

03,11

Структура и электронные свойства кристаллических карбиноидных фаз γ -типа: первопринципные расчеты

© В.А. Грешняков^{1,2}, В.В. Павлик^{1,2}

¹ Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

² Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия

E-mail: v.greshnyakov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 июля 2026 г.

В окончательной редакции 30 июля 2026 г.

Принята к публикации 31 июля 2026 г.

Методом теории функционала плотности проведены расчеты структуры и свойств четырех основных типов наноструктурированных карбиноидных фаз, полученных из мономерного предшественника 1,3,5-трибромо-2,4,6-третинилбензола. Исследованные фазы являются трехмерными аналогами слоев γ 1-графина и характеризуются кубической и ромбоэдрической симметрией, обладают пористой структурой с плотностью не более 79.3 % от плотности графита. Электронные свойства фаз варьируются от металлических до полупроводниковых, которые, наряду с плотностью, изменяются в зависимости от доли sp -гибридизированных атомов в структуре. Наиболее стабильная и вероятная для синтеза фаза с простой кубической решеткой (γ K1-C₄₈-1) имеет ширину запрещенной зоны 1.76 eV, которая уменьшается с двукратным удлинением цепей из sp -гибридизированных атомов на 0.42 eV. Показано, что ИК- и КР-спектры фрагментов карбиноида γ K1-C₄₈-1 и синтезированного слоя γ 1-графина-1 близки и содержат только одно характерное различие при частотах $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому для однозначной идентификации γ K1-C₄₈-1 и других структурных типов γ -карбиноидов необходимо дополнительно использовать рассчитанные рентгенограммы.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, трехмерные карбиноиды, полупроводники, метод теории функционала плотности, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63672.10340

1. Введение

Наряду с тремя основными аллотропными формами углерода — алмазом, графитом и карбином, в которых углеродные атомы имеют sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизацию, соответственно, также могут существовать гибридные соединения с двумя и более типами гибридизации одновременно. В частности, слоевые гибридные наноструктуры, называемые графиновыми слоями и состоящие из sp^2 - и sp -атомов углерода, были теоретически предсказаны в работе [1], а впоследствии некоторые структурные типы таких соединений были получены экспериментально [2,3]. Согласно теоретическим исследованиям слои из sp - и sp^2 -атомов могут быть полупроводниками с шириной запрещенной зоны до $\sim 1.0 \text{ eV}$, поэтому они имеют перспективы применения в наноэлектронике [4–6]. Кроме того, графиновые слои имеют пористую структуру, которая характеризуется высокой удельной емкостью ионного заряда и низкими энергетическими барьерами объемной диффузии ионов внутри неё, поэтому такие слоевые материалы могут использоваться для создания ионных аккумуляторов [7]. Также пористая структура графиновых слоев предполагает возможность рассмотрения автоинтеркалированных соединений, в которых решетки слоев проникают друг в друга через поры. Такие соединения должны быть

устойчивы при нормальных условиях, обладать металлической проводимостью и высокой пористостью [8]. На данный момент разработано множество способов получения графиновых слоев γ 1-разновидности, обеспечивающих различные соотношения между простотой реализации и упорядоченностью структуры продукта синтеза [9]. Наиболее простые в реализации способы синтеза слоев γ 1-графина в большинстве случаев позволяют получить трехмерные соединения с невысокой степенью упорядоченности [10]. Такие гибридные фазы имеют в структуре 6-членные углеродные циклы и тройные углеродные связи, образующиеся в процессе полимеризации молекул-предшественников, которые могут быть обнаружены методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии [11]. Поскольку структура получаемых гибридных фаз содержит цепочечные фрагменты, то они могут быть названы карбиноидами, по аналогии с молекулярными кристаллами, состоящими из углеродных цепочек с различными краевыми химическими группами. С другой стороны, наличие шестичленных циклов в структуре карбиноидных фаз указывает на их структурное сходство с графиновыми слоями γ 1-типа, поэтому такие соединения могут быть названы карбиноидами γ -типа. Структурное подобие фрагментов γ -карбиноидов с фрагментами слоев γ 1-графина может

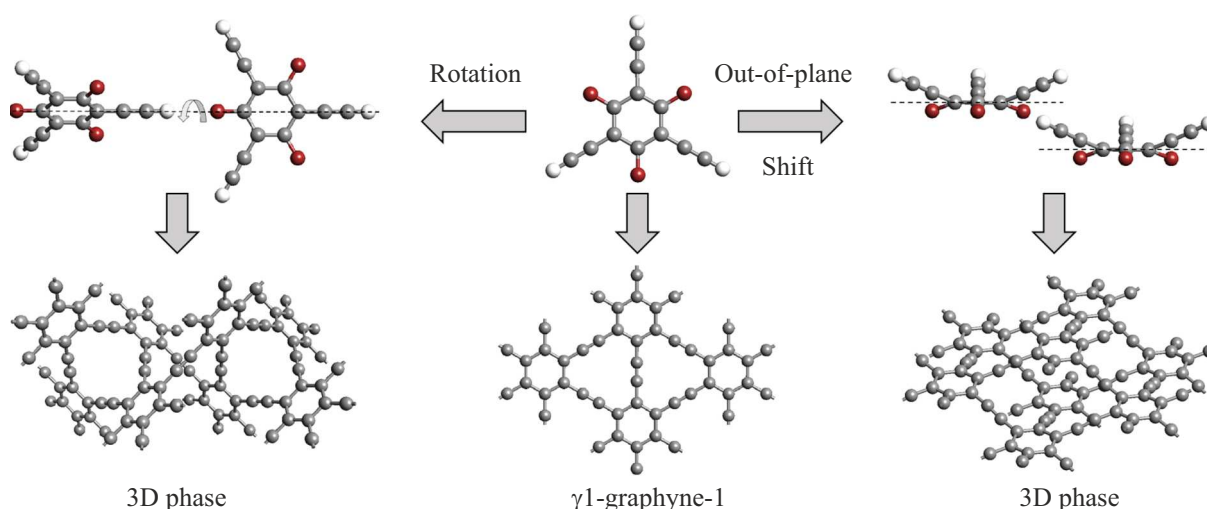


Рис. 1. Схема формирования γ -карбиноидов посредством сшивки молекул 1,3,5-трибromo-2,4,6-триэтинилбензола с различной взаимной ориентацией и углом внеплоскостного отклонения краевых $\text{C}\equiv\text{C}$ -H групп и атомов брома.

приводить к полному или частичному наследованию карбиноидами свойств графитовых слоев, определяющих их практическую применимость. В частности, большой научный интерес вызывает вопрос об изменении ширины запрещенной зоны карбиноидных фаз по сравнению со слоями γ_1 -графина-1, для которых экспериментально измеренное значение соответствующей характеристики составляет 0.47 eV [3]. Если γ -карбиноиды также обладают полупроводниковыми свойствами, то они могут составить конкуренцию слоевым γ_1 -графитовым фазам в применении в наноэлектронике, поскольку при аналогичных свойствах процесс получения γ -карбиноидов более прост, так как не предполагает наличие атомарно ровной подложки в качестве направляющей поверхности для роста слоев и, вероятно, может реализовываться в большем объеме системы. Следовательно, настоящая работа посвящена теоретическому изучению возможной кристаллической структуры γ -карбиноидов, формирующихся на основе молекулярных предшественников, а также расчету электронных свойств и определению возможности экспериментальной идентификации этих фаз.

