

18,17

Классификация структурных разновидностей углерода

© Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 28 января 2013 г.)

Предложены новые схемы структурной классификации углеродных фаз и наноструктур, в основу которых положены типы образуемых в материалах химических связей и число ближайших атомов, с которым каждый атом образует ковалентные связи. Классификационные схемы позволяют не только описать уже известные фазы, но и являются методической основой для предсказания новых фаз и наноструктур.

1. Введение

Фазы и наноструктуры, состоящие только из углеродных атомов, несмотря на одинаковый химический состав, демонстрируют разнообразие свойств [1,2]. Имеющиеся классификации углеродных материалов по свойствам — это базы данных, облегчающие решения практических задач материаловедения по поиску материалов с требуемыми свойствами среди известных [3]. Однако зачастую требуются такие материалы, набор свойств которых не соответствует набору свойств ни одного из известных углеродных материалов. Поэтому необходима разработка методологии получения новых материалов с требуемыми наборами свойств. Прежде чем приступить к синтезу новых материалов, необходимо определиться, можно ли их синтезировать, и какими свойствами они могут обладать. Для углеродных материалов разнообразие свойств определяется разнообразием структурных модификаций при неизменном химическом составе [1,2], поэтому целью настоящей работы являлась разработка классификационных схем углеродных фаз и наноструктур с целью предсказания всех возможных структурных разновидностей углерода и определения диапазона варьирования их свойств.

2. Классификация на основе гибридных состояний углеродных атомов

Широкий диапазон свойств углеродных материалов определяется возможностью нахождения в различных гибридных состояниях атомов углерода в разных соединениях. Гибридизация углеродных атомов положена в основу схемы классификации углеродных аллотропов, которая была предложена в работе [4]. Согласно этой схеме, каждое из трех основных валентных состояний характеризует определенную и единственную аллотропную форму: sp^3 -гибридизация соответствует алмазу (3D структура); sp^2 -гибридизация — слоистому графиту (2D структура); sp -гибридное состояние — линейно-цепочечному карбину (1D структура). Согласно

этой схеме фуллерены должны иметь нулевую размерность (относятся к квази-нульмерным аллотропам — 0D), а нанотрубки являются квазиодномерными (1D) аллотропами. Другие формы элементарного углерода считаются переходными, и их разделяют на две большие группы — смешанные и промежуточные формы. К первой группе относят гибридные формы углерода. Вторая группа объединяет углеродные фазы и наноструктуры с промежуточной степенью гибридизации атомов — sp^n , где n — дробное число: $1 < n < 3$, $n \neq 2$. Эту группу в свою очередь разделяют на две подгруппы. Первая, с $1 < n < 2$, включает углеродные моноциклы. Вторая объединяет различные углеродные замкнуто-каркасные структуры с $2 < n < 3$, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки [4]. В зависимости от электронных конфигураций sp^n атомов углерода общая схема классификации углеродных аллотропов может быть представлена в виде конфигурационной диаграммы [4].

Недостатком этой схемы классификации является то, что точки на конфигурационной диаграмме не имеют однозначного смысла, поскольку их можно трактовать как задающие соотношение атомов углерода, находящихся в состояниях sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации, либо как информацию о средней степени гибридизации всех атомов, входящих в состав какого-либо углеродного материала. Однако многие углеродные материалы содержат атомы углерода в нескольких различных состояниях гибридизации, причем не только в sp , sp^2 и sp^3 , но и в промежуточных состояниях sp^n . Например, в фуллерене C_{70} имеется пять различных атомных позиций, соответствующих разным типам гибридизации, и для подобных структур схема [4] несправедлива.

3. Структурная классификация гибридных углеродных фаз

В работе [5] было предложено модифицировать схему [4], разделив ее на две взаимодополняющие классификационные схемы — во-первых, схему, описывающую структурные состояния углеродных аллотропов, во-вторых, схему, классифицирующую возможные состоя-

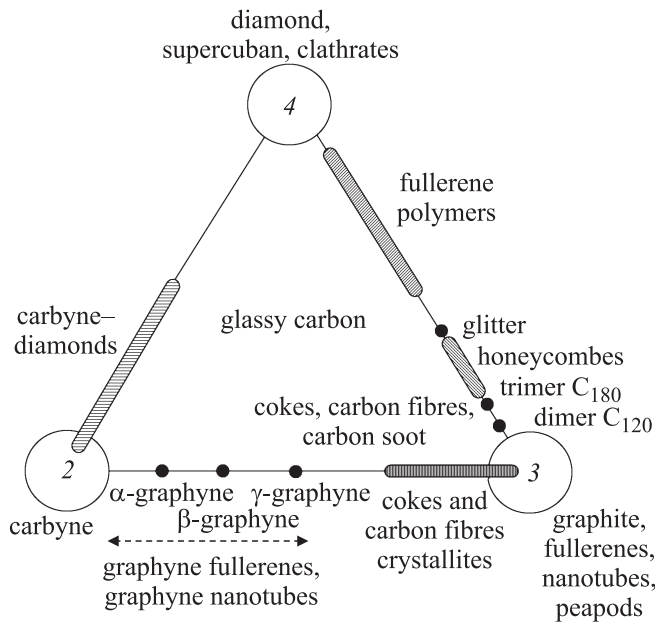


Рис. 1. Схема структурной классификации углеродных материалов по количеству ближайших атомов (2, 3, 4), с которыми каждый атом образует ковалентные связи (курсив — гипотетические структуры).

ния гибридизации отдельного углеродного атома в различных соединениях. Для построения первой диаграммы необходимо абстрагироваться от возможности существования различных (недискретных) промежуточных состояний гибридизации углеродных атомов и считать, что существует только три структурные состояния. При этом предлагается структурное состояние отдельного атома определять по количеству ближайших атомов, с которыми этот атом образует ковалентные связи (2, 3 или 4). Тогда любая точка на такой тройной диаграмме для соответствующей структурной модификации даст однозначную информацию о соотношении атомов углерода, образующих ковалентные связи с двумя, тремя или четырьмя соседними атомами (рис. 1).

Вторую диаграмму состояния необходимо ввести для классификации состояний, в которых может находиться отдельный атом углерода (рис. 2). Различия в гибридизованных состояниях заключаются в разном взаимном пространственном расположении четырех орбиталей и их размере. Поэтому классификационная схема должна однозначно задавать эту конфигурацию. Если допустить, что размеры орбиталей не являются независимыми переменными и, принимая в качестве ориентации одной из орбиталей ось z , для описания ориентации трех остальных орбиталей (относительно основной) в сферической системе координат достаточно шести переменных: $\varphi_{(1)}$, $\theta_{(1)}$, $\varphi_{(2)}$, $\theta_{(2)}$, $\varphi_{(3)}$, $\theta_{(3)}$ (рис. 2). Поэтому воспользоваться для ее построения традиционной диаграммой [4] невозможно. Упростить классификацию в этом случае можно, если рассмотреть атом углерода в состоянии,

промежуточном между тремя основными. Рассмотрим переходы $sp \rightarrow sp^2$, $sp \rightarrow sp^3$, $sp^2 \rightarrow sp^3$ и обратные переходы. В процессе переходов углы между орбиталями могут принимать разные значения, и сам переход осуществляется по различным траекториям в пространстве шести переменных. Однако, если за основу принять форму орбиталей, то возможно упрощение. Орбитали могут иметь форму симметричной либо асимметричной гантелей. В состоянии sp -гибридизации две орбитали симметричные и две асимметричные, в состоянии sp^2 — одна симметричная и три асимметричные, в состоянии sp^3 все орбитали асимметричные. При переходе из состояния sp в sp^2 одна из симметричных орбиталей должна стать асимметричной, поэтому все промежуточные состояния атомов с одной симметричной орбиталью можно отнести к одному классу промежуточных состо-

