

17,16

Алмазоподобные фазы, получаемые из фуллереноподобных кластеров

© Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2015 г.)

Исследованы геометрически оптимизированная структура и свойства тринадцати углеродных алмазоподобных фаз, получающихся при сшивке или совмещении фуллереноподобных кластеров C_4 , C_6 , C_8 , C_{12} , C_{16} , C_{24} или C_{48} . Атомы в структурах этих фаз находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Расчеты выполнены методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Рассчитанные значения структурных характеристик и свойств (энергий сублимации, объемных модулей, ширины запрещенных зон, рентгенограмм) изученных алмазоподобных фаз значительно отличаются от соответствующих величин для кубического алмаза.

1. Введение

Фуллерены — наноаллотропы углерода, состоящие из трех координированных атомов [1,2], структура которых подчиняется правилу Эйлера для выпуклых многогранников [3]. Поверхность фуллеренов образована атомами углерода, находящимися в вершинах пяти- и шестиугольников. Практическое использование фуллеренов возможно в медицинских целях, нанопотонике, для получения адсорбирующих материалов, а также абразивных и конструкционных материалов [4–6]. Получить конструкционные материалы с высокими прочностными свойствами можно при всестороннем сжатии фуллереновых конденсатов (фуллеритов). Первые работы в этом направлении были выполнены несколькими научными группами [7–13]. При давлении ~ 1 GPa и температуре 470 K в фуллерите, изначально состоящем только из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, часть атомов начинает переходить в sp^3 -состояние [12]. За счет этого между фуллеренами образуются ковалентные связи и формируется гибридная структура из sp^2 - и sp^3 -атомов. При увеличении давления доля sp^3 -гибридизированных атомов увеличивается, так что при давлениях больше 17 GPa практически все атомы переходят в четырехкоординированное состояние и образуются фазы с алмазоподобной структурой [10,14–16]. Теоретические исследования алмазоподобных фаз, которые можно получить из фуллеренов и фуллереноподобных кластеров, были выполнены в ряде работ [17–23]. В результате теоретического анализа была установлена возможность существования шести таких фаз: суперкубана и тетраэдрического алмаза [17], простого кубического фуллерита C_{24} [18,19], T -углерода [20,21], углеродного содалита [22], ГЦК-фазы C_{12} [23]. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы определить, какие еще алмазоподобные фазы можно получить из фуллереноподобных кластеров. Модельная схема получения алмазоподобных фаз из различных предшественников была предложена

в работах [24,25]. На основе этой схемы ранее были исследованы алмазоподобные фазы L -, T - и S -групп, соответственно получаемые из графеновых слоев, углеродных нанотрубок и трехмерных графитов [26–28]. В настоящей работе приведены результаты расчетов структуры и свойств тринадцати углеродных алмазоподобных фаз с кристаллографически эквивалентными позициями атомов, которые модельно получаются в результате сшивки или совмещения последней группы предшественников — фуллереноподобных кластеров.

2. Методическая часть

Структуры углеродных алмазоподобных фаз были получены из фуллереноподобных кластеров, состоящих из трехкоординированных атомов, при использовании модельной методики, описанной в работах [24,25]. Алмазоподобные фазы, образующиеся из кластерных нанопредшественников структурной группы $[0D_c, 3]$, обозначаются как C -фазы.

Поскольку в настоящей работе изучались алмазоподобные фазы с кристаллографически эквивалентными атомными позициями, для их получения были рассмотрены кластерные предшественники, позиции атомов в которых также были эквивалентными. Такие кластеры представляют собой фуллереноподобные молекулы с углеродным каркасом в форме правильных и полуправильных многогранников и призм [24,25]. Число правильных и полуправильных кластеров ограничено тремя и семью соответственно, тогда как число призмобразных кластеров бесконечно. Дальнейшее уменьшение числа кластеров следует из того, что любая трехмерно упорядоченная структура алмазоподобной фазы может содержать оси симметрии только второго, третьего, четвертого и шестого порядков. На основе этого ограничения в качестве предшественников не могут быть использованы следующие кластеры: C_{20} , C_{60} (два полиморфа) и C_{120} , все призматические кластеры, за исключением C_6 , C_{12}

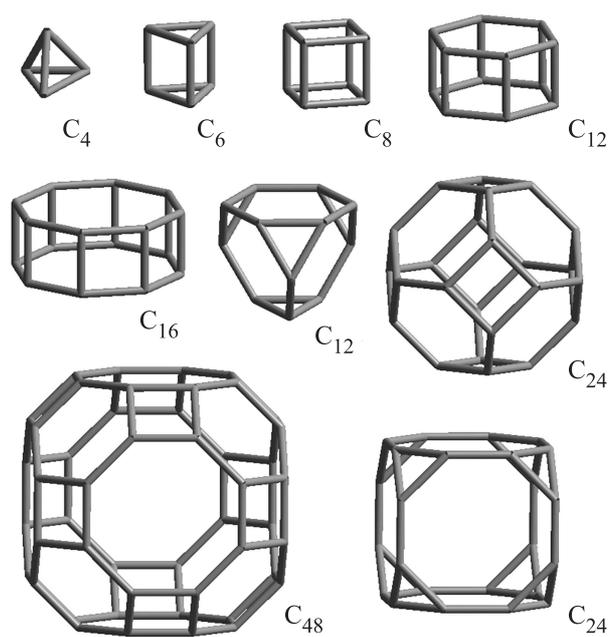


Рис. 1. Структуры фуллереноподобных кластеров.

и C₁₆. В последнем призматическом кластере (C₁₆) ось симметрии восьмого порядка вырождается в ось четвертого порядка в случае изменения длин половины связей на основаниях призмы. Фуллереноподобные кластеры, использованные для построения С-фаз, приведены на рис. 1.

Первый механизм модельного получения структур С-фаз — сшивка кластеров, при которой происходит образование связей между парой или группой атомов ближайших кластеров (рис. 2). Фазы, которые получаются в результате сшивки кластеров, называются СА-фазами [29]. Второй способ получения алмазоподобных С-фаз заключается в совмещении эквивалентных граней соседних кластеров с последующим удалением половины совпавших атомов (рис. 3). Совмещать соседние кластеры можно вершинами, ребрами или гранями. При совмещении ребер или вершин кластеров координа-

ционное число атомов становится равным пяти или шести соответственно. В алмазоподобных фазах атомное координационное число должно быть равно четырем, такое число получается только при совмещении граней кластеров. Для обозначения С-фаз, полученных в процессе совмещения фуллереноподобных кластеров, используются символы СВ.