2. Методическая часть

Формирование структурных моделей карбиноидных фаз осуществлялось на основе предшественников в виде молекул 1,3,5-трибromo-2,4,6-триэтинилбензола (TBTEB), полимеризацией которых были получены углеродные фазы из слоев γ_1 -графина [3]. Для построения структуры карбиноидных фаз углеродные каркасы молекулы TBTEB подвергались сшивке таким образом, чтобы концы углеродных цепей молекул образовывали связи с атомами шестичленных колец, замещая C-Br связи. В качестве основного условия формирования соединений с трехмерной трансляционной симметрией

было выбрано осуществлять внеплоскостную сшивку предшественников, поскольку иначе будет формироваться слой γ_1 -графина-1 (рис. 1). Модельное построение карбиноидных фаз осуществлялось двумя способами, в рамках которых молекулярные предшественники подвергались двум разным видам преобразований: взаимному вращению относительно направления будущей сшивки или смещению краевых цепочечных $\text{C}\equiv\text{C}$ -H фрагментов и C-Br связей молекул из плоскости 6-членных колец (рис. 1).

Расчет структурных параметров и свойств кристаллических фаз был выполнен в программном пакете Quantum ESPRESSO [12] в рамках метода теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала vdW-DF [13]. Данный функционал описывает обменно-корреляционное взаимодействие электронов на уровне обобщенно-градиентного приближения ТФП (GGA), а также содержит дополнительное слагаемое в виде нелокального корреляционного функционала, который позволяет корректно учитывать ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Расчеты проводились для валентных электронов, в то время как учет влияния ядер и остовных электронов осуществлялся посредством использования стандартного ультрамягкого псевдопотенциала. Для вычислений в зоне Бриллюэна использовалась отсечка кинетической энергии 30 Ry и k -сетки от $6 \times 6 \times 6$ до $12 \times 12 \times 12$. Релаксация структуры фаз осуществлялась пока величина силы, действующей на каждый атом, не станет менее 3 meV/Å, а напряжения, рассчитанные по методу из работы [14] не станут ниже 0.3 kbar. Расчетные параметры кристаллических решеток кубического алмаза (3.582 Å) и гексагонального графена (2.463 Å) отличаются менее 0.5 % от экспериментальных значений [15] и хорошо согласуются с величинами, рассчитанными в рамках метода DFT-GGA в работе [16]. Сублимационная энергия кристалла (E_{sub}) была рас-

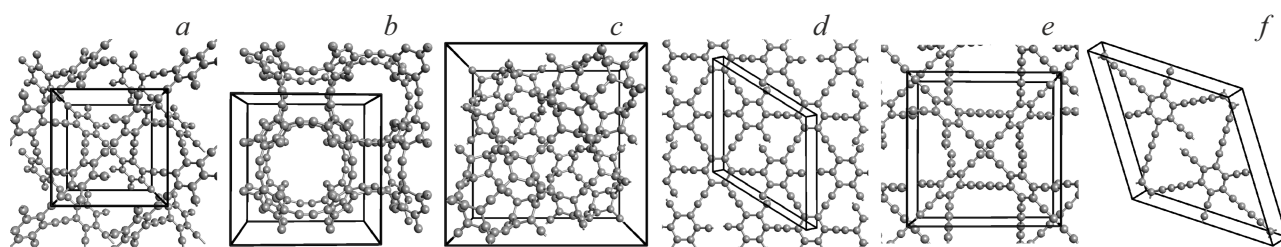


Рис. 2. Элементарные ячейки γ K1-C₄₈-1 (a), γ K1-C₄₈-2 (b), γ K1-C₄₈-3 (c), γ K1-C₁₂ (d), γ K2-C₇₂ (e), γ K2-C₁₈ (f).

считана как $E_{\text{total}}/N - E_{\text{C}}$, где E_{total} и E_{C} — полные энергии углеродных атомов в связанном и изолированном состояниях, соответственно; N — число атомов в элементарной ячейке кристалла. Значение E_{C} вычислялось для одного атома в простой кубической ячейке с параметрами $12 \times 12 \times 12$ Å. Электронные свойства фаз были исследованы в программном пакете SIESTA [17] в рамках метода DFT-GGA с использованием функционала PBE и двухэкспоненциального базисного набора с поляризационными функциями (DZP) и энергией отсечки по базису равной 200 Ry. Апробация программного пакета SIESTA и реализованного в нем метода GGA-PBE была успешно выполнена при расчете электронной структуры алмаза и его полиморфов [18]. Расчет структуры, ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния молекулярных объектов проводился в программном пакете ORCA [19] при использовании метода DFT-GGA с обменно-корреляционным функционалом RPBE [20] и трехэкспоненциальным базисным набором (TZV). Релаксация структуры молекул осуществлялась пока изменение энергии между шагами оптимизации не опускалось ниже $3 \mu\text{eV}$ и величина сил, действующих на атомы, не становилась ниже $1.5 \text{ meV/\AA}$. Рассчитанные при использовании этого метода и набора параметров характеристические частоты колебаний молекулы ТВТЕВ отличаются от экспериментально определенных не более чем на 3.5% [3]. Использование различных вышеуказанных программных пакетов с реализацией метода ТФП для изучения структурных, энергетических и спектральных параметров гибридных углеродных фаз и молекулярных структур обусловлено соответствием расчетных характеристик с экспериментальными данными по синтезированным соединениям [3,15]. Расчет порошковых рентгенограмм исследуемых фаз проводился по стандартной методике [21] для характеристического $\text{Cu-K}\alpha$ излучения ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5405$ Å) при размерах областей когерентного рассеяния ~ 500 Å.

3. Результаты расчетов

Путем взаимного поворота молекул ТВТЕВ на торсионный угол между шестичленными кольцами $\sim 70.5^\circ$ с последующей их сшивкой был сформирован простой кубический γ -карбиноид-1 C₄₈ первого типа (γ K1-C₄₈-1) (рис. 2, a). Данное обозначение принято в соответствии

с терминологией, введенной для слоистых наноструктур в работах [1,22], где C_n соответствует числу атомов углерода в примитивной ячейке, а цифра в конце указывает на номер типа соединения только при наличии нескольких структур с одинаковым числом атомов в примитивных ячейках. При использовании предшественников, в которых имеются отклонения краевых ацетиленовых цепей и C-Br связей от плоскости шестичленного кольца (рис. 1), с их последующей сшивкой были получены три фазы, две из которых имеют ОЦК и ГЦК решетки с примитивными ячейками из 48 атомов и были обозначены γ K1-C₄₈-2 и γ K1-C₄₈-3 (рис. 2, b, c), а третья (γ K1-C₁₂) (рис. 2, d) имеет ромбоэдрическую решетку, которая может быть представлена гексагональной ячейкой (табл. 1).

Стоит отметить, что расположение шестичленных циклов в структурах фаз от γ K1-C₄₈-1 до γ K1-C₄₈-3 и γ K1-C₁₂ является близким к относительному расположению подобных колец в трехмерных графитах из структурной группы $[3D_c, 3]$ [23], известных в литературе под обозначениями 6.8^2D (кубический графит) [24,25], 6.8^2P [24], sp^2 -алмаз [26] и rh6 [27,28], соответственно. Анализ показал, что из четырех основных изученных структурных типов γ -карбиноидов фазы γ K1-C₄₈-2 и γ K1-C₄₈-3 исследованы в данной работе впервые, а γ K1-C₄₈-1 и γ K1-C₁₂ были предложены в статьях [25,29]. Так как наименьшую полную энергию имеют фазы γ K1-C₄₈-1 (-155.383 eV/atom) и γ K1-C₁₂ (-155.395 eV/atom), поэтому в данной работе также были исследованы фазы γ K2-C₇₂ и γ K2-C₁₈ (рис. 2, e, f), которые являются структурными аналогами этих наиболее устойчивых фаз и могут быть модельно получены по той же методике при использовании в качестве предшественников молекул гексаэтинилбензола [30]. Расчет структуры γ K2-C₇₂ и γ K2-C₁₈ показал, что даже при удвоенной длине карбиновых фрагментов по сравнению с фазами γ K1-C₄₈-1 и γ K1-C₁₂ их пространственные группы совпадают (табл. 1).