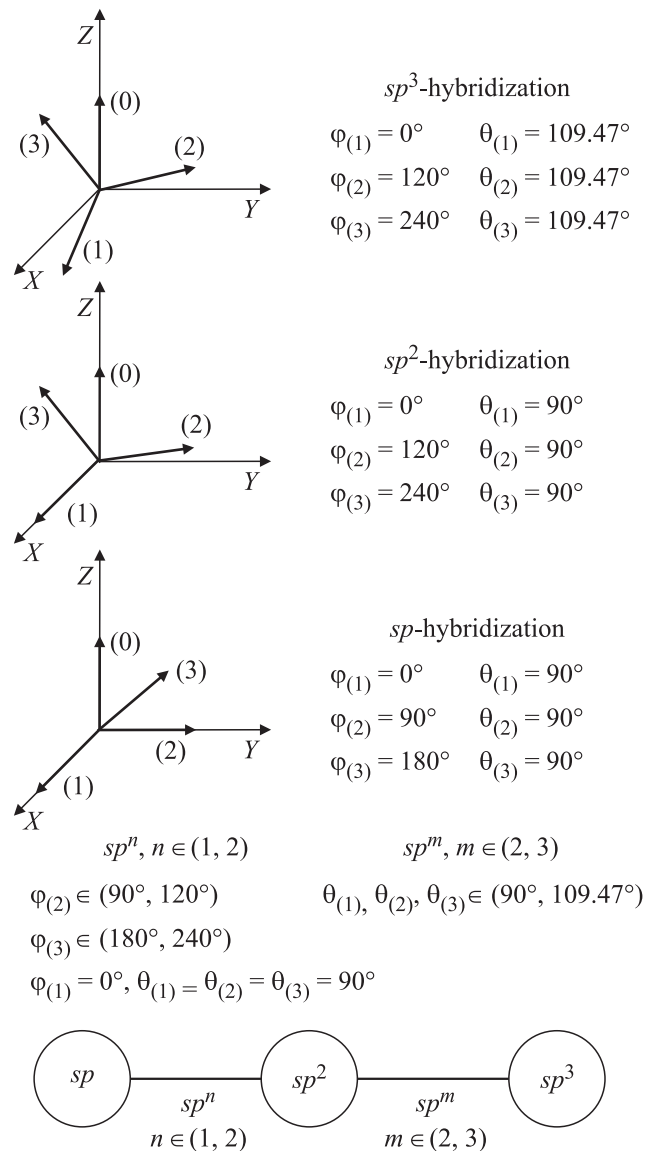


Рис. 2. Схема классификации гибридизованных состояний углеродных атомов в различных соединениях.

яний. При переходе из состояния sp^2 в sp^3 последняя из симметричных орбиталей должна стать асимметричной, и, следовательно, все промежуточные состояния атомов, в которых все орбитали асимметричны можно отнести к другому классу промежуточных состояний. Таким образом, к первому классу состояний относятся состояния, промежуточные между sp и sp^2 , ко второму — между sp^2 и sp^3 [5]. В результате диаграмма классификации атомных состояний в упрощенном варианте должна быть линейной (рис. 2).

Предложенная в работе [5] схема позволяет хорошо классифицировать и предсказывать новые гибридные углеродные фазы, состоящие из углеродных атомов в различных состояниях гибридизации. На основе этой классификационной схемы был предсказан ряд новых фаз и наноструктур [6–8].

Недостатком схемы классификации из работы [5], является то, что эта схема неполная и не позволяет описать все возможные структурные разновидности углерода. Так в работах [9–11] были описаны экспериментально полученные гранецентрированная кубическая (ГЦК) и объемно центрированная кубическая (ОЦК) углеродные фазы, в которых у каждого атома углерода имеется 12 и 8 ближайших соседних атомов соответственно, в то время как в схеме из работы [5] максимальное координационное число предполагается равным 4. Допущение о максимальном значении координационного числа для углеродных атомов, равном четырем, справедливо только в том случае, если тип химической связи в соединениях преимущественно ковалентный. Для фаз же, описанных в работах [9–11], тип связи, очевидно, не ковалентный. Поэтому в основу полной схемы классификации углеродных фаз и наноструктур необходимо положить тип химических связей, образующихся между углеродными атомами.

4. Классификационная схема углеродных фаз с различными типами химических связей

Все углеродные фазы можно разделить на два класса. К первому классу относятся фазы, имеющие упорядоченную кристаллическую структуру. Ко второму классу можно отнести фазы с аморфной структурой, типичным представителем которых является аморфный алмазоподобный углерод из sp^3 гибридизированных атомов [12], а также углеродные фазы с частично упорядоченной структурой — например, турбостратный углерод из sp^2 гибридизированных атомов [13,14]. Структуры фаз второго класса можно рассматривать как дочерние структуры, получаемые в результате нарушения упорядоченной кристаллической структуры фаз первого класса за счет дефектов [12,15,16]. Поэтому для описания всех возможных углеродных фаз необходимо разработать общую классификационную схему для углеродных фаз первого класса.

Общая схема классификации углеродных фаз и наноструктур с упорядоченной структурой должна учитывать тип химических связей, образующихся в той или иной структуре. Поэтому все углеродные соединения можно разделить на два типа фаз и наноструктур

1. с одним типом химической связи: ковалентным (кубический алмаз [17], алмазоподобные фазы [18–22], карбиновые цепочки [23], фуллерены [24], однослойные нанотрубки [25,26], графен [27], 3D-графиты [28–35] и др.), металлическим (углеродные ГЦК и ОЦК фазы [9,10,11]) и ван-дер-ваальсовым (углеродный одноатомный пар);

2. с комбинацией разных типов химических связей, например, ковалентно-ван-дер-ваальсовым (графит, карбин [23], углеродный пар из кластеров [36], фуллериты [37], многослойные нанотрубки [38], жгуты нанотрубок [39], пиподы [40], онионы [41] и др.).

Углеродные фазы и наноструктуры с ковалентным типом химических связей отличаются, во-первых, числом ковалентных связей, образуемых отдельным атомом, во-вторых, размерностью образуемой кристаллической структуры (кристаллографической размерностью, обозначаемой как nD_c) и размерностью атомной структуры (обозначаемой как mD_c). Под кристаллографической размерностью nD_c понимается количество ($n = 0, 1, 2, 3$) кристаллографических осей, вдоль которых структура обладает трансляционной симметрией. Под размерностью атомной структуры mD_c подразумевается количество декартовых осей координат, требуемых для описания относительного расположения атомов в фазе или наноструктуре.

С точки зрения числа образуемых ковалентных связей все углеродные фазы и наноструктуры можно разделить на два подтипа: к первому подтипу относятся структуры, в которых все атомы образуют одинаковое число ковалентных связей с соседними атомами, ко второму подтипу относятся гибридные структуры, в которых атомы ковалентно связаны с различным количеством соседних атомов (от 2 до 4). Классификационная схема гибридных углеродных фаз и наноструктур — это описанная выше схема из работы [5]. Классификационная схема для фаз и наноструктур первого подтипа ранее не была описана и впервые излагается далее.