Таблица 1. Структурные характеристики и координация фуллереноподобных кластеров, необходимая для получения структур алмазоподобных фаз

Кластер	Кольцевой параметр	Точечная группа	Координационное число	
			Сшивка	Совмещение
C ₄	3 ³	$\bar{4}3m$	4	—
C ₆	3 ¹ 4 ²	$\bar{6}m2$	3, 6	—
C ₈	4 ³	$m\bar{3}m$	4, 8	—
C ₁₂	4 ² 6 ¹	$6/mmm$	3, 6, 12	3
C ₁₂	3 ¹ 6 ²	$\bar{4}3m$	4, 6, 12	4
C ₁₆	4 ² 8 ¹	$8/mmm$	4	4
C ₂₄	4 ¹ 6 ²	$m\bar{3}m$	4, 6, 8, 12	4, 6
C ₂₄	3 ¹ 8 ²	$m\bar{3}m$	3, 6, 8, 12	3, 8
C ₄₈	4 ¹ 6 ¹ 8 ¹	$m\bar{3}m$	6, 8, 12	6, 8, 12

Для образования трехмерных кристаллических структур алмазоподобных фаз каждый кластер должен быть сшит или совмещен, как минимум, с тремя ближайшими кластерами, чтобы образовать структурный мотив, подобный одноузловым 3D-сеткам структурной группы [3D_c,3]. Максимальное координационное число для кластеров, соответствующее плотной упаковке, не может превосходить двенадцати. Однако не из всех пространственных упаковок кластеров можно сформировать С-фазы с эквивалентными позициями атомов. Количество и форма граней фуллереноподобных кластеров, состоящих из четного числа атомов, задают ограничения на построение из них алмазоподобных фаз. Результаты проведенного анализа всех возможных координаций кластеров, из которых могут быть получены алмазоподобные фазы, приведены в табл. 1.

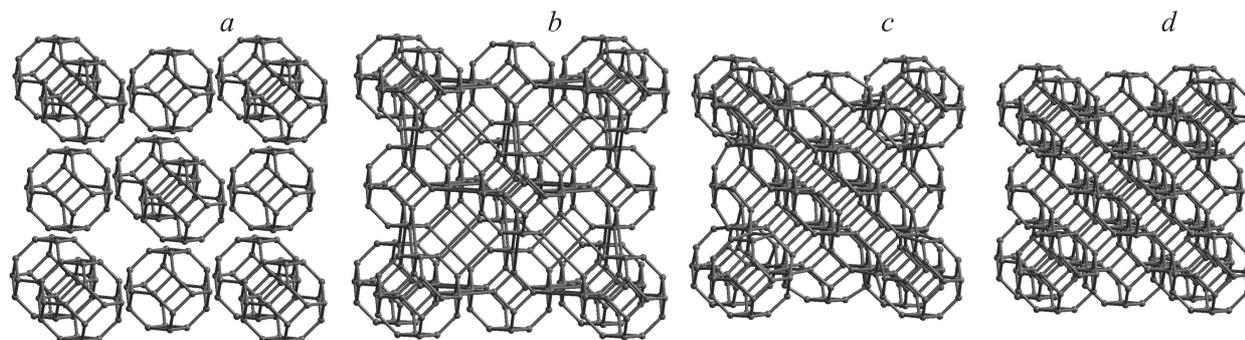


Рис. 2. Получение структуры фазы СА6 из фуллереноподобных кластеров C₂₄. a — кластеры C₂₄ в ГЦК-упаковке, b — сшивка кластеров, c — геометрическая оптимизация сшитых кластеров, d — конечная структура алмазоподобной фазы СА6.

Таблица 2. Кластеры-предшественники, кольцевые параметры (Rng), пространственные группы и параметры элементарных ячеек (a, c, Z) алмазоподобных C -фаз

Фаза	Предшественник	Rng	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z, atom
CA1	C_4	$3^3 12^3$	$Fd\bar{3}m$	7.588	7.588	32
CA2	C_6	$3^1 4^2 8^3$	$P6_3/mmc$	5.015	5.062	12
CA3	C_8	$4^3 8^3$	$Im\bar{3}m$	4.895	4.895	16
CA4	C_{24}	$4^3 6^2 8^1$	$Pm\bar{3}m$	5.946	5.946	24
CA5	C_{16}	$4^3 8^3$	$I4/mmm$	7.185	4.802	32
CA6	C_{24}	$4^2 6^4$	$Im\bar{3}m$	4.393	4.393	12
CA7	C_{48}	$4^3 6^1 8^2$	$Im\bar{3}m$	7.552	7.552	48
CA8	C_{48}	$4^3 6^1 8^2$	$Im\bar{3}m$	9.319	9.319	96
CA9	C_{24}	$4^3 6^2 12^1$	$Fd\bar{3}m$	12.444	12.444	192
CA10	C_{12}	$4^3 6^1 8^2$	$R\bar{3}m$	6.843	7.371	36
CA11	C_{12}	$4^3 6^1 8^2$	$P6_3/mmc$	6.831	4.966	24
CA12	C_4	$3^3 8^1 12^2$	$Im\bar{3}m$	9.249	9.249	48
CB	C_{48}	$3^1 4^1 6^2 8^2$	$Fm\bar{3}m$	9.513	9.513	96

Первоначально кристаллические структуры алмазоподобных фаз, найденные по описанной выше методике, подвергали геометрической оптимизации методом MM2 [30]. Атомные позиции, уточненные в результате этой геометрической оптимизации, были использованы для дальнейшей релаксации структуры методом теории функционала плотности (DFT) [31] в программном пакете Quantum ESPRESSO [32]. DFT-расчеты энергетических характеристик и плотностей электронных состояний алмазоподобных C -фаз были проведены в обобщенном градиентном приближении (GGA) с гибридным функционалом обменно-корреляционной энергии B3LYP [33]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Для вычислений использовалась сетка из k -точек $12 \times 12 \times 12$ в зонах Бриллюэна, рассчитанная по методу Монхорста-Пака [34], и энергия отсечки 60 Ry.