Установлено, что плотности кубических фаз ниже расчетной плотности графита более чем на 51.6%, которые лежат в интервале от 0.914 до 1.044 g/cm^3 и понижаются от первого типа к третьему. Существенно более низкие значения плотностей этих фаз в сравнении с графитом обусловлено наличием в их структуре нанопор и соединяющих их каналов. Нанопоры в кристаллах γ K1-C₄₈-2 и γ K1-C₄₈-3 по форме близки к сферам с

Таблица 1. Рассчитанные структурные параметры и свойства углеродных наноструктурированных соединений (разностная энергия ΔE_{L6} рассчитана относительно полной энергии графена)

Структура	Группа симметрии	a , Å	b , Å	c , Å	α , °	N , at.	ρ , g/cm ³	E_{sub} , eV/at.	ΔE_{L6} , eV/at.
L ₆	$p6/mmm$	2.464	2.464	—	120.0	2	—	8.640	0.000
Карбин	—	—	—	1.275	—	2	—	7.782	0.858
γ 1Г1	$p6/mmm$	6.870	6.870	—	120.0	12	—	8.070	0.570
γ 1Г2	$p6/mmm$	9.426	9.426	—	120.0	18	—	7.966	0.674
γ 1Г1–AB	$Cmc21$	7.103	6.871	11.90	90.0	24	1.648	8.124	0.515
γ 1Г2–AB	$Cmc21$	9.423	16.33	7.092	90.0	36	1.316	8.014	0.626
γ K1-C ₄₈ -1	$Pn3m$	9.716	9.716	9.716	90.0	48	1.044	8.074	0.566
γ K1-C ₄₈ -2	$Im3m$	12.42	12.42	12.42	90.0	96	1.000	7.982	0.658
γ K1-C ₄₈ -3	$Fd3m$	16.12	16.12	16.12	90.0	192	0.914	7.825	0.815
γ K1-C ₁₂	$R3m$	11.61	11.61	3.598	120.0	36	1.711	8.086	0.554
γ K2-C ₁₈	$R3m$	16.12	16.12	3.766	120.0	54	1.271	7.996	0.643
γ K2-C ₇₂	$Pn3m$	13.33	13.33	13.33	90.0	72	0.606	7.961	0.679
АИ δ -КА-2	$Pn3m$	7.765	7.765	7.765	90.0	18	0.767	7.642	0.997
3D ПФ C ₆₀	$Pm3$	6.228	6.228	6.228	90.0	30	2.477	7.294	1.346

диаметрами ~ 9.0 и 11.4 Å и соединены каналами с диаметрами круговых сечений ~ 7.3 и 6.2 Å соответственно. В структуре γ K1-C₄₈-1 имеются лишь каналы диаметром ~ 6.0 Å, которые пронизывают элементарную ячейку вдоль диагоналей граней на расстояниях $0.25a$ и $0.75a$ от плоскостей граней (где a — параметр ячейки). Карбиноиды с кубической симметрией имеют потенциал практического использования в качестве материалов для изготовления ионных аккумуляторов, поскольку диаметры каналов в структуре этих фаз превышают размеры треугольных пор в структуре γ 1-графина-2, расчетный энергетический барьер диффузии атомов Li через которые невысок и составляет ~ 0.2 – 0.8 eV [31]. Кроме того, диаметры каналов по своей величине близки к межслоевым расстояниям (6.4 Å) в интеркалированных AlCl₄ бислоевых соединениях на основе α -графина-1, что указывает на потенциальную возможность размещения в решетке карбиноидных фаз анионов AlCl₄, используемых в качестве электролита в алюминиевых ионных аккумуляторах [32]. Благодаря более низкой плотности и более высокой пористости в сравнении с кристаллами из слоев γ 1Г2, кубические карбиноиды, вероятно, способны накапливать большее количество молекул H₂ и демонстрировать более низкие величины барьеров диффузии водорода внутри решетки. Однако пониженные величины барьера диффузии также должны наблюдаться и для более крупных молекул N₂, CO₂, CH₄, поэтому селективность фильтров для очистки водорода на основе кубических карбиноидов должна быть ниже, чем у слоев γ 1Г2. Сублимационные энергии (E_{sub}) кубических фаз, также как плотности, понижаются от первого типа к третьему и лежат в интервале от 7.825 до 8.074 eV/atom. Фаза γ K2-C₇₂ имеет значительно пониженную относительно своего аналога (γ K1-C₄₈-1) плотность, равную 0.606 g/cm³ и энергию сублимации 7.961 eV/atom. Значительное понижение плотности при

переходе от γ K1-C₄₈-1 к γ K2-C₇₂ связано с тем, что увеличение длины цепочек от двух до четырех атомов приводит к увеличению диаметра каналов с ~ 6.0 до 8.2 Å. Поскольку карбиноиды с кубической симметрией имеют трехмерную ковалентно связанную структуру, увеличение длины цепей приводит к увеличению размера нанопор в направлении трех декартовых осей и понижению плотности фазы на 42%, в то время как аналогичное увеличение длины цепей в структуре графитоподобных фаз из γ 1-графитов приводит к преимущественно двумерному изменению размеров пор и понижению плотности фаз лишь на 20%. Также трехмерная ковалентно связанная структура карбиноидов обуславливает более широкое топологическое разнообразие циклических звеньев карбиноидных фаз в сравнении с графитовыми слоями. Поры в структуре γ K1-C₁₂ и его структурного аналога γ K2-C₁₈ имеют форму сферидов с экваториальными радиусами от ~ 5.8 до 8.0 Å и полярными радиусами ~ 1.8 – 1.9 Å. Такая уплотненная форма пор связана с плотной упаковкой структурных фрагментов ромбоэдрических фаз и приводит к тому, что эти фазы имеют плотности от 1.271 до 1.711 g/cm³, которые являются наибольшими среди γ -карбиноидов с трехмерно ковалентно-связанной структурой.

Для оценки относительной стабильности исследуемых карбиноидных фаз в табл. 2 приведены рассчитанные для них значения полных разностных энергий по отношению к графену L₆ (ΔE_{L6}). Наиболее устойчивыми из ковалентно-связанных фаз должны быть γ K1-C₄₈-1 и γ K1-C₁₂, поскольку они обладают наименьшими значениями ΔE_{L6} от 0.554 до 0.566 eV/atom. Важно отметить, что эти значения разностных энергий лежат в диапазоне между соответствующими значениями фаз с графитоподобной слоистой структурой γ 1Г1-AB и γ 1Г2-AB (где AB — упаковка слоев), которые экспериментально получены в работах [3,30]. Кроме того, полные раз-

Таблица 2. Расчетные длины межатомных связей (L) и углы между связями (β) в структуре графена, карбина и карбиноидных соединений (цифра в нижнем индексе означает координацию атома; сокращения: „Г“ — графин, „К“ — карбиноид)

Соединение	$L_{\min(3)}, \text{Å}$	$L_{\max(3)}, \text{Å}$	$\beta_{\min(3)}, ^\circ$	$\beta_{\max(3)}, ^\circ$	$L_{\min(2)}, \text{Å}$	$L_{\max(2)}, \text{Å}$	$\beta_{(2)}, ^\circ$
Графен L_6	1.422	1.422	120.0	120.0	—	—	—
Карбин	—	—	—	—	1.254	1.296	180.0
$\gamma 1\Gamma 1$	1.406	1.423	120.0	120.0	1.213	1.406	180.0
$\gamma 1\Gamma 2$	1.394	1.429	120.0	120.0	1.223	1.394	180.0
$\gamma 1\Gamma 1$ —AB	1.405	1.424	119.9	120.1	1.213	1.405	179.8
$\gamma 1\Gamma 2$ —AB	1.393	1.431	119.9	120.1	1.223	1.393	179.8
$\gamma K1$ -C ₄₈ -1	1.422	1.426	119.4	120.6	1.233	1.422	177.5
$\gamma K1$ -C ₄₈ -2	1.402	1.426	119.7	119.9	1.219	1.426	158.9
$\gamma K1$ -C ₄₈ -3	1.337	1.481	114.7	122.3	1.253	1.337	159.4
$\gamma K1$ -C ₁₂	1.392	1.434	119.5	120.2	1.221	1.392	170.2
$\gamma K2$ -C ₁₈	1.397	1.428	119.9	120.0	1.222	1.397	173.1
$\gamma K2$ -C ₇₂	1.401	1.423	120.0	120.0	1.220	1.401	180.0