Фазы и наноструктуры первого подтипа можно разделить на структуры, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, и структуры из атомов в кристаллографически не эквивалентных состояниях. Структур из атомов, находящихся в неэквивалентных позициях, может быть неограниченное количество. Их можно получать как различные комбинации фрагментов структур, состоящих из атомов с одинаковой степенью гибридизации. Поэтому в первую очередь необходимо разработать классификационную схему углеродных наноструктур и фаз, состоящих из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях (число таких структур должно быть конечным, и все их можно описать). Попытки разработки такой схемы были сделаны ранее в работах [42,43]. Предложенная в этих работах схема касалась классификации и

Таблица 1. Классификация углеродных фаз и наноструктур с ковалентным типом связей

nD_c	N_a				
	0	1	2	3	4
$0D_c$	отдельный атом $0D_a$	пара связанных атомов $1D_a$	нанокольца $2D_a$	фуллереноподобные кластеры $3D_a$	каркасные кластеры $3D_4$
$1D_c$	—	—	цепочки $1D_a$	нанотрубки $3D_a$ лента $3D_a$	нанотрубки $3D_a$ ленты $2D_a$ и $3D_a$ спирали $3D_a$
$2D_c$	—	—	—	графеноподобные слои $2D_a$	слои $2D_a$ и $3D_a$
$3D_c$	—	—	—	трехмерные графиты $3D_a$	алмазоподобные фазы $3D_a$

Примечание. Позиции всех атомов в каждой структуре эквивалентные; N_a — число ближайших атомов, с которыми каждый атом образует ковалентные связи.

модельного механизма формирования структуры только алмазоподобных фаз. Полная классификационная схема должна описывать все углеродные фазы и наноструктуры с ковалентным типом связей.

Такая классификационная схема имеет вид таблицы (табл. 1). Уникальным группам углеродных фаз и наноструктур соответствуют отдельные ячейки таблицы. Строкам таблицы соответствуют фазы и наноструктуры, имеющие различную кристаллографическую размерность — $0D_c$ (квaziнульмерные), $1D_c$ (квазиодномерные), $2D_c$ (квазидвумерные) и $3D_c$ (трехмерные). Столбцы таблицы определяют N_a число ближайших атомов, с которыми каждый атом образует ковалентные связи в соответствующей фазе или наноструктуре. Параметр N_a может изменяться в диапазоне от 0 (когда атомы не образуют ковалентных связей) до 4 (все четыре электрона внешней электронной оболочки углеродного атома задействованы в образовании ковалентных связей). Параметр N_a можно также рассматривать как квазикоординационное число — т.е. число атомов в первой координационной сфере. Число является квазикоординационным, так как в некоторых из углеродных соединений длины ковалентных связей разные, и расстояния до ближайших соседних атомов немного отличаются (рассматривая структуры в грубом приближении — при равенстве длин всех ковалентных связей — параметр N_a будет квазикоординационным числом).

В табл. 1 имеется 20 ячеек, каждая из которых соответствует отдельной группе углеродных фаз или наноструктур. Однако не всем из ячеек таблицы соответствуют допустимые углеродные структуры. Так из углеродных атомов, не образующих ковалентных связей, и атомов, образующих ковалентную связь всего с одним соседним атомом, нельзя получить ковалентносвязанные квазиодномерные, квазидвумерные и трехмерные структуры. Также нельзя получить $2D_c$ и $3D_c$ структуры из углеродных атомов, образующих ковалентные связи с двумя соседними атомами. Таким образом, всего может существовать 12 групп углеродных фаз и наноструктур с ковалентным типом связей.

В ячейках табл. 1 приведены геометрически оптимизированные структуры (основные структуры), которые могут устойчиво существовать при нормальных условиях, находясь изолированно в пространстве. Кроме этих структур требуется обязательно рассматривать фазы и наноструктуры в деформированном состоянии (деформированные структуры), получаемые из основных структур в результате деформации таким образом, что все позиции атомов в них остаются эквивалентными. Необходимость рассмотрения деформированных структур связана с тем, что при их введении упрощается модельный механизм получения фаз и наноструктур в результате сшивки и совмещения атомов или разрезания связей. Кроме того, деформированные структуры могут устойчиво существовать в качестве структурных элементов в углеродных фазах со смешанным ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом связей.

Первые пять групп являются квазиульмерными. В группах $[0D_c, 0]$ и $[0D_c, 1]$ имеется всего по одной наноструктуре — отдельный углеродный атом (с размерностью атомной структуры $0D_a$) и пара связанных атомов ($1D_a$) соответственно.

Группа $[0D_c, 2]$ содержит плоские нанокольца из углеродных атомов с размерностью атомной структуры

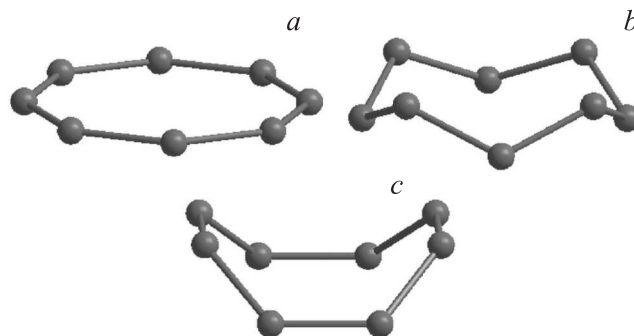


Рис. 3. Различные структуры нанокольца из восьми углеродных атомов: (a) — плоская, (b) — зигзагообразная; (c) — креслообразная.