Модули объемной упругости алмазоподобных фаз были определены по методике из работы [35]. Атомарные

объемы и полные энергии, необходимые для расчета объемных модулей, были вычислены методом GGA-DFT.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы C -фаз рассчитаны при использовании стандартной методики, описанной в работе [36], и значений параметров элементарных ячеек и координат атомов, которые были найдены методом GGA-DFT.

3. Результаты

Теоретический анализ, проведенный в настоящей работе, показал возможность построения из фуллереноподобных кластеров пятнадцати алмазоподобных структур с эквивалентными позициями атомов. Четырнадцать из них получают в процессе сшивки кластеров, а одна структура — совмещением кластеров. В результате геометрической оптимизации этих структур, выполненной методом DFT, установлена возможность устойчивого существования тринадцати алмазоподобных C -фаз, структуры которых изображены на рис. 4. Двенадцать CA -фаз получают сшивкой фуллереноподобных кластеров, в результате совмещения кластеров была сформирована только одна фаза — CB (табл. 2).

Для тринадцати C -фаз были определены кольцевые параметры (Rng), пространственные группы симметрии, параметры элементарных ячеек (a, c) и число атомов в них (Z) (табл. 2). В результате анализа кольцевых параметров алмазоподобных фаз установлено, что структуры C -фаз обязательно наследуют три кольца из ковалентных связей, характерные для кластеров-предшественников (табл. 1). Кольца из трех звеньев содержатся в четырех фазах, четырехчленные кольца — в одиннадцати фазах, шестичленные кольца — в восьми фазах, восьмизвенные — в десяти фазах, кольца из двенадцати звеньев наблюдаются в структурах трех C -фаз. При определении пространственных групп симметрии кристаллических решеток алмазоподобных фаз было установлено, что

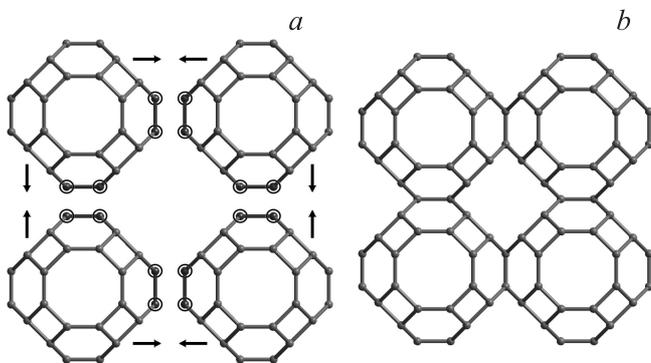


Рис. 3. Формирование кристаллической структуры фазы CB в результате совмещения кластеров C_{48} . a — совмещение квадратных граней кластеров C_{48} , b — фрагмент структуры алмазоподобной фазы CB после геометрической оптимизации совмещенных кластеров.

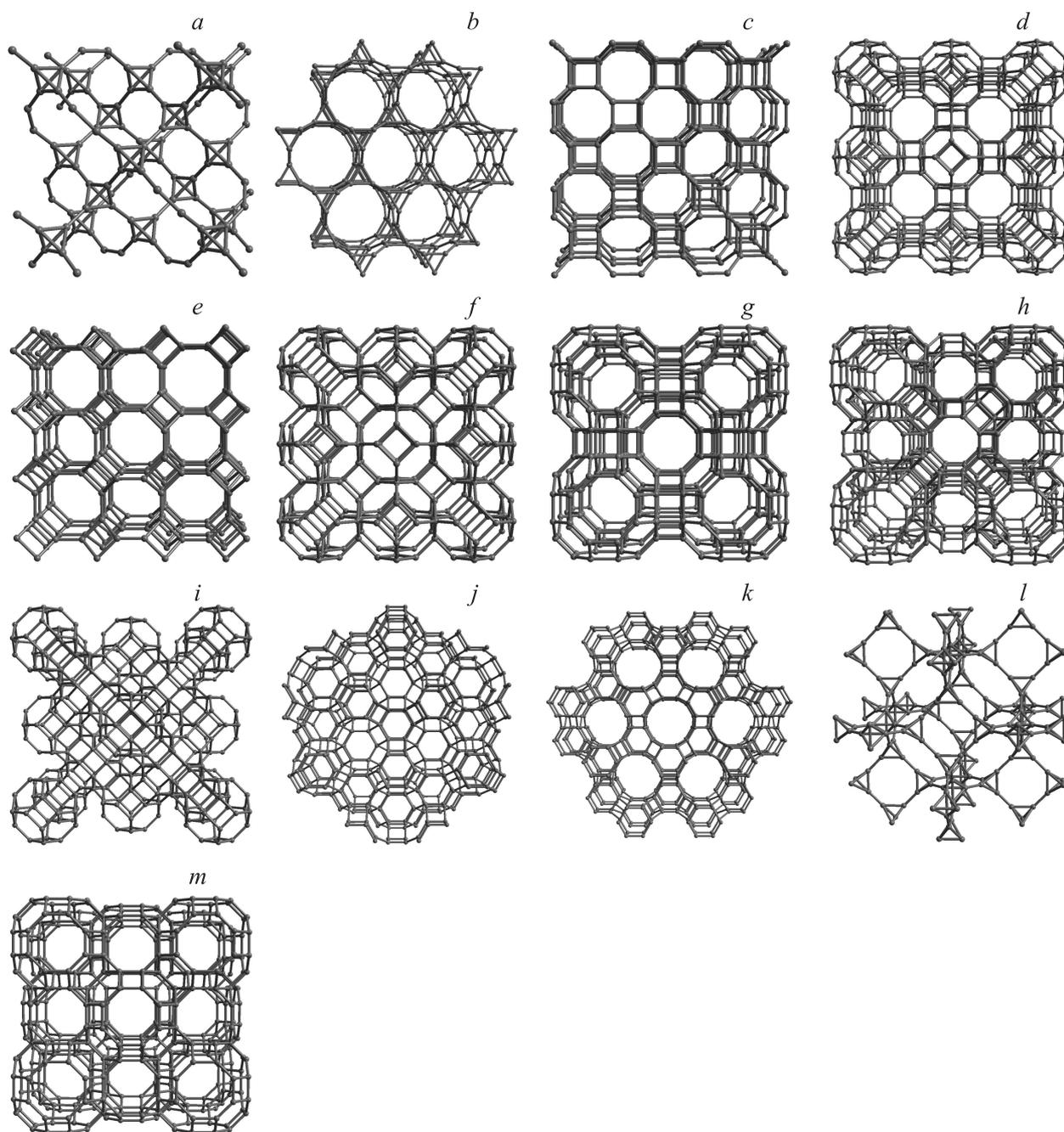


Рис. 4. Фрагменты геометрически оптимизированных структур алмазоподобных *C*-фаз. *a* — CA1, *b* — CA2, *c* — CA3, *d* — CA4, *e* — CA5, *f* — CA6, *g* — CA7, *h* — CA8, *i* — CA9, *j* — CA10, *k* — CA11, *l* — CA12, *m* — CB.