ностные энергии фаз $\gamma K1$ -C₄₈-1 и $\gamma K1$ -C₁₂ ниже соответствующих величин экспериментально полученных полупроводниковых фаз, таких как автоинтеркалированный δ -карбиноалмаз-2 (АИ δ -КА-2) [33] и трехмерный полимеризованный фуллерит C₆₀ (3D ПФ C₆₀) [34] более чем на 0.43 eV (табл. 1). В соответствии с этим, структура фаз $\gamma K1$ -C₄₈-1 и $\gamma K1$ -C₁₂ должна быть устойчивой, как минимум, при нормальных условиях. Невысокие величины ΔE_{L6} фаз $\gamma K1$ -C₄₈-1 и $\gamma K1$ -C₁₂ связаны с тем, что структурные звенья в их структуре близки по форме к соответствующим фрагментам наиболее устойчивых углеродных sp^2 и $sp + sp^2$ фаз — графена L_6 , $\gamma 1\Gamma 1$ и $\gamma 1\Gamma 2$. В частности, фаза $\gamma K1$ -C₄₈-1 имеет близкие к графену длины связей у 3-координированных атомов и немного увеличенные по сравнению с $\gamma 1\Gamma 2$ длины связей у 2-координированных атомов (табл. 2), при этом форма шестичленных колец в этой фазе близка к плоской, а форма цепочек — к прямой. В случае ромбоэдрической фазы $\gamma K1$ -C₁₂ длины межатомных связей и углы между ними близки к соответствующим величинам $\gamma 1\Gamma 2$, исключение составляют лишь углы $\beta_{(2)}$, образованные парами связей двухкоординированных атомов. Значения углов $\beta_{(2)}$ в 170.2° для этой фазы связаны с наличием волнообразных изгибов углеродных цепей, соединяющих шестичленные кольца. Высокая энергия сублимации $\gamma K1$ -C₁₂ при наличии значительных отклонений углов $\beta_{(2)}$ от 180° связана с вкладом энергии сил ван-дер-ваальсового притяжения, который компенсирует энергию деформации углеродных цепей.

Фазы $\gamma K2$ -C₇₂ и $\gamma K2$ -C₁₈ характеризуются величинами ΔE_{L6} от 0.643 до 0.679 eV/atom, которые выше соответствующей величины для графитоподобного $\gamma 1\Gamma 2$ -AB, однако близки к ΔE_{L6} монослоя $\gamma 1\Gamma 2$ (0.674 eV/atom). Длины связей и углы между связями в $\gamma K2$ -C₇₂ и $\gamma K2$ -C₁₈ близки к соответствующим величинам $\gamma K1$ -C₁₂ и $\gamma K1$ -C₄₈-1, которые имеют вдвое более короткие цепочечные фрагменты. Разностная энергия $\gamma K1$ -C₄₈-2 близка к слою $\gamma 1\Gamma 2$ и равна 0.658 eV/atom. Шестичленные кольца в структуре $\gamma K1$ -C₄₈-2 имеют почти

плоскую форму и по длине входящих в них связей близки к длинам связей в $\gamma 1\Gamma 1$, однако цепочки в этой фазе значительно дугообразно изогнуты, о чем свидетельствуют значение $\beta_{(2)}$, равное 158.9°. В случае $\gamma K1$ -C₄₈-3 все приведенные в табл. 2 структурные параметры значительно отличаются от соответствующих параметров графена и $\gamma 1$ -графенов, это связано с сильным зигзагообразным изгибом шестичленных колец и дугообразным изгибом цепочек, входящих в структуру этой фазы. Наличие таких значительных деформаций отражается в высоком значении ΔE_{L6} (0.815 eV/atom), которое является наибольшим для $sp^2 + sp$ фаз и приближается к соответствующему значению полиинового карбина (0.858 eV/atom), однако не превышает величин ΔE_{L6} для синтезированных фаз АИ δ -КА-2 и 3D ПФ C₆₀ (табл. 1).

Расчеты электронной структуры показали, что исследуемые фазы имеют значительно отличающиеся ширины запрещенных зон в рамках закона дисперсии электронов, величины которых зависят от доли sp -атомов в структуре фаз. В частности, трехмерный графит, который имеет тождественную симметрию и схожую структуру с фазой $\gamma K1$ -C₄₈-1, однако состоит исключительно из sp^2 -гибридизированных атомов и должен быть полупроводником с запрещенной зоной, расчетная ширина которой составляет ~ 2.9 – 3.4 eV согласно результатам работ [24,26]. Карбиноид $\gamma K1$ -C₄₈-1 содержит 50% sp -атомов и имеет прямую запрещенную зону в точке высокой симметрии R , ширина (Δ) которой составляет 1.76 eV (рис. 3, *a*). Данное значение Δ удовлетворительно согласуется со значением 2.25 eV из работы [25], в которой было установлено, что данная фаза — полупроводник с непрямой запрещенной зоной. Для другой фазы — $\gamma K2$ -C₇₂ — со структурным подобием $\gamma K1$ -C₄₈-1, содержащей 67% sp -атомов в структуре, в данной работе впервые показано, что она имеет прямую запрещенную зону в точке G с $\Delta = 1.34$ eV (рис. 3, *b*). Изменение положения прямой щели в спектре электронных состояний фаз $\gamma K1$ -C₄₈-1 и $\gamma K2$ -C₇₂ также