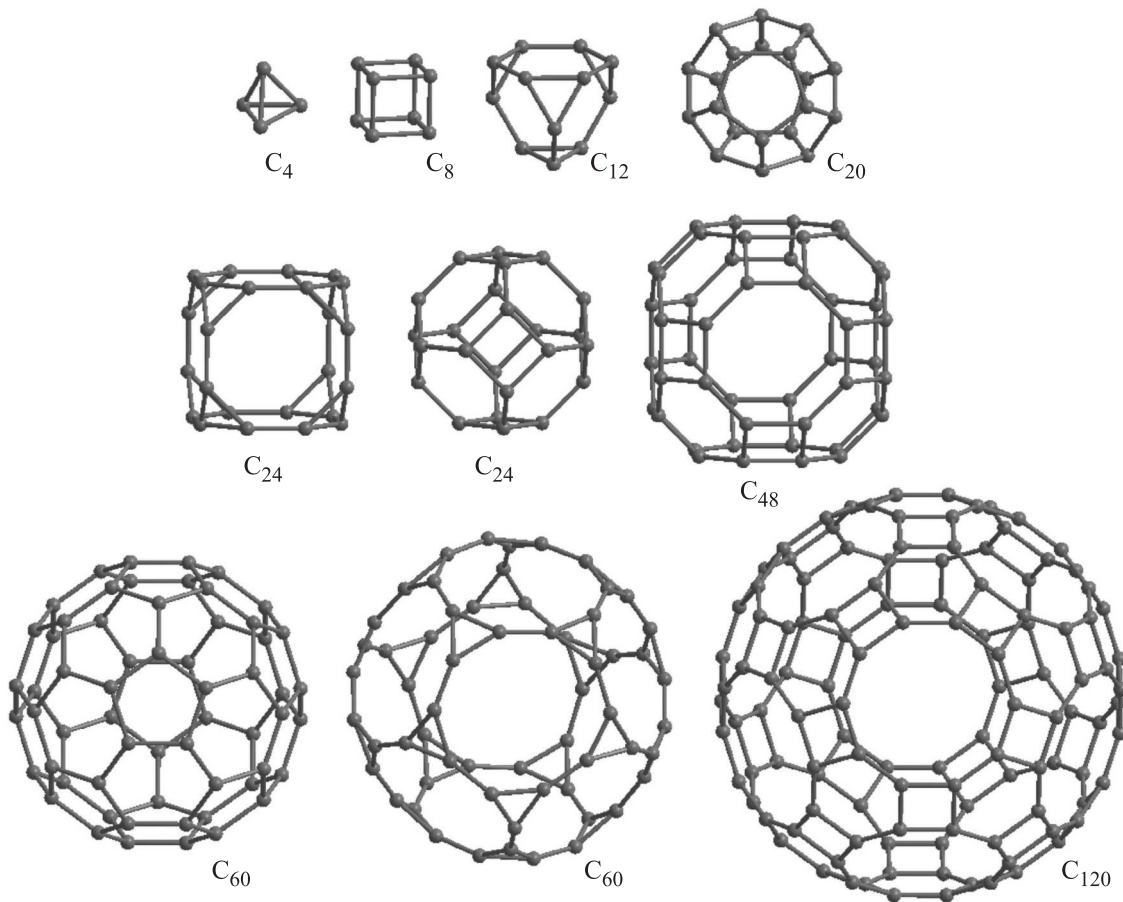


Рис. 4. Структуры фуллереноподобных кластеров.

$2D_a$ (рис. 3, *a*). Кроме того, в этой группе необходимо рассматривать еще две структурные разновидности — изогнутые зигзагообразные (рис. 3, *b*) и креслообразные (рис. 3, *c*) кольца с размерностью $3D_a$, относящиеся к деформированным структурам.

Группа $[0D_c, 3]$ представлена фуллереноподобными кластерами, имеющими атомную размерность $3D_a$. Такие кластеры имеют структуру правильных и полуправильных многогранников (рис. 4) и призм (рис. 5). Число фуллереноподобных кластеров, имеющих вид правильных и полуправильных многогранников, ограничено —

всего их может быть только 10, тогда как ограничений на количество призмобразных кластеров нет.

Последняя из квазиульмерных групп $[0D_c, 4]$ содержит каркасные кластеры — 5 полуправильных многогранников (октаэдр, кубооктаэдр, ромбокубооктаэдр, икосододекаэдр и ромбоикосододекаэдр) и неограниченное число антипризм. Такие кластеры, по-видимому, являются только модельным абстракцией.

Следующие три группы фаз и наноструктур являются квазиодномерными.

Группа $[1D_c, 2]$ содержит линейную карбиновую цепочку ($1D_a$) (рис. 6, *a*). Также к этой структурной группе относятся различные деформированные наноструктуры: плоские зигзагообразные и креслообразные цепочки ($2D_a$) (рис. 6, *b*, 6, *c*), изогнутые в пространстве цепочки ($3D_a$) (рис. 6, *d*) и различные спирали ($3D_a$) (рис. 6, *e*, 6, *f*), число которых не ограничено.

Группа $[1D_c, 3]$ включает в себя зигзагообразные, креслообразные и хиральные однослойные нанотрубки ($3D_a$) (рис. 7, *a*, 7, *b* и 7, *c* соответственно), число которых не ограничено, неограниченное число креслообразных нанотрубок с поверхностями из 4- и 8-угольников (рис. 7, *d*), зигзагообразную ленту (рис. 8, *a*). Из основных структур этой группы можно получить ряд деформированных, которые необходимо рассмат-

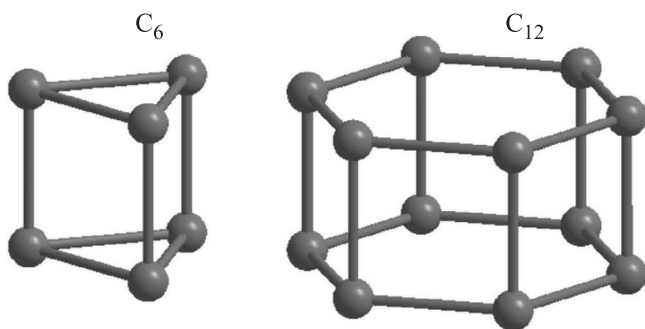


Рис. 5. Структуры фуллереноподобных призм.

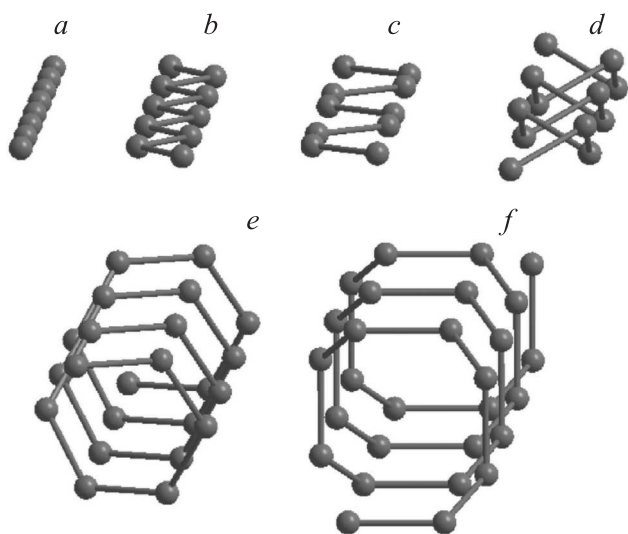


Рис. 6. Квазиодномерные наноструктуры группы $[1D_c, 2]$: (a) — линейная цепочка, (b) и (c) — плоские зигзагообразные и креслообразные цепочки, (d) — изогнутая в пространстве цепочка, (e) и (f) — спирали.

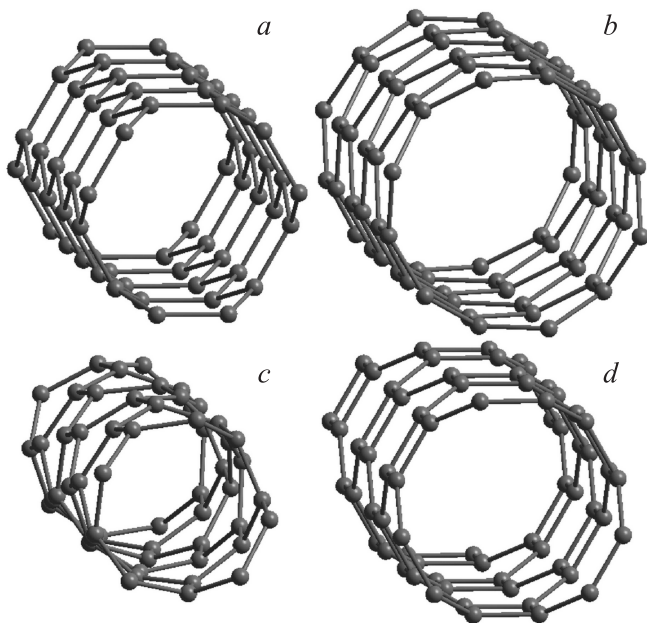


Рис. 7. Углеродные нанотрубки структурной группы $[1D_c, 3]$: (a) — креслообразная (3,3), (b) — зигзагообразная (6,0), (c) — хиральная (4,1), (d) — нанотрубка с поверхностью из 4- и 8-угольников.