элементарные ячейки *C*-фаз принадлежат следующим сингониям: кубической (CA1, CA3, CA4, CA6–CA9, CA12, CB), гексагональной (CA2, CA11), тетрагональной (CA5) и тригональной (CA10) (табл. 2).

В структурах всех алмазоподобных фаз рассчитаны длины межатомных связей (L_i , где $i = 1-4$) и углы между связями (β_{ij} , где $i = 1-3$; $i < j \leq 4$), величины которых приведены в табл. 3. Длины связей изменяются в интервале значений от 1.4225 (для фазы CA1) до 1.6472 Å (CA10). В структуре фазы CA6 все длины

межатомных связей равны, тогда как в фазах CA1, CA3 и CA7 имеется по две различные длины связей, три различные связи наблюдаются в фазах CA2, CA4, CA12 и CB, четыре различные длины ковалентных связей характерны для фаз CA5, CA8–CA11. Величины углов между связями в алмазоподобных *C*-фазах находятся в диапазоне от 59.46 (CA12) до 148.33° (CA12). Два неэквивалентных угла наблюдается в структурах фаз CA1, CA3 и CA6, три различных угла — в фазах CA4 и CA7, четыре угла — в фазах CA2,

Таблица 3. Длины ковалентных связей L_i , (Å) и углы между связями β_{ij} , ($^\circ$) в структурах алмазоподобных фаз, получаемых из фуллереноподобных кластеров

Фаза	L_1	L_2	L_3	L_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}
CA1	1.4225	1.5209	1.5209	1.5209	144.74	144.74	144.74	60.00	60.00	60.00
CA2	1.4594	1.5520	1.5520	1.5757	130.90	130.90	130.89	60.00	90.00	90.00
CA3	1.4768	1.5950	1.5950	1.5950	125.26	125.26	125.26	90.00	90.00	90.00
CA4	1.4792	1.5828	1.6064	1.6064	135.00	120.00	120.00	90.00	90.00	90.00
CA5	1.5404	1.5284	1.5901	1.6064	126.82	90.00	135.00	122.05	90.00	90.00
CA6	1.5531	1.5531	1.5531	1.5531	90.00	120.00	120.00	120.00	120.00	90.00
CA7	1.5465	1.5465	1.5890	1.5890	120.00	135.00	90.00	90.00	135.00	90.00
CA8	1.5373	1.6151	1.5368	1.5806	120.00	135.00	91.41	90.00	88.59	124.44
CA9	1.5832	1.5411	1.6144	1.5423	143.96	88.69	91.31	90.00	120.00	120.00
CA10	1.5207	1.5258	1.6472	1.5750	134.83	90.00	124.22	120.00	92.21	87.79
CA11	1.5283	1.5327	1.6193	1.5897	134.59	90.00	125.85	120.00	90.00	90.00
CA12	1.4389	1.5372	1.5127	1.5127	135.00	148.33	148.33	9.46	59.46	61.07
CB	1.5204	1.5376	1.5194	1.5194	90.00	135.00	135.00	120.00	120.00	60.00

Таблица 4. Параметры деформации (Def) и напряжения (Str), плотность ρ , разностные полные энергии ΔE_{diam} , сублимационные энергии E_{sub} , ширины запрещенных зон Δ и объемные модули B_0 алмазоподобных C-фаз (буквами *a* и *b* — помечены численные значения свойств из работ [26] и [27] соответственно)

Фаза	Def, $^\circ$	Str, Å	ρ , g/cm 3	ΔE_{diam} , eV/atom	E_{sub} , eV/atom	Δ , eV	B_0 , GPa
LA1	0.0	0.000	3.428 ^a	0.00	7.86 ^a	5.44 ^a	445.1 ^b
CA1	254.2	0.246	1.461	1.43	6.43	2.41	177.1
CA2	152.7	0.128	2.171	0.94	6.92	1.90	249.8
CA3	105.8	0.193	2.720	0.71	7.15	3.95	346.2
CA4	105.0	0.201	2.276	0.80	7.06	2.91	284.5
CA5	113.9	0.128	2.575	0.88	6.97	2.66	315.8
CA6	81.1	0.018	2.824	0.42	7.44	3.96	350.5
CA7	120.0	0.085	2.223	0.99	6.86	3.32	269.6
CA8	109.4	0.122	2.366	0.89	6.96	3.11	274.5
CA9	114.0	0.114	1.987	1.04	6.82	3.69	239.2
CA10	109.0	0.176	2.402	0.84	7.02	4.37	273.3
CA11	110.4	0.148	2.386	0.87	6.98	4.18	280.0
CA12	251.7	0.229	1.210	1.51	6.35	2.14	141.2
CB	141.1	0.134	2.224	0.69	7.16	3.34	277.6

CA5, CA11, CA12 и CB, пять углов — в фазе CA9, шесть разных углов β_{ij} имеется в структурах фаз CA8 и CA10.

Характеристиками искажения кристаллических структур алмазоподобных фаз относительно структуры кубического алмаза (LA1) являются параметры Def [37] и Str [26]. Параметр деформации Def, определяющий отклонение углов β_{ij} от алмазного угла 109.47° , для C-фаз изменяется от 81.1 (CA6) до 254.2° (CA1) (табл. 4). Для C-фаз параметр напряжения Str, характеризующий отличие длин межатомных связей L_{ji} в конкретной структуре от длины связи в алмазе, принимает значения от 0.018 (CA6) до 0.246 Å (CA1) (табл. 4).

Плотности ρ алмазоподобных фаз были найдены при использовании рассчитанных равновесных параметров элементарных ячеек (табл. 4). Величины плотностей всех C-фаз меньше алмазной плотности на величину от 17.6 (для фазы CA6) до 64.7% (CA12).