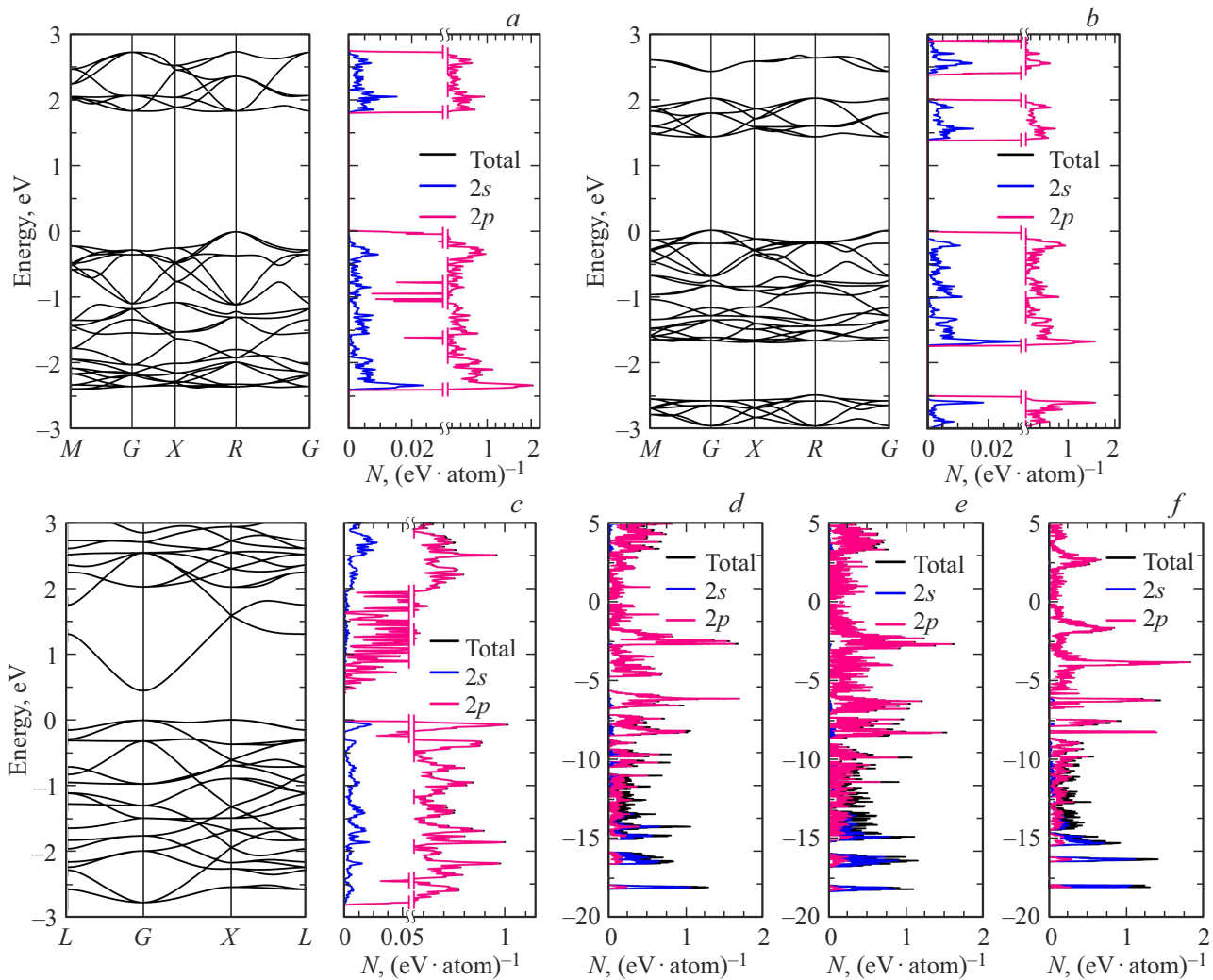


Рис. 3. Зонные структуры и плотности электронных состояний $\gamma\text{K1-C}_{48-1}$ (a), $\gamma\text{K2-C}_{72}$ (b), $\gamma\text{K1-C}_{48-3}$ (c), $\gamma\text{K1-C}_{48-2}$ (d), $\gamma\text{K1-C}_{12}$ (e) и $\gamma\text{K2-C}_{18}$ (f) (за ноль по шкале энергий взята энергия вершины валентной зоны).

должно коррелировать с различной долей sp -атомов в этих фазах. В первую очередь этот эффект должен быть связан с увеличением длины карбиновых цепей, по аналогии с тем, как в электронной структуре γ -графитов с четным или нечетным числом пар sp -атомов в цепочках наблюдается расположение прямой щели в точках G или M , соответственно [35]. Кроме того, изменения в электронной структуре частично обуславливаются уменьшением степени деформации структурных звеньев фаз, вызванным повышением доли sp -атомов. Как было отмечено ранее, форма шестичленных колец в $\gamma\text{K1-C}_{48-1}$ близка к плоской, а цепей — к прямой, однако имеют место малые деформации этих фрагментов, связанные с наличием значительного отталкивания между ними. Повышение доли sp -атомов при переходе к $\gamma\text{K2-C}_{72}$ увеличивает длины цепей и расстояния между фрагментами структуры, уменьшая силы отталкивания и обусловленные ими деформации, что можно заметить по приближению структурных параметров $\gamma\text{K2-C}_{72}$ к

соответствующим параметрам наименее деформированных слоев γ1G1 и γ1G2 (табл. 2). Трехмерный графит, названный sp^2 -алмазом, согласно данным из работы [26], должен обладать прямой запрещенной зоной в точке G шириной 1.66 eV. Расчеты показали, что карбиноид $\gamma\text{K1-C}_{48-3}$ с тождественной sp^2 -алмазу симметрией решетки и 50-процентной долей sp -атомов также обладает прямой запрещенной зоной в точке G , ширина которой значительно ниже и составляет 0.37 eV (рис. 3, c). Кубическая фаза $\gamma\text{K1-C}_{48-2}$ не имеет запрещенной зоны (рис. 3, d), также как структурно подобная ей sp^2 -фаза под названием 6.8^2P [24]. Отсутствие запрещенной зоны также характерно для ромбоэдрической фазы $\gamma\text{K1-C}_{12}$ (рис. 3, e), содержащей 50% sp -гибридизированных атомов, что согласуется с результатами работы [29]. Ромбоэдрическая фаза $\gamma\text{K2-C}_{18}$ с 67-процентной долей sp -атомов в структуре, согласно расчетам, также не имеет запрещенной зоны (рис. 3, f), но имеет максимальную прямую щель в зонной структуре шириной 0.41 eV. Этот

результат расходуется с данными из статьи [29], в которой расчетная ширина прямой запрещенной зоны от уровня Ферми составила 0.58 eV. Полученные результаты указывают на металлический тип проводимости ромбоэдрических карбиноидных фаз, который не характерен для их полупроводникового sp^2 -аналога под названием rhb, который обладает прямой запрещенной зоной с $\Delta = 0.47$ eV [28]. Для всех исследованных в данной работе карбиноидных фаз плотность энергетических состояний электронов вблизи уровня Ферми почти полностью определяется вкладом электронов $2p$ -орбиталей, который на два порядка превышает вклад электронов $2s$ -орбиталей (рис. 3). Этот результат хорошо согласуется с результатами работ [26,36], в которых подобные результаты были получены для полупроводниковых sp^2 -фаз и различных типов графитовых слоев. Корректность полученных результатов расчета подтверждается очень хорошим согласием расчетного значения ширины запрещенной зоны γ 1-графина-1 (0.43 eV) с экспериментально измеренным значением ширины электрохимической запрещенной зоны (0.47 eV) для графитоподобной фазы с ABC-упаковкой слоев γ 1-графина-1 [3].

Анализ электронных свойств исследуемых фаз показал, что при переходе от полупроводниковых трехмерных графитов к карбиноидам с тождественной симметрией и дальнейшем повышении доли sp -атомов, ширина запрещенной зоны уменьшается или полностью исчезает. В частности, внедрение sp -атомов в структуру кубического графита ($\Delta \sim 3$ eV) при сохранении его симметрии приводит к формированию γ K1-C₄₈-1 и уменьшению запрещенной зоны на ~ 1.2 eV, а дальнейшее повышение доли sp -атомов с 50 до 67% — к формированию γ K2-C₇₂ с минимальной запрещенной зоной 1.34 eV.

Полученные для γ K1-C₄₈-1 и γ K2-C₇₂ значения ширины запрещенной зоны лежат в интервале между соответствующими значениями для синтезированных АИ δ -КА-2 (2.88 eV) и 3D ПФ C₆₀ (0.61 eV) и близки к соответствующему значению для кремния, которое составляет 1.11 eV [37]. Данные фазы имеют преимущества по сравнению с известными углеродными материалами с перспективами приложения в электронике — графеном и нанотрубками, поскольку карбиноидные фазы характеризуются близкой к кремнию шириной запрещенной зоны даже при отсутствии дефектов, без допирования примесными атомами или применения тонкого структурного дизайна. Графен же имеет ненулевую запрещенную зону только если представляет собой фрагменты в виде нанолент с определенной шириной и топологией краевых фрагментов [38], что затрудняет получение материала с необходимыми свойствами на практике. Схожая проблема имеет место в случае углеродных нанотрубок, которые обладают полупроводниковыми свойствами лишь при определенных значениях диаметра и хиральности [39]. Также достоинством фаз γ K1-C₄₈-1 и γ K2-C₇₂ должна являться их более высокая устойчивость в сравнении с синтезированными полупроводниковыми наноструктурированными углеродными фаза-

ми — автоинтеркалированным δ -карбиноалмазом-2 (АИ δ -КА-2) [33] и трехмерным полимеризованным фуллеритом C₆₀ (3D ПФ C₆₀) [34]. Приведенные достоинства карбиноидных кристаллов в сравнении с известными полупроводниковыми углеродными материалами указывают на перспективы их использования в микроэлектронике и фотовольтаике [40].