ривать для модельного построения других углеродных фаз. Деформированными структурами в группе $[1D_c, 3]$ являются плоская лента ($2D_a$) (рис. 8, b), три изогнутых ленты ($3D_a$) (рис. 8, c–8, e), неограниченное количество спиральных лент ($3D_a$) (рис. 9).

Последняя из квазиодномерных групп $[1D_c, 4]$ содержит ленты ($2D_a$ и $3D_a$) (рис. 10, a, 10, b) и спирали ($3D_a$) (рис. 10, c) из треугольников и нанотрубки ($3D_a$),

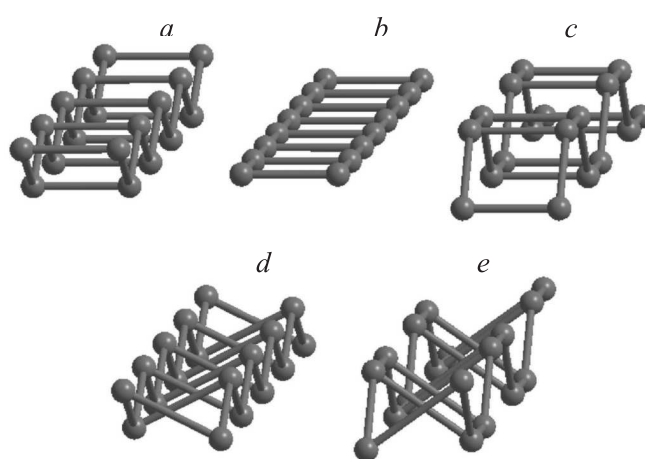


Рис. 8. Квазиодномерные нанообъекты структурной группы $[1D_c, 3]$: (a) — зигзагообразная, (b) — плоская, (c) и (d) — изогнутые ленты соответственно.

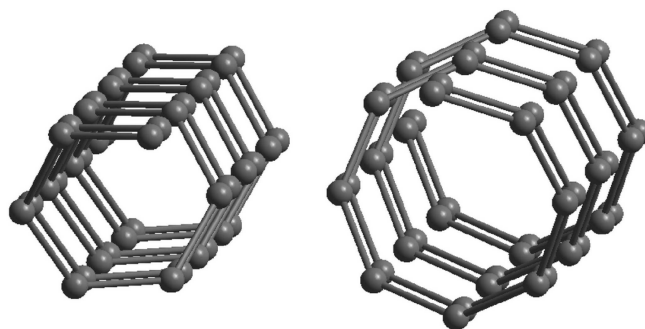


Рис. 9. Спиральные ленты структурной группы $[1D_c, 3]$.

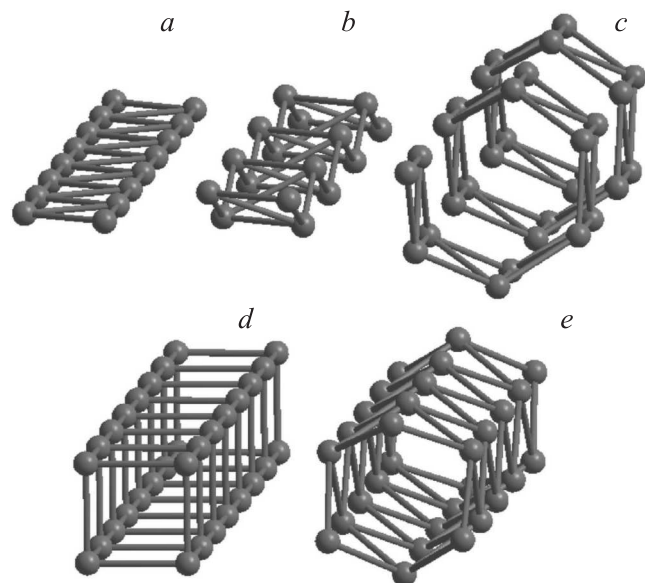


Рис. 10. Квазиодномерные нанообъекты структурной группы $[1D_c, 3]$: (a) — плоская лента, (b) — изогнутая лента, (c) — спираль, (d) и (e) — нанотрубки.

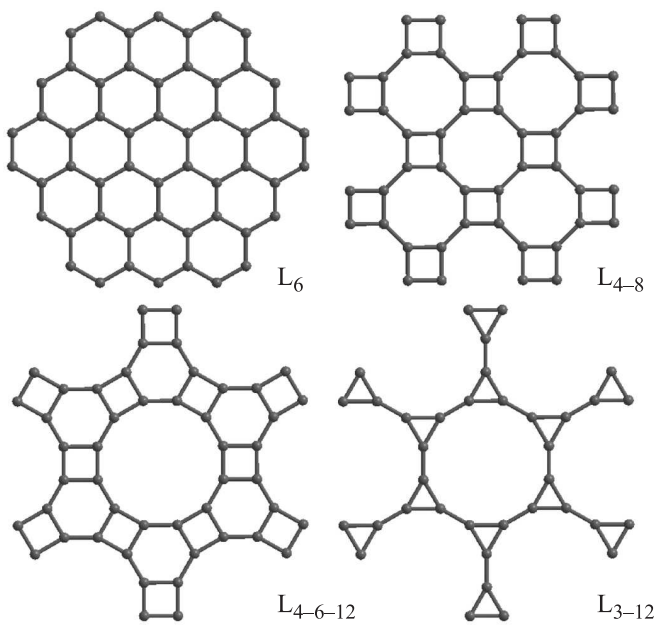


Рис. 11. Фрагменты структур графеноподобных слоев группы $[2D_c, 3]$, состоящих из гексагонов (L_6), 4- и 8-угольников (L_{4-8}), 4-, 6- и 12-угольников (L_{4-6-12}), а также из 3- и 12-угольников (L_{3-12}).

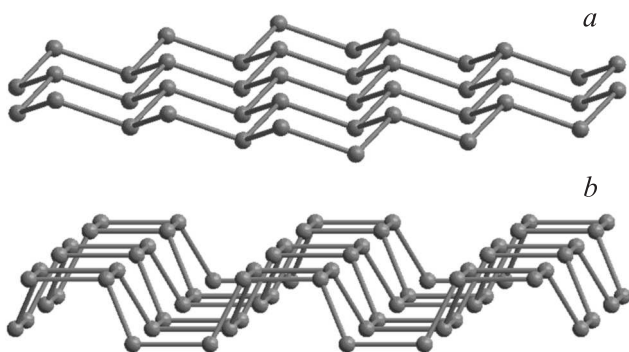


Рис. 12. Примеры гофрирования графеновых слоев L_6 (a) и L_{4-8} (b), соответствующих группе $[2D_c, 3]$.

поверхности которых состоят из четырехугольников (рис. 10, d, 10, e). Число различных нанотрубок и спиралей в данной группе не ограничено. Так же как и для случая квазиульмерной группы $[0D_c, 4]$ содержащиеся в группе $[1D_c, 4]$ наноструктуры, по-видимому, являются только модельными абстракциями.

Квазидвумерных групп наблюдается всего две. Первая из таких групп $[2D_c, 3]$ включает в себя четыре плоских графеноподобных слоя L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} ($2D_a$) (рис. 11). На основе этих слоев можно получить несколько деформированных гофрированных слоев различных структурных разновидностей: 5 слоев типа L_6 , 7 — типа L_{4-8} , один — типа L_{3-12} , 3 — типа L_{4-6-12} ($3D_a$) (рис. 12). Вторая из квазидвумерных групп $[2D_c, 4]$ представлена тремя плоскими одноатомными (в толщину) слоями ($2D_a$) (рис. 13), несколькими гофрированными

слоями, а также плоскими двухатомными слоями ($3D_a$) (рис. 14). Все структуры группы $[2D_c, 4]$, по-видимому, являются только модельными абстракциями.