Для C-фаз также были определены разностные полные энергии относительно полной энергии кубического алмаза (ΔE_{diam}), а также энергии сублимации (E_{sub}), значения которых приведены в табл. 4. Энергии сублимации алмазоподобных C-фаз принадлежат интервалу значений от 6.35 (CA12) до 7.44 eV/atom (CA6) и уступают E_{sub} алмаза (LA1) на величину от 5.3 до 19.2% соответственно.

На рис. 5 представлены расчетные плотности электронных состояний (DOS) углеродных алмазоподобных фаз, полученных из фуллереноподобных кластеров. По данным DOS-картин были определены ширины запрещенных зон C-фаз (табл. 4). Расчеты показали, что значение ширины запрещенной зоны каждой алмазоподобной C-фазы меньше соответствующего значения для кубического алмаза на величину от 1.07 eV для фазы CA10 до 3.54 eV для CA2.

Для изучения поведения алмазоподобных фаз при сильном сжатии ($0.941 < V/V_0 < 1$) были рассчитаны

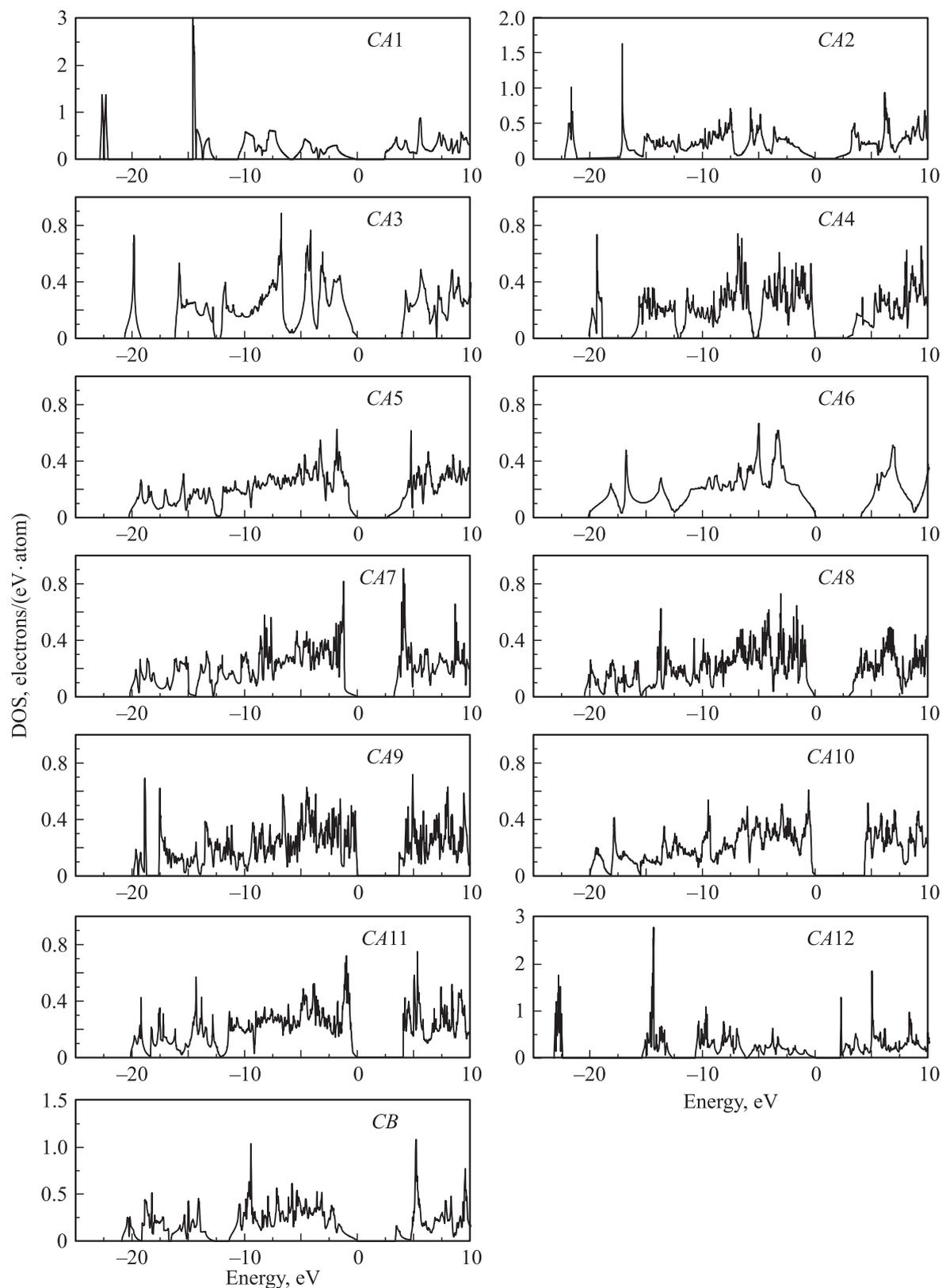


Рис. 5. Плотности электронных состояний алмазоподобных фаз (за ноль по шкале энергии принято значение максимальной энергии электронов валентной зоны).

