

Получение, структура, свойства

УДК 541.16

В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский

(г. Екатеринбург, Россия)

Моделирование новых сверхтвердых углеродных материалов на основе фуллеренов и нанотрубок

Представлен краткий обзор современного состояния теоретических исследований, направленных на поиск сверхтвердых материалов на основе углеродных фуллеренов и нанотрубок. Изложены сведения об упругих свойствах основных классов конденсированных фаз, образующихся при взаимодействии фуллеренов или (и) нанотрубок как за счет слабых (типа Ван-дер-Ваальса) связей, так и в результате их полимеризации с возникновением сильных ковалентных sp^3 связей. Обсуждены модели новых гипотетических углеродных наноструктурированных материалов (так называемых автоинтеркалированных гипералмазов, ковалентных решеток из трубок, кубических кристаллов из трубок и т. д.), упругие характеристики которых рассмотрены во взаимосвязи с их атомной структурой, особенностями электронного строения и химической связи. Кратко рассмотрены проблемы синтеза этих систем.

Ключевые слова: фуллерены, нанотрубки, кристаллические фазы, твердость, атомная структура, химическая связь, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

К сверхтвердым принято относить материалы, параметры твердости которых (например, микротвердость по шкале Виккерса HV или шкале Кнупа HKN) сравнимы (или могут превышать) таковые для алмаза: $HV, HKN \approx 70\text{—}100$ ГПа [1, 2].

Наиболее известными сверхтвердыми материалами (СТМ), кроме алмаза, являются кубический нитрид бора (сBN), карбиды ($B_{13}C_2, B_{12}C_3$), карбонитриды бора ($B_xC_yN_z$), ряд других фаз, относящихся к системе В—С—N—О: например, нитрид углерода C_3N_4 , оксид бора B_6O и т. д. [3—5].

Как известно, твердость (как и другие широко используемые механические параметры — прочность, трещиностойкость, вязкость, предел текучести и т. д. [3—6]) существенно зависит от многих характеристик конкретных образцов — концентрации и типа примесей и дефектов, размера и морфологии зерна и т. д., что часто приводит к большому разбросу при экспериментальных измерениях этих величин. Так, величина HV алмазов может варь-

© В. В. ИВАНОВСКАЯ, А. Л. ИВАНОВСКИЙ, 2010

роваться от ~ 70 до ~ 200 ГПа (для поликристаллических алмазов с ультра-мелким зерном) [6].

В современных теоретических работах, использующих неэмпирические вычислительные методы теории твердого тела, при описании механических свойств кристаллов основываются на численных расчетах величин, которые зависят от микроскопических межатомных сил.

Одним из таких важнейших параметров механического поведения материалов является модуль объемного сжатия B , который для алмаза составляет ~ 438 — 467 ГПа [1, 2, 7, 8]. Поскольку существует [5] прямая корреляция между твердостью и модулем B (рис. 1), при теоретическом поиске новых СТМ часто ориентируются на значения их модулей объемного сжатия. Отметим, что другим параметром, позволяющим судить о твердости СТМ, может выступать также модуль сдвига G (см. рис. 1).

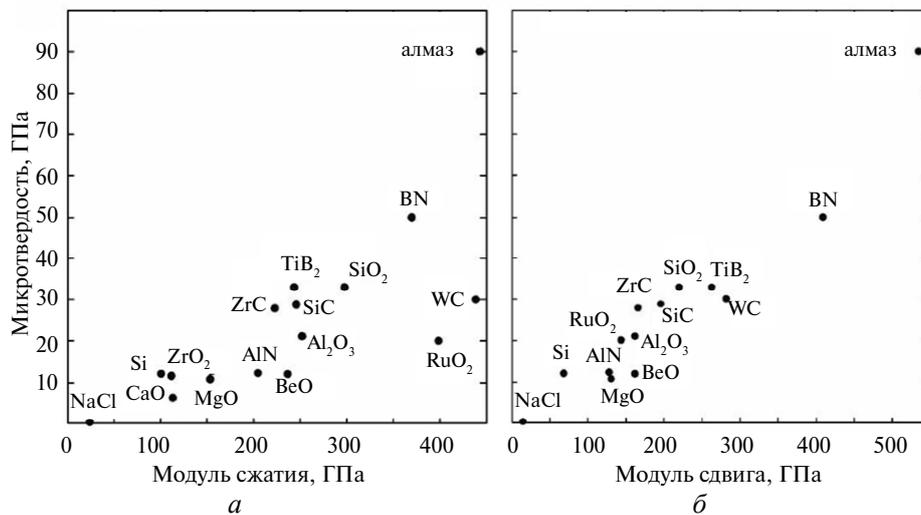


Рис. 1. Корреляции между микротвердостью по шкале Кнупа и модулями сжатия B (а) и сдвига G (б) для ряда бинарных фаз в сравнении с алмазом [5].