Существует две группы углеродных фаз с трехмерной структурой. Для обозначения фаз первой из этих групп $[3D_c, 3]$ в литературе используется термин трехмерные графиты ($3D$ -графиты) [35]. Одной из первых теоретически исследованных фаз этой группы является метал-

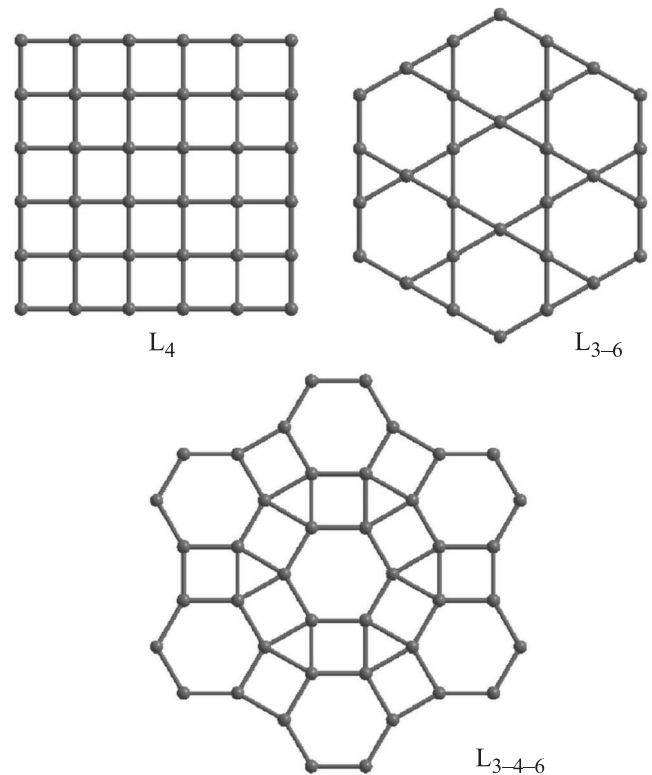


Рис. 13. Плоские одноатомные слои структурной группы $[2D_c, 4]$, состоящие из 4-угольников (L_4), 3- и 6-угольников (L_{3-6}), 3-, 4- и 6-угольников (L_{3-4-6}).

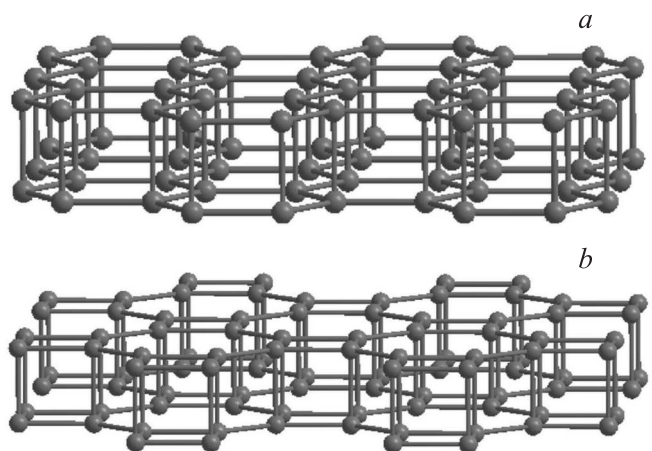


Рис. 14. Примеры плоских двухатомных слоев, получающихся в результате сшивки слоев L_6 (a) и L_{4-8} (b) и относящихся к группе $[2D_c, 4]$.

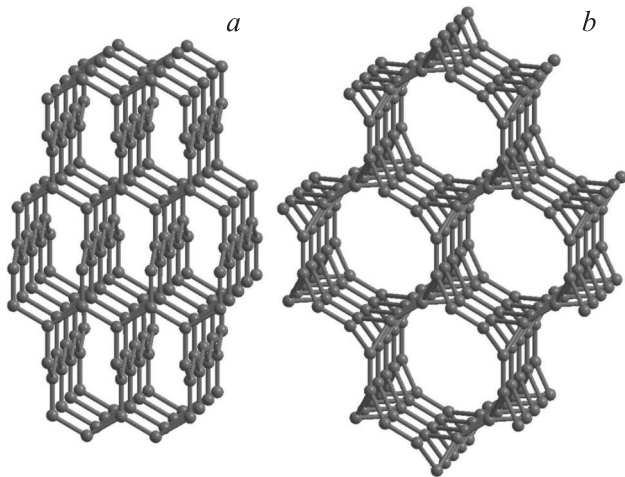


Рис. 15. Фрагменты кристаллических решеток углеродных sp^2 фаз, относящихся к группе $[3D_c, 3]$: (a) — металлический углерод; (b) — C1 (31) (обозначение из [46]).

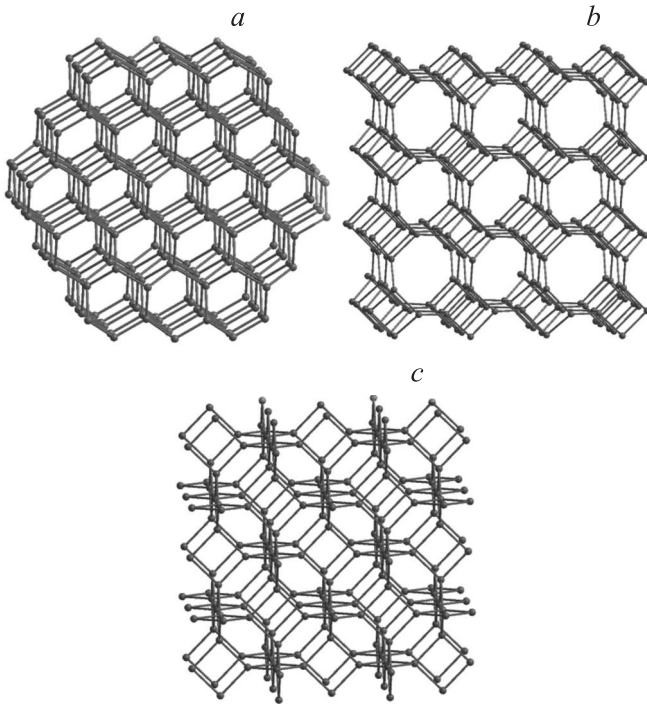


Рис. 16. Кристаллические решетки алмазоподобных фаз: (a) — графан-А5 (LA5), (b) — тубулан-А5 (TA5), (c) — фуллеран-А6 (CA6) [42].

лический углерод [28] с кристаллической структурой, подобной сетке ths из 3-координированных узлов [44,45]. В обзоре [46] была описана группа трехмерных графитов, которые модельно получались в результате сшивки правовинтовых и/или левовинтовых спиралей. Структуры некоторых из этих фаз относятся к следующим типам одноузловых $3D$ -сеток: *srs* [44,45,47], *utp* [44] и *etb* [48]. Остальные sp^2 фазы могут иметь кристаллические решетки, подобные трехмерным сеткам *nbo-a* [47]

и *etc* [48]. Примеры изображения структур $3D$ -графитов приведены на рис. 15. Возможное число таких фаз должно быть ограниченным, однако, сколько всего их может существовать, и каковы их структуры, до сих пор не установлено.