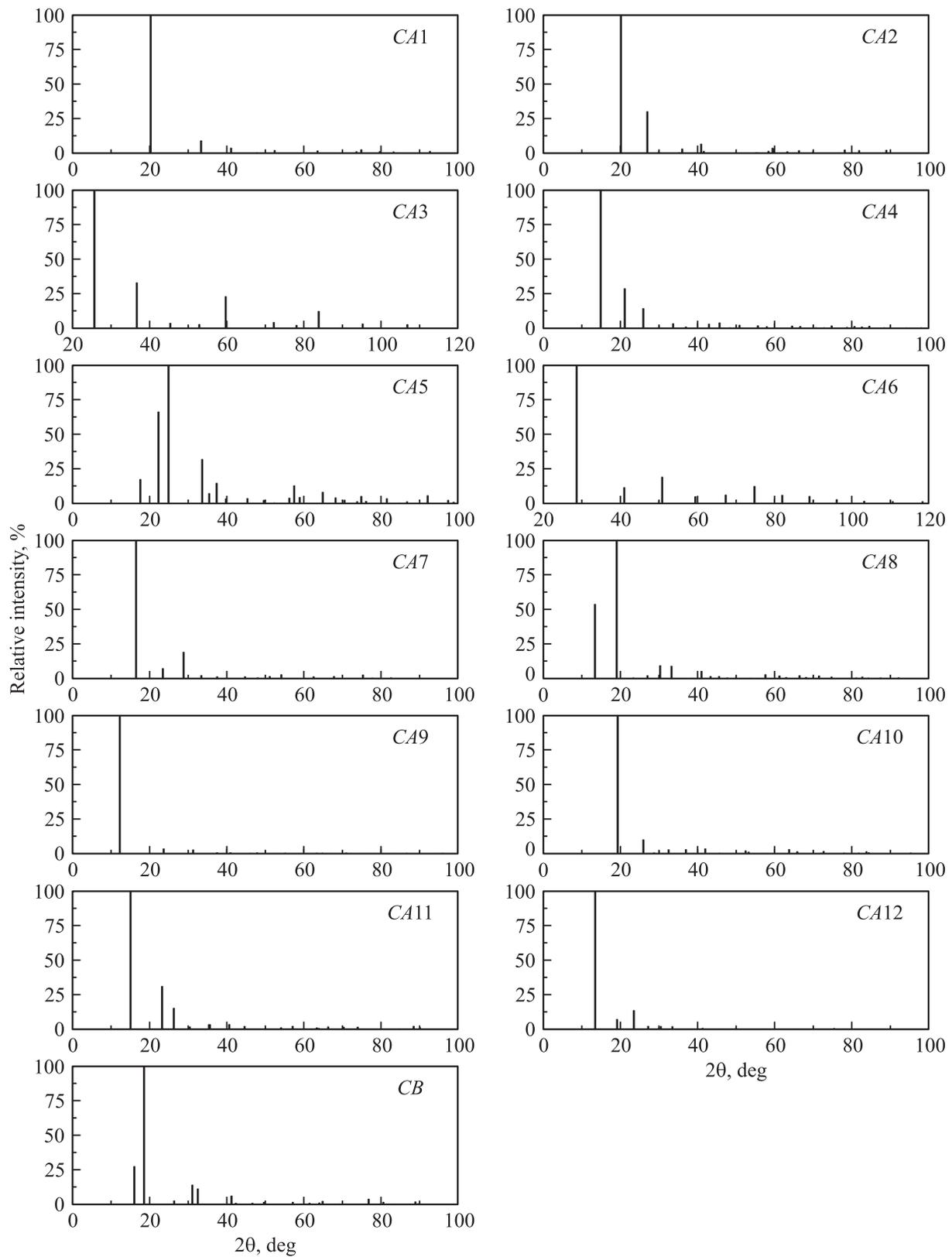


Рис. 6. Порошковые штрих-рентгенограммы углеродных алмазоподобных фаз, полученных из фуллереноподобных кластеров.

Таблица 5. Рентгеновские дифракционные максимумы наибольшей интенсивности для синтезированных углеродных соединений (d и I — межплоскостное расстояние и относительная интенсивность дифракционного пика соответственно; звездочкой помечены приближительные значения)

Соединение	$d_1, \text{Å}$	$I_1, \%$	$d_2, \text{Å}$	$I_2, \%$	$d_3, \text{Å}$	$I_3, \%$
Кубический алмаз [38]	2.060	100	1.261	27	1.0754	16
Лонсдейлит [39]	2.19	100*	2.06	100*	1.26	75*
Кубическая фаза [40]	2.770	100*	2.467	100*	3.208	50*
2H-графит [41]	3.376	100	2.039	6	1.6811	4
Фуллерит C_{60} [42]	8.160	100	5.007	92	4.272	70
Фуллерит C_{70} [43]	5.294	100	4.510	79	8.630	63

модули объемной упругости. Значения объемных модулей C -фаз при отсутствии напряжений (B_0) изменяются от 141.2 (CA12) до 350.5 GPa (CA6) и уступают соответствующему значению модуля кубического алмаза на 21.3–68.3% (табл. 4).

Расчет порошковых рентгенограмм алмазоподобных C -фаз выполнен для возможности экспериментальной идентификации этих фаз в синтезированных углеродных материалах (рис. 6). Полученные рентгенограммы были сопоставлены с экспериментальными рентгенограммами кубического алмаза [38], лонсдейлита [39], кубической алмазоподобной фазы [40], 2H-графита [41], а также фуллеритов C_{60} [42] и C_{70} [43], для каждой из которых в табл. 5 приведено по три основных дифракционных пика. В результате сопоставления установлено, что рентгенограммы всех C -фаз сильно отличаются от рентгенограмм алмаза, лонсдейлита и кубического полиморфа алмаза, так как отклонение углового положения ($\Delta 2\theta$) трех основных пиков этих фаз от экспериментальных значений превышает 0.93° . Рентгенограммы модельно исследованных алмазоподобных фаз сопоставимы с рентгенограммами углеродных соединений, состоящих из трехкоординированных атомов. Так, положение 100%-максимумов фаз CA3 и CA5 близко к положению главного максимума 002 графита ($\Delta 2\theta \sim 0.65^\circ$). Наиболее интенсивные максимумы фаз CA1 и CA2 располагаются близко к 70%-максимуму 311 фуллерита C_{60} ($\Delta 2\theta \sim 0.6^\circ$), а для фазы CB — близко к 92%-максимуму 220 ($\Delta 2\theta = 0.93^\circ$). Для алмазоподобной фазы CA7 положение 100%-максимума почти совпадает с положением главного пика 110 фуллерита C_{70} ($\Delta 2\theta = 0.15^\circ$). Кроме того, с 79%-максимумом 112 фуллерита C_{70} могут перекрываться 100%-максимумы фаз CA8 и CA10 ($\Delta 2\theta$ не превышает 0.65°).

4. Заключение

В настоящей работе выполнены теоретические расчеты структуры и свойств углеродных алмазоподобных фаз, получаемых из фуллереноподобных кластеров. Кристаллические структуры двенадцати C -фаз модельно

были получены в результате сшивки кластеров. Структура одной фазы (CB) сформирована в процессе совмещения фуллереноподобных кластеров. По результатам DFT-расчетов для C -фаз были определены различные структурные характеристики, сублимационные энергии, модули объемной упругости и плотности электронных состояний. Также были рассчитаны порошковые рентгенограммы алмазоподобных фаз по структурным параметрам, найденным методом DFT.

