 (1975).
- [60] V.T. Hoffmann, H. Musso. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **26**, 10, 1006 (1987).
- [61] R.J. Ternansky, D.W. Balogh, L.A. Paquette. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 16, 4503 (1982).
- [62] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 5696, 666 (2004).
- [63] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 3, 183 (2007).
- [64] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R.O. Jones, Y. Ando. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 12, 125 502 (2004).
- [65] L. Guan, K. Suenaga, S. Iijima. *Nano Lett.* **8**, 2, 459 (2008).
- [66] L.-M. Peng, Z.L. Zhang, Z.Q. Xue, Q.D. Wu, Z.N. Gu, D.G. Pettifor. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 15, 3249 (2000).
- [67] L.F. Sun, S.S. Xie, W. Liu, W.Y. Zhou, Z.Q. Liu, D.S. Tang, G. Wang, L.X. Qian. *Nature* **403**, 384 (2000).
- [68] M. Popov, M. Kyotani, R.J. Nemanich, Y. Koga. *Phys. Rev. B* **65**, 033 408 (2002).

- [69] V.D. Blank, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko, N.A. Lvova, S.Y. Martyushov, B.N. Mavrin, D.M. Popova, M.Y. Popov, E.V. Tatyatin, A.A. Zakhidov. *Physica B* **382**, 1–2, 58 (2006).
- [70] S. Rols, I.N. Goncharenko, R. Almairac, J.L. Sauvajol, I. Mirebeau. *Phys. Rev. B* **64**, 153 401 (2001).
- [71] Y. Omata, Y. Yamagami, K. Tadano, T. Miyake, S. Saito. *Physica E* **29**, 454 (2005).
- [72] M. Hu, Z. Zhao, F. Tian, A.R. Oganov, Q. Wang, M. Xiong, C. Fan, B. Wen, J. He, D. Yu, H.-T. Wang, Bo Xu, Y. Tian. *Sci. Rep.* **3**, 1331 (2013).
- [73] T. Yildirim, O. Gulseren, C. Kilic, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **62**, 19, 12648 (2000).
- [74] Y. Omata, Y. Yamagami, K. Tadano, T. Miyake, S. Saito. *Physica E* **29**, 454 (2005).
- [75] S.F. Braga, D.S. Galvao. *Chem. Phys. Lett.* **419**, 394 (2006).
- [76] Ю.А. Баймова, Р.Т. Мурзаев, С.В. Дмитриев. *ФТТ* **56**, 10, 1946 (2014).
- [77] J.A. Baimova, Bo Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Phys. Status Solidi RRL* **8**, 4, 336 (2014).
- [78] З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А. Федоров. *Письма в ЖЭТФ* **56**, 1, 26 (1992). [Z.Ya. Kosakovskaya, L.A. Chernozatonskii, E.A. Fedorov. *JETP Lett.* **56**, 1, 26 (1992)].
- [79] A.V. Krashennnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, F. Banhart. *Phys. Rev. B* **66**, 245 403 (2002).
- [80] А.Ф. Гончаров, И.Н. Макаренко, С.М. Стишов. *ЖЭТФ* **96**, 670 (1989). [A.F. Goncharov, I.N. Makarenko, S.M. Stishov. *Sov. Phys. JETP* **69**, 380 (1989)].
- [81] K.J. Takano, H. Harashima, M. Wakatsuki. *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 5A, L860 (1991).
- [82] W.L. Mao, Ho-K. Mao, P.J. Eng, T.P. Trainor, M. Newville, C.-C. Kao, D.L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, R.J. Hemley. *Science* **302**, 425 (2003).
- [83] Y. Wang, J.E. Panzik, B. Kiefer, K.K.M. Lee. *Sci. Rep.* **2**, 520 (2012).
- [84] P. Siemsen, R.C. Livingston, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2632 (2000).
- [85] M.M. Haley. *Pure Appl. Chem.* **80**, 3, 519 (2008).