Как было показано выше, фазы γ K1-C₁₂ и γ K1-C₄₈-1 по значениям полных разностных энергий по отношению к графену (ΔE_{L6}) попадают в интервал между синтезируемыми фазами с графитоподобной структурой из слоев γ 1-графина с двумя и четырьмя атомами в цепочках, поэтому эти карбиноиды обладают сравнимой с ними устойчивостью. Однако волнообразный изгиб цепочек и углы вхождения этих цепочек в кольца в структуре γ K1-C₁₂ (рис. 4, а) указывают на возможные затруднения при попытках получения этой фазы, поскольку предполагают значительные деформации молекул-предшественников. Для установления возможности реализации деформаций, характерных структурным звеньям в γ K1-C₁₂, были рассчитаны молекулы C₅₄H₃₀, в исходной структуре которых краевые C₆H₅-группы были смещены относительно центрального кольца различными способами. Установлено, что в каждом случае геометрически оптимизированная структура C₅₄H₃₀ не содержала первоначально заданных деформаций, а краевые группы были развернуты относительно плоскости молекулы на угол $\sim 25^\circ$ (рис. 4, б). Следовательно, формирование фазы γ K1-C₁₂ из мономеров маловероятно. С другой стороны, энергетический выигрыш разворота краевых групп указывает на наиболее вероятное формирование фазы γ K1-C₄₈-1 (рис. 2, а), механизм модельного построения которой заключается в аналогичном повороте молекул ТВТЕВ с последующей их полимеризацией.

Для определения возможности обнаружения и идентификации молекулярных фрагментов кубической фазы γ K1-C₄₈-1, наиболее вероятной для получения, был проведен расчет КР- и ИК-спектров молекул-фрагментов этой фазы и слоя γ 1Г1 с химическими формулами C₆₆H₁₈ и C₁₀₈H₃₆, соответственно, структуры которых приведены на рис. 5. Для выявления особенностей спектров, характерных для произвольных фрагментов фаз γ 1Г1 и γ K1-C₄₈-1, а не для конкретных молекул, было также проведено сравнение спектров C₆₆H₁₈ и C₁₀₈H₃₆ со спектрами молекулярных фрагментов фаз γ 1Г1 и γ K1-C₄₈-1 меньших размеров с формулами C₃₄H₁₄ и C₃₂H₁₆, соответственно. На рис. 6, а приведены расчетные спектры комбинационного рассеяния фрагментов фаз γ 1Г1 и γ K1-C₄₈-1, нормированные на величину наибольшей интенсивности, соответствующей колебаниям тройных C $\equiv$ C связей с частотой ~ 2200 cm⁻¹. В спектрах комбинационного рассеяния при волновых числах до 1600 cm⁻¹ основные различия в интенсивностях наблюдаются для колебаний с частотами ~ 1140 и 1530 cm⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям углеродных связей в цепочках и шестичленных

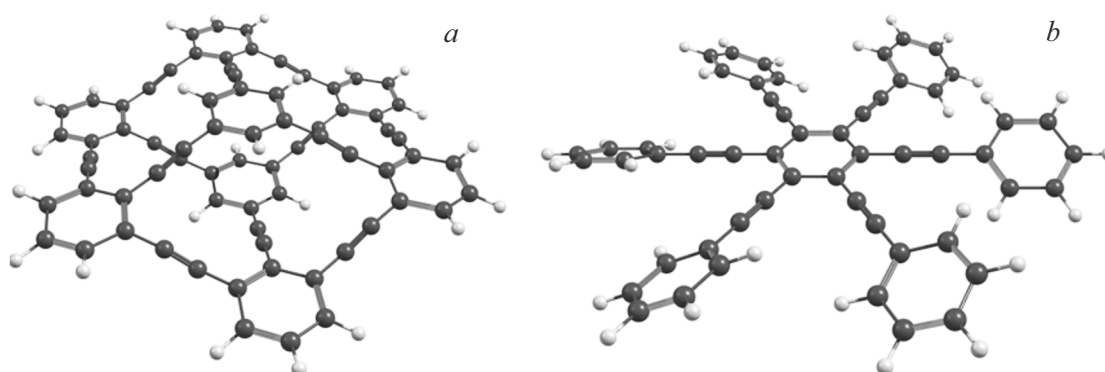


Рис. 4. Геометрически оптимизированная структура молекулярного фрагмента $\gamma K1-C_{12}$ (a) и молекулы $C_{54}H_{30}$ (b).

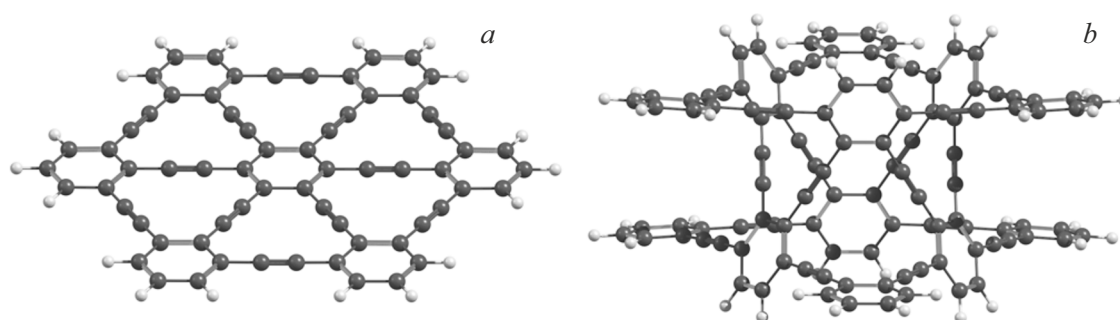


Рис. 5. Структура молекул $C_{66}H_{18}$ (a) и $C_{108}H_{36}$ (b), которые являются фрагментами $\gamma 1G1$ и $\gamma K1-C_{48}-1$ соответственно.

кольцах в совокупности с деформационными колебаниями краевых С-Н связей. Вблизи 1140 см^{-1} наиболее выражен максимум для фрагмента фазы $\gamma 1G1$, относительная интенсивность которого на 42.4 % выше чем у $\gamma K1-C_{48}-1$. В области около 1530 см^{-1} , наоборот, фрагмент $\gamma K1-C_{48}-1$ имеет в 3.8 раза большую относительную интенсивность в сравнении с $\gamma 1G1$, которая близка по величине к интенсивности максимума $\gamma K1-C_{48}-1$ при 1150 см^{-1} . Разность относительных интенсивностей пиков для молекулярных фрагментов фаз $\gamma 1G1$ и $\gamma K1-C_{48}-1$ при частотах ~ 1150 и 1530 см^{-1} составляют не более 9.2 % от самого интенсивного пика, поэтому даже в случае формирования высокоупорядоченной структуры одной из фаз, вероятность её идентификации невысока и определяется во многом техническими возможностями эксперимента. Тем не менее, КР-спектр в случае обеих фаз позволяет подтвердить факт наличия линейных звеньев, соединяющих шестичленные кольца по наличию высокоинтенсивного пика вблизи 2200 см^{-1} и низкоинтенсивного пика при 1150 см^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния молекул-фрагментов обеих фаз имеют сходство с экспериментальными КР-спектрами $\gamma 1G1$ и $\gamma 1G2$ [3,30] в которых также имеются высокоинтенсивные максимумы колебаний $C\equiv C$ связей с частотами 2197 и 2189 см^{-1} , соответственно, а также наборы низкоинтенсивных максимумов вблизи G-пика валентных колебаний ароматических связей в шестичленных

кольцах. Стоит отметить, что G-пик в спектрах исследуемых молекул и фаз из слоев $\gamma 1G1$ и $\gamma 1G2$ наблюдается при более низких частотах $\sim 1525\text{--}1565\text{ см}^{-1}$ по сравнению с G-пиком графена, который соответствует частотам $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ [30].