Расчеты методом DFT также показали неустойчивость двух C -фаз, первоначально оптимизированных методом молекулярной механики MM2. Неустойчивыми по результатам *ab initio* расчетов являются высокосимметричная структура из сшитых кластеров C_{24} в ОЦК-упаковке (рис. 7) и хиральная фаза $P6_222$ из полимеризованных тетраэдрических кластеров C_4 , расположенных в узлах кристаллической решетки фазы SA2 [27]. В процессе оптимизации происходит деструкция структуры этих фаз.

При использовании схемы получения структур из фуллереноподобных кластеров в результате их сшивки или совмещения кроме алмазоподобных фаз с ковалентным типом связей, относящихся к структурной группе $[3D_c, 4]_{CV}$, можно получить фазы со смешанным ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом связей, относящиеся к группе $[2D_c, 4]_{CV}$ [24,25]. Пример изображения оптимизированной структуры одной из таких фаз приведен на рис. 8, а. Кроме того, на основе C -фаз можно получить ряд автоинтеркалированных соединений из структурной группы $[3D_c, 4]_{CV}$ [24,25]. Фрагменты кристаллической структуры двух из таких фаз — тетраэдра [2] и ОЦК-структуры на основе алмазоподобной фазы CA9 — приведены на рис. 8, б и 8, с соответственно.

Значение энергии сублимации алмазоподобной фазы CA6 не более чем на 5.3% меньше соответствующего значения для кубического алмаза (LA1), поэтому эта фаза является наиболее устойчивой из всех C -фаз. Энергии сублимации остальных C -фаз уступают E_{sub} алмаза на величину, находящуюся в диапазоне от 8.8 (CB)

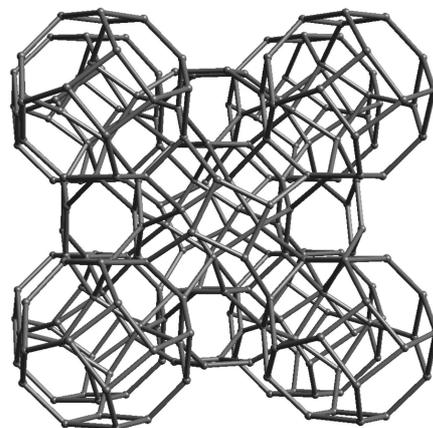


Рис. 7. Трехмерная одноузловая алмазоподобная сетка, относящаяся к пространственной группе $I432$.

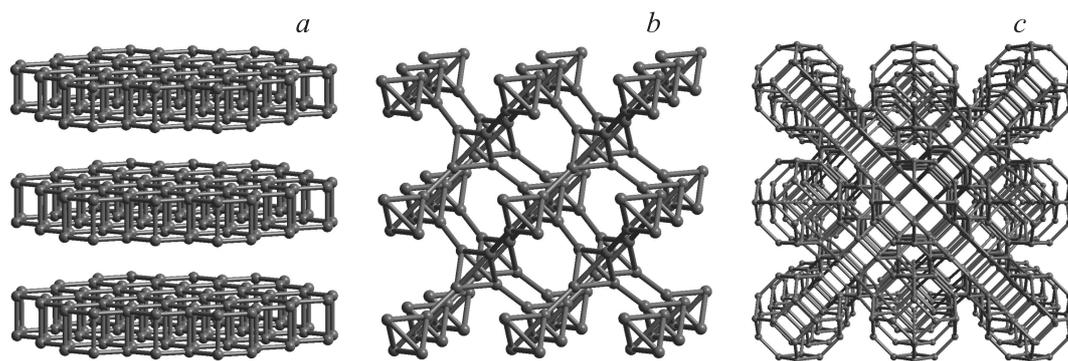


Рис. 8. Кристаллические решетки слоевой алмазоподобной фазы (а) и автоинтеркалированных фаз CA1 (тетраэдрал) (b) и CA9 (c).

до 19.2% (CA12). Прослеживается взаимосвязь между параметром деформации и энергией сублимации фазы: E_{sub} линейно уменьшается при увеличении Def. Свидетельством устойчивости еще не синтезированных углеродных C-фаз может быть также наличие в них структурных звеньев, присутствующих в синтезированных углеводородных молекулах. К таким фазам относятся: 1) CA1, структура которой построена на основе фрагментов, подобных углеродному тетраэдрическому каркасу молекулы тетраэдрана [44]; 2) фаза CA2, которая содержит фрагменты углеродного каркаса, аналогичные углеродному каркасу экспериментально полученного призмана [45]; 3) CA3 и CA4, структурные звенья которых имеют вид углеродного остова молекулы кубана [46]; 4) фаза CA6, состоящая из полимеризованных циклобутановых колец [47].

Можно предложить три способа синтеза алмазоподобных фаз из фуллереноподобных кластеров. Первый возможный способ синтеза C-фаз заключается в полимеризации фуллеренов и ненасыщенных углеводородных молекул при высоком давлении подобно получению полимеризованных фуллеритов C_{60} [7–16]. Второй путь синтеза алмазоподобных материалов — фотополимеризация молекул-предшественников при интенсивном облучении исходного конденсата светом видимого или ультрафиолетового диапазонов [48,49]. Кроме того, алмазоподобные фазы также могут быть получены в результате полимеризации гипотетических графеновых слоев L_{4-8} [50–52] (CA3 и CA5), L_{4-6-12} [50,52,53] (CA6, CA10 и CA11), L_{3-12} [50,52] (CA2) или их фрагментов при высоком давлении. Фуллерены или другие молекулы-предшественники во всех перечисленных путях синтеза должны иметь углеродные остовы, подобные структурным звеньям искомым алмазоподобных фаз.