Фазы второй трехмерной группы $3D_c, 4$] в литературе называют алмазоподобными. Фрагменты кристаллических решеток некоторых алмазоподобных фаз приведены на рис. 16. Число таких фаз также ограничено, и к настоящему времени установлена возможность существования 30 алмазоподобных фаз (не включая кубический алмаз), 25 из которых описаны в работах [37,38].

Приведенная схема классификации углеродных фаз с ковалентным типом связей является основой модельного способа получения любых структур с кристаллографически эквивалентными позициями атомов. Для получения любой углеродной структуры необходимо взять наноструктуры- или фазы-предшественники, в которых параметр N_a не равен аналогичному параметру искомой структуры. Если искомая структура получается сшивкой или совмещением, то показатель n в параметре nD_c структуры предшественника должен быть меньше или равен соответствующему показателю конечной структуры. При получении искомой структуры операциями разрезания значение показателя n предшественника должно быть больше, чем у получаемой наноструктуры. Из выбранных структур предшественников в результате выполнения операций совмещения, сшивки или разрезания находим исходную конфигурацию атомных сеток. Искомые фазы и наноструктуры получаются в процессе геометрической оптимизации исходных конфигураций, при которой находят такое относительное расположение атомов, соответствующее минимуму свободной энергии.

Рассмотрим примеры, как описанная классификационная схема может быть использована для предсказания новых углеродных фаз и наноструктур. Любая из углеродных структур может быть найдена в результате геометрической оптимизации атомных сеток, получаемых в результате сшивки или совмещения наноструктур и фаз, относящихся к группам, соответствующим ячейкам классификационной табл. 1, находящимся левее и не ниже ячейки таблицы, для той структуры, которую мы хотим получить. Так, например, графеноподобные слои, относящиеся к группе $[2D_c, 3]$ могут быть получены из основных и/или деформированных наноструктур, относящихся к группам $[0D_c, 2]$ и $[1D_c, 2]$ (т.е. из нанокольцев, цепочек или спиралей), в процессе сшивки или совмещения с последующей геометрической оптимизацией. Графеноподобные слои также могут быть получены в результате геометрической оптимизации деформированных слоев, найденных после разрезания связей в алмазоподобных фазах $[3D_c, 4]$ или слоях группы $[2D_c, 4]$. Общая модельная схема получения структур имеет исключение из описанных правил — невозможно получить каркасные кластеры $3D_a$ группы $[0D_c, 4]$ из фуллереноподобных кластеров группы $[0D_c, 3]$.

Следует так же отметить то, что из описанных в классификационной схеме 12 групп углеродных фаз и

Таблица 2. Классификация углеродных фаз и наноструктур со смешанным, ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом связей

nD_c	N_a				
	0	1	2	3	4
$0D_c$	цепочка, плоскость и пар из отдельных атомов	цепочка, плоскость и конденсат из пар связанных атомов	цепочка*, плоскость* и конденсат* из наноклец	цепочка и плоскость из фуллереноподобных кластеров, фуллерит	цепочка, плоскость и конденсат из каркасных кластеров
$1D_c$	—	—	плоскость и жгут из цепочек плоскость* и жгут* из спиралей	плоскости и жгуты из нанотрубок, лент* и спиралей*	плоскости и жгуты из нанотрубок, лент* и спиралей*
$2D_c$	—	—	—	графитоподобные фазы, автоинтеркалированные графеноподобные слои	графитоподобные и автоинтеркалированные фазы из графеновых слоев
$3D_c$	—	—	—	автоинтеркалированные трехмерные графиты	автоинтеркалированные алмазоподобные фазы

Примечание. N_a — число ближайших атомов, с которыми каждый атом образует ковалентные связи, * — возможны две структурные разновидности: обычная и автоинтеркалированная.

наноструктур только 9 описывают основные структуры, которые могут устойчиво существовать в природе, три группы $[0D_c, 4]$, $[1D_c, 4]$ и $[2D_c, 4]$ соответствуют чисто модельным структурам.

Схема, изображенная в виде табл. 1, может быть также использована для классификации углеродных фаз и наноструктур, в которых не все атомные позиции кристаллографически эквивалентны. На рис. 17 приведены фрагменты таких фаз и наноструктур, имеющие

более одного вида кристаллографических позиций и различные кристаллографическую и атомную размерности структур.

Классификационная схема для структур с ковалентным типом связей может быть использована в качестве основы для классификации углеродных фаз с комбинацией ковалентных и ван-дер-ваальсовых типов химических связей (табл. 2). Структура таких фаз может быть получена в результате геометрической оптимизации относительного расположения структурных элементов, все атомы в которых образуют ковалентные связи, а связи между структурными единицами осуществляются силами Ван-дер-Ваальса. Исходными структурными единицами с ковалентным типом связей являются фазы и наноструктуры структурных групп, соответствующих ячейкам табл. 1. Каждой группе ковалентных фаз и наноструктур будет соответствовать группа фаз со смешанным типом связей — ковалентно-ван-дер-ваальсовым. Фазы, образующие структурные группы $[nD_c, N_a]_{CV}$ в каждой ячейке табл. 2, получаются из исходных структур $[nD_c, N_a]$ (основных и/или деформированных) в ячейках табл. 1. Например, из отдельных углеродных атомов (структурная группа $[0D_c, 0]$) можно получить цепочки атомов, плоскости атомов или объем, заполненный атомами, связанными между собой ван-дер-ваальсовыми связями ($[0D_c, 0]_{CV}$) (табл. 2). Из фуллереноподобных кластеров $[0D_c, 3]$ получаются фуллериты $[0D_c, 3]_{CV}$, из графеновых слоев $[2D_c, 3]$ состоят кристаллы графита $[2D_c, 3]_{CV}$, из однослойных нанотрубок $[1D_c, 3]$ состоят жгуты нанотрубок $[1D_c, 3]_{CV}$ и т.д. Кроме обычных фаз со смешанным типом связей также могут быть получены автоинтеркалированные углеродные фазы. Автоинтеркалированные фазы — это фазы, в которых кристаллические структуры ковалентных предшественников взаимно проникают друг в друга так, что ковалентно-связанная структура исходных предшественников не нарушается.

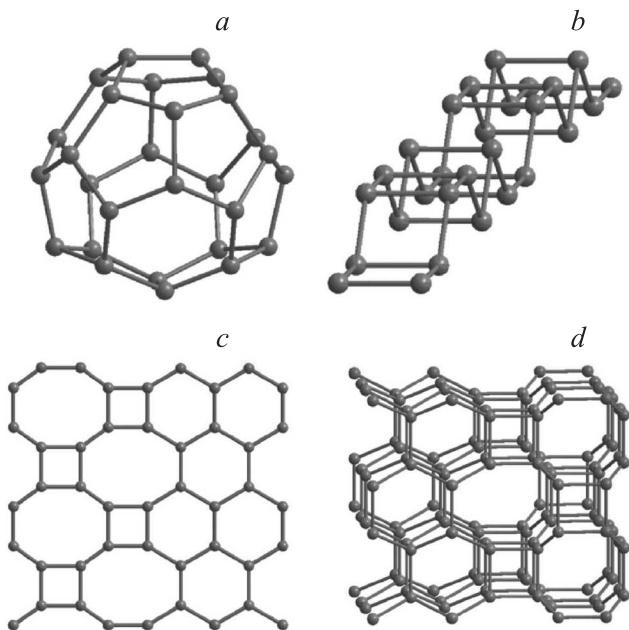


Рис. 17. Примеры структур с неэквивалентными кристаллографическими позициями атомов: (a) — фуллерен C_{28} ($[0D_c, 3]$); (b) — лента ($[1D_c, 3]$), (c) — графеновый лист ($[2D_c, 3]$), (d) — алмазоподобная фаза ($[3D_c, 4]$).