Повысить вероятность идентификации молекулярных фрагментов слоя $\gamma 1G1$ и фазы $\gamma K1-C_{48}-1$ в процессе их получения возможно путем анализа расчетных ИК-спектров для молекул $C_{66}H_{18}$ и $C_{108}H_{36}$ (рис. 6, b). Для удобства восприятия интенсивности ИК-спектров были поделены на молекулярные массы соответствующих фрагментов. В области $730\text{--}830\text{ см}^{-1}$ наблюдаются максимумы, соответствующие в большей степени внеплоскостным (относительно шестичленных колец) деформационным колебаниям краевых С-Н связей. Колебания такого типа могут быть представлены набором из нескольких близких по частотам мод. При этом наличие нескольких максимумов различной интенсивности в области $730\text{--}830\text{ см}^{-1}$ могут наблюдаться не только для крупных молекул $C_{66}H_{18}$ и $C_{108}H_{36}$, но и для меньших молекулярных фрагментов тех же соединений, при этом с увеличением размера молекулы увеличивается число мод колебаний и понижается их интенсивность. Наиболее интенсивные колебания исследуемых молекул наблюдаются в области $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ и соответствуют валентным колебаниям атомов в шестичленных кольцах и прилежащих к ним цепям, а также деформационным

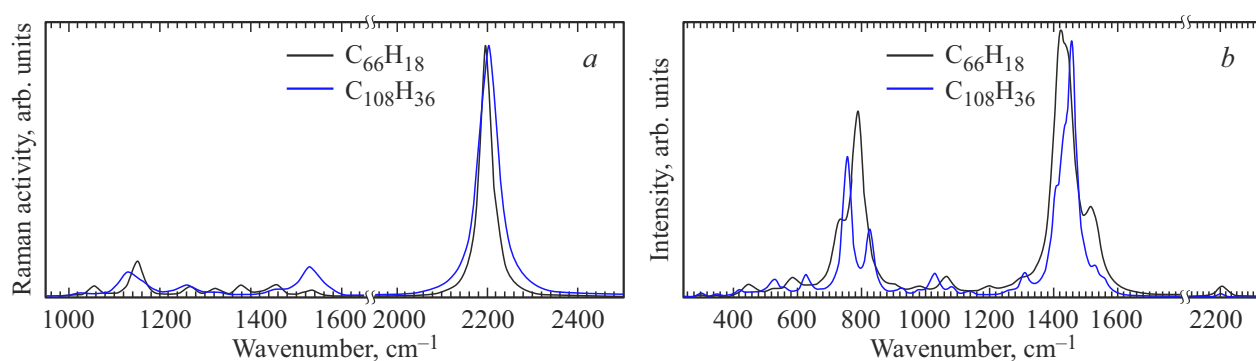


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния (а) и ИК-спектры (b) молекулярных фрагментов γ 1Г1 ($C_{66}H_{18}$) и γ K1-C₄₈-1 ($C_{108}H_{36}$).

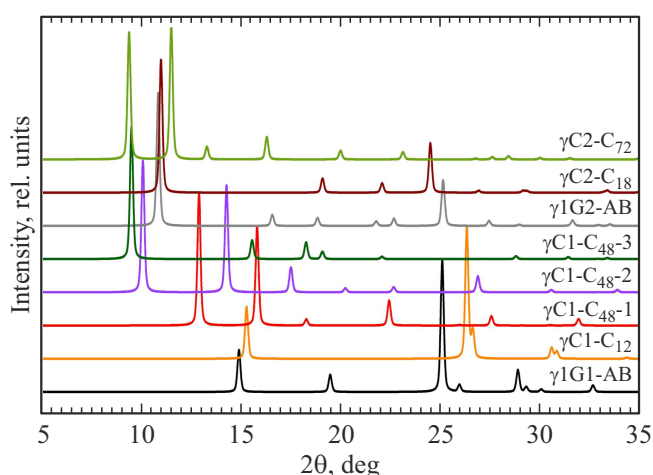


Рис. 7. Расчетные порошковые рентгенограммы γ -карбиноидов.

колебаниям краевых С-Н связей. Эта область в ИК-спектрах всех рассмотренных молекул является схожей. Наиболее выраженное постоянное различие спектров молекул-фрагментов фаз γ 1Г1 и γ K1-C₄₈-1 наблюдается вблизи 1530 cm^{-1} , где спектры фрагментов γ 1Г1 имеют выраженный пик с интенсивностью $\sim 34\%$ от максимальной, в то время как относительная интенсивность аналогичного пика для фрагментов γ K1-C₄₈-1 ниже более чем в 2.7 раза (рис. 6, b). Также в ИК-спектрах имеются низкоинтенсивные пики колебаний тройных углеродных связей, наблюдаемые при частотах $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$, которые в углеродных материалах могут быть обнаружены при использовании стандартных методов ИК-спектроскопии [41].

Для дальнейшего исследования возможности идентификации γ -карбиноидных фаз было проведено моделирование порошковых рентгенограмм и сравнительный анализ расположения дифракционных максимумов, характерных для этих фаз и графитоподобных кристаллов из γ 1-графитовых слоев при удвоенных углах дифракции до 35° (рис. 7). Ромбоэдрическая фаза γ K1-C₁₂ имеет два основных пика, наблюдаемых при углах

дифракции 2θ , равных 15.26 и 26.28° , с относительными интенсивностями 39.3 и 100% , соответственно, которые отстоят от центров ближайших пиков других фаз более чем на 0.26° и при выбранных размерах ОКР ($500\text{ \AA}$) только частично накладываются друг на друга. Спектр рассеяния кристаллом γ K1-C₄₈-1 содержит два высокоинтенсивных максимума (100 и 75.0%) и один низкоинтенсивный (18.8%) с углами дифракции 12.87 , 15.78 и 22.39° , соответственно. Характерные углы дифракции всех трех основных пиков γ K1-C₄₈-1 отличаются от углов ближайших максимумов со сравнимой интенсивностью не менее чем на 0.23° и могут быть использованы для идентификации. В особенности стопроцентный максимум γ K1-C₄₈-1 отстоит от высокоинтенсивных максимумов других фаз более чем на 1.38° и поэтому он должен быть отличим от них даже при значительно меньших размерах кристаллитов. Кубическая фаза γ K1-C₄₈-2 также имеет три характерных максимума с интенсивностями 100 , 81.4 и 18.9% и углами дифракции $2\theta = 10.06$, 14.25 и 17.48° , каждый из которых может быть использован для идентификации. В случае γ K1-C₄₈-3 идентификация методом рентгеноструктурного анализа затруднительна, поскольку единственный высокоинтенсивный максимум этой фазы близок к 100 -процентному максимуму γ K2-C₇₂ при разнице в углах 0.12° . Остальные максимумы γ K1-C₄₈-3 имеют интенсивности не более 14.3% и только один из них отстоит от ближайших пиков более чем на 0.25° , в то время как оставшиеся максимумы близки к соседним максимумам других фаз ($\Delta 2\theta < 0.02^\circ$). Фаза γ K2-C₁₈ в интервале углов дифракции до $\sim 23^\circ$ имеет один высокоинтенсивный и два низкоинтенсивных пика, которые по расположению и интенсивностям близки к пикам γ 1Г2-AB и γ K1-C₄₈-3, поэтому обнаружение γ K2-C₁₈ в этой области затруднительно. Однако γ K2-C₁₈ имеет среднеинтенсивный (37.5%) максимум с $2\theta = 24.46^\circ$, значительно отличающийся по положению от ближайших дифракционных максимумов при рассеянии на атомных плоскостях, параллельных слоям в графите и γ 1-графитовых фазах. В расчетной рентгенограмме γ K2-C₇₂ имеется три основных максимума, два из которых имеют близкие по величине высокие интен-

сивности и один является низкоинтенсивным (17.0 %). Малоугловой максимум γ K2-C₇₂, как было отмечено ранее, перекрывается с 100-процентным максимумом γ K1-C₄₈-3 и не может быть использован для однозначной идентификации, однако следующие за ним высокоинтенсивный максимум с $2\theta = 11.48^\circ$ и низкоинтенсивный с $2\theta = 16.27^\circ$ не полностью перекрываются с пиками других фаз, что указывает на возможность обнаружения γ K2-C₇₂.