По проводящим свойствам C-фазы являются полупроводниками или диэлектриками. Полупроводниками могут быть углеродные материалы на основе алмазоподобных фаз CA2 ($\Delta = 1.90$ eV) и CA12 (2.14 eV), структуры которых образованы множествами ковалентно связанных призмобразных или тетраэдрических кластеров соответственно. Другие C-фазы имеют большие

ширины запрещенных зон (2.41–4.37 eV). Расчеты модулей объемной упругости C-фаз показали, что фазы CA3, CA5 и CA6 должны иметь высокие прочностные характеристики, сопоставимые с карбидом вольфрама [54]. Объемные модули остальных алмазоподобных фаз меньше алмазного модуля более чем в 1.5 раза, но их значения близки к величине объемного модуля карбида кремния [55]. Теоретические порошковые рентгенограммы C-фаз можно применять для идентификации этих фаз в синтезированных углеродных материалах. Главные дифракционные максимумы фаз CA1, CA2, CA4, CA7–CA12 и CB располагаются в интервале углов 2θ от 12.3 до 20.2°, что значительно облегчает идентификацию этих фаз. Для алмазоподобных фаз CA3, CA5 и CA6 максимумы наибольшей интенсивности находятся достаточно близко (24.8–28.7°) к 100%-максимуму 002 гексагонального графита, однако их можно будет идентифицировать по вторичным дифракционным пикам.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] L. Euler. *Novi Commentarii Academiae Scientiarum Petropolitanae* **4**, 140 (1758).
- [4] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. *Фуллерены. Экзамен*, М. (2004). 687 с.
- [5] E. Sheka. *Fullerenes: nanochemistry, nanomagnetism, nanomedicine, nanophotonics*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2011). 312 p.
- [6] Osawa. *Perspectives of fullerene nanotechnology*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht–Boston–London (2002). 386 p.
- [7] M. Nunez-Regueiro, P. Monceau, A. Rassat, P. Bernier, A. Zhab. *Nature* **354**, 289 (1991).
- [8] S.J. Duclos, K. Brister, R.C. Haddon, A.R. Kortan, F.A. Thiel. *Nature* **351**, 380 (1991).
- [9] C.S. Yoo, W.J. Nellis. *Science* **254**, 1489 (1991).
- [10] F. Moshary, N.H. Chen, I.F. Silvera, C.A. Brown, H.C. Dorn, M.S. de Vries, D.S. Bethune. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 466 (1992).

- [11] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter, Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, T. Yagi. *Science* **264**, 1570 (1994).
- [12] I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenkot, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, E.G. Ponyatovsky. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 7491 (1994).
- [13] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Ю.В. Антонов, С.В. Попова, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, Н.Н. Мельник. *Письма в ЖЭТФ* **62**, 4, 328 (1995).
- [14] M. Nunez-Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau. *Nature* **355**, 237 (1992).
- [15] J.-L. Hodeau, J.M. Tonnerre, B. Bouchet-Fabre, M. Nunez-Regueiro, J.J. Capponi, M. Perroux. *Phys. Rev. B* **50**, 10311 (1994).
- [16] H. Hirai, K.-I. Kondo, N. Yoshizawa, M. Shiraishi. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1797 (1994).
- [17] J.K. Burdett, S. Lee. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3063 (1985).
- [18] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. *ФТТ* **46**, 2, 380 (2004).
- [19] В.Л. Бекенев, В.В. Покропивный. *ФТТ* **48**, 7, 1324 (2006).
- [20] X.-L. Sheng, Q.-B. Yan, F. Ye, Q.-R. Zheng, G. Su. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 155703 (2011).
- [21] X.-Q. Chen, H. Niu, C. Franchini, D. Li, Y. Li. *Phys. Rev. B* **84**, 121405(R) (2011).
- [22] A. Pokropivny, S. Volz. *Phys. Status Solidi B* **249**, 9, 1704 (2012).
- [23] M. Hu, F. Tian, Z. Zhao, Q. Huang, B. Xu, Li-M. Wang, H.-T. Wang, Y. Tian, J. He. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24233 (2012).
- [24] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 8, 1640 (2013).
- [25] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *New Carbon Mater.* **28**, 4, 273 (2013).
- [26] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **57**, 1, 192 (2015). [Е.А.]
- [27] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **57**, 6, 1229 (2015).
- [28] E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov. *Diamond Relat. Mater.* **50**, 9 (2014).
- [29] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ЖЭТФ* **146**, 1, 116 (2014).
- [30] N.L. Allinger. *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976); *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 25, 8127 (1977).
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 3B, 864 (1964).
- [32] 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.: Condens. Matter.* **21**, 39, 395502 (2009).
- [33] А.В. Арбузников. *ЖСХ* **48**, S5 (2007).
- [34] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).
- [35] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. *Изв. вузов. Физика* **57**, 6, 24 (2014).
- [36] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М.* (1982). 632 с.
- [37] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. *ЖЭТФ* **140**, 1, 99 (2011).
- [38] H.E. Swanson, R.K. Fuyat. *Standard X-ray diffraction powder patterns. Circular 539. National Bureau of Standards, Washington, D.C.* (1953). V. II. P. 5.
- [39] F.P. Bundy, J.S. Kasper. *J. Chem. Phys.* **46**, 9, 3437 (1967).
- [40] R.B. Aust, H.G. Drickamer. *Science* **140**, 817 (1963).
- [41] I. Sanc. *Pattern: 00-041-1478. Graphite-2H, polytechna (ICDD Grant-in-Aid. Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia* (1990).
- [42] D.E. McCready, M.S. Alnajjar. *Powder Diffraction* **9**, 2, 93 (1994).
- [43] G.V. Narasimha Rao, V.S. Sastry, M. Premila, A. Bharathi, C.S. Sundar, Y. Hariharan, V. Seshagiri, T.S. Radhakrishnan. *Powder Diffraction* **11**, 1, 5 (1996).
- [44] G. Maier, S. Pfriem, U. Schafer, R. Matusch. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 7, 520 (1978).
- [45] T.J. Katz, N. Acton. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8, 2738 (1973).
- [46] P.E. Eaton, T.W. Cole, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 962; 3157 (1964).
- [47] *The chemistry of cyclobutanes / Eds. Z. Rappoport, J. Liebman. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester* (2005). 1226 p.
- [48] A.M. Rao, M. Menon, K.-A. Wang, P.C. Eklund, K.R. Subbaswamy, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster. *Chem. Phys. Lett.* **224**, 106 (1994).
- [49] J. Onoe, A. Nakao, K. Takeuchi. *Phys. Rev. B* **55**, 15, 10051 (1997).
- [50] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B* **248**, 8, 1879 (2011).
- [51] J. Nisar, X. Jiang, B. Pathak, J. Zhao, T.W. Kang, R. Ahuja. *Nanotechnology* **23**, 38, 385704 (2012).
- [52] А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков. *Вестн. Челяб. гос. ун-та. Физика* **25** (316), 40 (2013).
- [53] Q. Song, B. Wang, K. Deng, X. Feng, M. Wagner, J.D. Gale, K. Mullen, L. Zhi. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1, 38 (2013).
- [54] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Металлургия, Челябинск* (1989). 367 с.
- [55] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8th ed. Silicon. Pt. B. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim.* (1959). 923 p.