Примером таких фаз являются фазы с кольчужной структурой $[0D_c, 2]_{CV}$ из карбиновых наноконцев $[0D_c, 2]$, описанные в работе [49], автоинтеркалированные графиты $[2D_c, 3]_{CV}$ и алмазы $[3D_c, 4]_{CV}$.

Описанная классификационная схема углеродных фаз со смешанным, ковалентно-ван-дер-ваальсовым типом химических связей касается только тех фаз, которые состоят из одинаковых структурных элементов с ковалентным типом связей. Очевидно, что может существовать гораздо большее разнообразие таких фаз, когда структурными элементами выступают разные предшественники с ковалентным типом связей. Примером таких фаз могут быть многослойные нанотрубки, пиподы и онионы [38,40,41].

5. Заключение

Основное новшество предлагаемой схемы классификации углеродных фаз — учет типов химических связей в углеродных фазах и наноструктурах. Эта схема позволяет не только классифицировать уже известные фазы, но и предсказывать новые. Примером предсказательной силы предложенной классификационной схемы является описание 25 возможных структур углеродных алмазоподобных фаз, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях [42,43]. Предложенная схема классификации может быть частью более общей схемы классификации, которая сможет модельно описать получение структур всех возможных кристаллических фаз, и станет конкретизацией разрабатываемых теорий кристаллических сеток [44,45,47,48,50–57].

Список литературы

- [1] H.O. Pierson. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and application. Noyes, Park Ridge, New Jersey (1993). 402 p.
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. Topics Appl. Phys. **80**. Springer–Verlag, Berlin (2001). 453 p.
- [3] А.О. Еркимбаев, В.Ю. Зиперман, Г.А. Кобзев. Теплофизика высоких температур **48**, 869 (2010).
- [4] R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga. Carbon **35**, 1654 (1997).
- [5] Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. УрО РАН, Екатеринбург (2008). 169 с.
- [6] Е.А. Беленков, А.Л. Ивановский, С.Н. Ульянов. Журн. структур. химии **56**, 1001 (2005).
- [7] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский. Вестн. ЧелГУ. Физика **6**, 22 (2009).
- [8] Е.А. Беленков, И.В. Шахова. ФТТ **53**, 2265 (2011).
- [9] Л.С. Палатник, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев. ЖЭТФ **87**, 914 (1984).
- [10] I. Konyashin, V. Khvostov, V. Babaev. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **24**, 17 (2006).
- [11] J.M. Cowley, R.C. Mani, M.K. Sunkara, M. O’Keeffe, C. Bonneau. Chem. Mater. **16**, 4905 (2004).
- [12] J. Robertson. Prog. Solid State Chem. **21**, 199 (1991).
- [13] R.E. Franklin. Acta Cryst. **3**, 107 (1950).
- [14] R.E. Franklin. Acta Cryst. **4**, 253 (1951).
- [15] J. Maire, J. Mering. Chem. Phys. Carbon (New York: Dekker) **6**, 125 (1970).
- [16] J. Lachter, R.H. Bragg. Phys. Rev. B **33**, 8903 (1986).
- [17] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf Jr. Nature **176**, 51 (1955).
- [18] R.B. Aust, H.G. Drickamer. Science **140**, 817 (1963).
- [19] F.P. Bundy, J.S. Kasper. J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1967).
- [20] Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев. Письма в ЖЭТФ **30**, 218 (1979).
- [21] J.K. Burdett, S. Lee. J. Am. Chem. Soc. **107**, 3063 (1985).
- [22] R.H. Baughman, D.S. Galvao. Chem. Phys. Lett. **211**, 110 (1993).
- [23] Yu.P. Kudryavtsev. Phys. Chem. Mater. Low-Dimens. Struct. **21**, 1 (1998).
- [24] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 162 (1985).
- [25] S. Iijima, T. Ichihashi. Nature **363**, 603 (1993).
- [26] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers. Nature **363**, 605 (1993).
- [27] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science **306**, 666 (2004).
- [28] R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P.H. Bird. J. Am. Chem. Soc. **105**, 4831 (1983).
- [29] A.Y. Liu, M.L. Cohen, K.C. Hass, M.A. Tamor. Phys. Rev. B **43**, 6742 (1991).
- [30] D. Vanderbilt, J. Tersoff. Phys. Rev. Lett. **68**, 511 (1992).
- [31] M. O’Keeffe, G.B. Adams, O.F. Sankey. Phys. Rev. Lett. **68**, 2325 (1992).
- [32] R.H. Baughman, D.S. Galvao. Chem. Phys. Lett. **240**, 180 (1995).
- [33] V. Rosato, M. Celino, G. Benedek, S. Gaito. Phys. Rev. B **60**, 16928 (1999).
- [34] M. Itoh, M. Kotani, H. Naito, T. Sunada, Y. Kawazoe, T. Adschiri. Phys. Rev. Lett. **102**, 055703 (2009).
- [35] Е.А. Беленков, В.А. Али-Паша. Кристаллография **56**, 13 (2011).
- [36] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor. J. Chem. Phys. **81**, 3322 (1984).
- [37] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. Nature **347**, 354 (1990).
- [38] S. Iijima. Nature **354**, 56 (1991).
- [39] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. Science **273**, 483 (1996).
- [40] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi. Nature **396**, 323 (1998).
- [41] D. Ugarte. Nature **359**, 707 (1992).
- [42] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ **140**, 99 (2011).
- [43] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз. ЮУрГУ, Челябинск (2012). 150 с.
- [44] V.A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio. Cryst. Eng. Comm. **6**, 377 (2004).

- [45] V.A. Blatov, D.M. Proserpio. In: Modern methods of crystal structure prediction / Ed. A.R. Oganov. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2011) P. 1.
- [46] И.В. Станкевич, М.В. Никеров, Д.А. Бочвар. Успехи химии **53**, 1101 (1984).
- [47] O. Delgado-Friedrichs, M.D. Foster, M. O’Keeffe, D.M. Proserpio, M.M.J. Treacy, O.M. Yaghi. J. Solid State Chem. **178**, 2533 (2005).
- [48] Y. Deng, H. Liu, Bo Yu, M. Yao. Molecules **15**, 3478 (2010).
- [49] Е.А. Беленков, Ф.К. Шабиев. Кристаллография **52**, 299 (2007).
- [50] A.F. Wells. Three-dimensional nets and polyhedra. Wiley, New York (1977). 268 p.
- [51] A.F. Wells. Further studies of three-dimensional nets. ACA Monograph N 8. American Crystallographic Association, Knoxville (1979). 73 p.
- [52] M. O’Keeffe. Acta Cryst. A **51**, 916 (1995).
- [53] O. Delgado-Friedrichs, A.W.M. Dress, D.H. Huson, J. Klinowski, A.L. Mackay. Nature **400**, 644 (1999).
- [54] Р.В. Галиулин. УФН **172**, 229 (2002).
- [55] S. Han, J.V. Smith. Acta Cryst. A **55**, 332 (1999).
- [56] S. Han, J.V. Smith. Acta Cryst. A **55**, 342 (1999).
- [57] S. Han, J.V. Smith. Acta Cryst. A **55**, 360 (1999).