4. Заключение

В данном исследовании применена методика получения структурных моделей трехмерных карбиноидных фаз посредством сшивки молекулярных предшественников, которая основана на экспериментальных данных по синтезу слоев γ 1-графина через полимеризацию мономеров [3,30]. В результате анализа способов образования связей между мономерами были определены четыре основные разновидности гибридных углеродных фаз, названных γ -карбиноидами, из которых две фазы с симметрией $Im3m$ и $Fd3m$ изучены в данной работе впервые. Расчеты показали, что плотности исследованных фаз варьируются от 0.606 до 1.711 г/см³ и определяются размерами пор и каналов, которые лежат в интервале от ~ 3.6 до 11.4 Å, поэтому γ -карбиноиды могут быть использованы в качестве ионных накопителей и молекулярных сит. Установлено, что фазы двух основных разновидностей $Pn3m$ и $R3m$ типов имеют энергии сублимации, близкие к синтезируемым γ 1-графитовым слоям, кроме того структура $Pn3m$ характеризуется более вероятным путем получения при полимеризации мономеров в ходе анализа энергетических характеристик структурных фрагментов. Фазы $Pn3m$ типа с долей *sp*-гибридизированных атомов в структуре от 50 до 67% являются полупроводниками со значениями ширины запрещенной зоны от 1.34 до 1.76 eV, поэтому материалы на основе этих фаз могут быть рассмотрены в качестве альтернативы кристаллам кремния в нанoeлектронике. Сравнительный анализ ИК- и КР-спектров молекулярных фрагментов наиболее плотной $Pn3m$ фазы и слоя γ 1-графина-1 показал, что их идентификация в рамках этих спектроскопических методов затруднительна, поскольку они обладают схожими спектральными профилями с характерными областями вблизи волновых чисел 780, 1450 и 2200 см⁻¹, при этом единственное отличие ИК- и КР-спектров при изменении размеров молекулярных фрагментов наблюдается при 1530 см⁻¹. Однако в случае успешного синтеза γ -карбиноидов с размерами кристаллитов более 500 Å их идентификация может быть реализована методом рентгеноструктурного анализа.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-72-31032, <https://rscf.ru/project/25-72-31032/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. J. Chem. Phys. **87**, 11, 6687 (1987).
- [2] L. Guoxing, L. Yuliang, L. Huibiao, G. Yanbing, L. Yongjun, Z. Daoben. Chem. Commun. **46**, 19, 3256 (2010).
- [3] V.G. Desyatkin, W.B. Martin, A.E. Aliev, N.E. Chapman, A.F. Fonseca, D.S. Galvão, E.R. Miller, K.H. Stone, Z. Wang, D. Zakhidov, F.T. Limpoco, S.R. Almahdali, S.M. Parker, R.H. Baughman, V.O. Rodionov. J. Am. Chem. Soc. **144**, 17999 (2022).
- [4] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, V.V. Mavrinskii. Nanosystems: Phys. Chem. Math. **12**, 6, 672 (2021).
- [5] M. Park, Y. Kim, H. Lee. npj Comput. Mater. **4**, 54 (2018).
- [6] T. Ouyang, C. Cui, X. Shi, C. He, J. Li, C. Zhang, C. Tang, J. Zhong. Phys. Status Solidi RRL **14**, 12, 2000437 (2020).
- [7] H. Du, H. Yang, C. Huang, J. He, H. Liu, Y. Li. Nanoenergy, **22**, 615 (2016).
- [8] V.A. Greshnyakov, V.V. Pavlik. Lett. Mater. **13**, 4, 323 (2023).
- [9] D. G. Chandran, N. Ramkumar, R. Biswas. J. Mater. Chem. A **14**, 7909 (2026).
- [10] Z. Zuo, H. Shang, Y. Chen, J. Li, H. Liu, Y. Liab, Y. Li. Chem. Commun. **53**, 8074 (2017).
- [11] J. Wang, S. Zhang, J. Zhou, R. Liu, R. Du, H. Xu, Z. Liu, J. Zhang, Z. Liu. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 23, 11303 (2014).
- [12] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. J. Phys.: Condens. Matter, **29**, 465901 (2017).
- [13] T. Thonhauser, S. Zuluaga, C.A. Arter, K. Berland, E. Schroder, P. Hyldgaard. PRL **115**, 13, 136402 (2015).
- [14] R. Sabatini, E. Kucukbenli, B. Kolb, T. Thonhauser, S. de Gironcoli. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 42, 424209 (2012).
- [15] H.O. Pierson. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications. William Andrew, Amsterdam (2012). 419 p.
- [16] E.A. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **61**, 10, 1926 (2019).
- [17] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 11, 2745 (2002).

- [18] V.A. Greshnyakov, V.V. Pavlik, M.E. Belenkov, E.A. Kulakova. *Lett. Mater.* **16**, 1, 23 (2026).
- [19] F. Neese. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **12**, 1, e1606 (2022).
- [20] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov. *Phys. Rev. B* **59**, 11, 7413 (1999).
- [21] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М.* (1982). 632 с.
- [22] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. *Phys. Rev. B* **58**, 11009 (1998).
- [23] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 8, 1640 (2013).
- [24] M. O'Keeffe, G.B. Adams, O.F. Sankey. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2325 (1992).
- [25] R.H. Baughman, C. Cui. *Synth. Met.* **55**, 1, 315 (1993).
- [26] C. He, L. Sun, C. Zhang, J. Zhong. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 680 (2013).
- [27] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ЖЭТФ* **146**, 1, 116 (2014).
- [28] J-T. Wang, C. Chen, E. Wang, Y. Kawazoe. *Sci. Rep.* **4**, 4339 (2014).
- [29] J-T. Wang, C. Chen, H-D. Li, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *Sci. Rep.* **6**, 24665 (2016).
- [30] X. Gao, Y. Zhu, D. Yi, J. Zhou, S. Zhang, C. Yin, F. Ding, S. Zhang, X. Yi, J. Wang, L. Tong, Y. Han, Z. Liu, J. Zhang. *Sci. Adv.* **4**, eaat6378 (2018).
- [31] X. Gao, H. Liu, D. Wang, J. Zhang. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 908 (2019).
- [32] V.G. Abhijitha, S.B. Mishra, S. Ramaprabhu, B.R.K. Nanda. *Nanoscale Adv.* **4**, 3870 (2022).
- [33] C.M.O. Bastos, E.J.A. Santos, R.A.F. Alves, A.C. Dias, L.A. Ribeiro Jr., D.S. Galvao. *ACS Omega* **10**, 39, 46065 (2025).
- [34] J. Laranjeira, L. Marques, M. Melle-Franco, K. Strutyński, M. Barroso. *Carbon* **194**, 297 (2022).
- [35] Q. Yue, S. Chang, J. Kang, S. Qin, J. Li. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14804 (2013).
- [36] X. Hou, Z. Xie, C. Li, G. Li, Z. Chen. *Materials* **11**, 2, 188 (2018).
- [37] И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. *Физические величины: Справочник. Энергатоиздат, М.* (1991). 1232 с.
- [38] M. Terrones, A.R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, Y.I. Vega-Cantu, F.J. Rodriguez-Macias, A.L. Elias, E. Munoz-Sandoval, A.G. Cano-Marquez, J.C. Charlier, H. Terrones. *Nano Today* **5**, 351 (2010).
- [39] A.J. Clancy, M.K. Bayazit, S.A. Hodge, N.T. Skipper, C.A. Howard, M.S.P. Shaffer. *Chem. Rev.* **118**, 7363 (2018).
- [40] S.C. Bhatia. *Advanced Renewable Energy Systems. Woodhead Publishing India* (2014). 743 p.
- [41] V.E. Zhivulin, L.A. Pesin, E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, N. Zlobina, M. Brzhezinskaya. *Polym. Degrad. Stab.* **172**, 109059 (2020).

Редактор Ю.Э. Кутаев