Как известно, модуль объемного сжатия определяется как $B = d^2E/dV^2$, где E — энергия кристалла; V — объем ячейки. Отсюда очевидным условием поиска СТМ является нахождение систем с максимальной энергией при минимальном объеме ячейки.

Известен ряд полуэмпирических соотношений [9—11], связывающих модуль B с размерными и энергетическими параметрами материалов, т. е. отражающих особенности структурных и характеристик химической связи твердофазных систем. Например, согласно [9, 10], модуль B зависит от длины межатомных связей d (Å) как $B = 1761/d^{3.5}$ или, с учетом параметра ионности связи λ (для чисто ковалентных материалов (алмаз) $\lambda = 0$, для бинарных фаз с частичной зарядовой поляризацией $\lambda > 0$), как $B = (1971 - 220\lambda)/d^{3.5}$. Более точные корреляции с экспериментальными данными дает выражение $B = \langle N_c \rangle (1971 - 220\lambda)/4d^{3.5}$ [11], где $\langle N_c \rangle$ — усредненное координационное число атомов в кристалле.

В работах, использующих вычислительные *ab initio* методы зонной теории, как правило, проводят численные расчеты модулей упругости (сжатия и сдвига) кристаллов на основе вычисленных констант упругости C_{ij} из выражения

$$E = E_0 + T\Delta S_{\text{деф}} + \frac{1}{2}V_0 \sum C_{ijkl}\alpha_{ij}\alpha_{kl},$$

где $\Delta S_{\text{деф}}$ — изменение энтропии при деформации кристалла; V_0, E_0 — объем ячейки и полная энергия недеформированного кристалла; α_{ij} — тензор деформации ($i, j = x, y, z$). Тогда, например, для кубических кристаллов модули всестороннего сжатия и сдвига в приближении Войгта определяются как $B = (C_{11} + C_{11})/3$ и $G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$.

Другой широко используемый способ подразумевает определение величин B из расчета уравнения состояния и аппроксимации зависимости $E(V)$, например, с использованием уравнения Мурнагана [12]:

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[\frac{V_n}{B'_0} + \frac{1}{1 - B'_0} + \frac{V_n^{1-B'_0}}{B'_0(B'_0 - 1)} \right],$$

где B'_0 — первая производная модуля сжатия по давлению.

Указанные подходы широко используют для теоретических прогнозов механических свойств твердофазных систем и, в частности, при компьютерном моделировании новых СТМ. Например, на основе полуэмпирической зависимости $B(d)$ предсказана [9] экстремальная прочность упомянутого нитрида углерода C_3N_4 (со структурой типа β - Si_3N_4), тогда как сравнительный анализ механических свойств возможных полиморфов C_3N_4 (со структурами типа α - Si_3N_4 , α - $CdIn_2Se_4$, Zn_2SiO_4 , ромбоэдрического графита и ряда иных) проведен на основе численных расчетов их модулей сжатия B [13].

В последние годы ведутся интенсивные теоретические поиски новых СТМ на основе бинарных фаз, образуемых тяжелыми $4d, 5d$ металлами (Os, Ir, Re, Ru, W) с неметаллами (B, C, N). Их потенциал в качестве СТМ может быть объяснен с позиций следующей простой модели. Как известно [14], существуют прямые корреляции между модулями B и G и плотностью валентных электронов $\rho_e = N/V_m$, где N — концентрация валентных электронов, а V_m — молярный объем. Эти корреляции описываются зависимостями $B \approx \rho_e^l$ и $G \approx \rho_e^k$, где $l \approx 1,25$ и $k \approx 1,47$. Таким образом, для соединений тяжелых d элементов (в частности, платиноидов) с высокой электронной плотностью можно ожидать проявления повышенных механических свойств.

Недавно такие материалы, например, OsC, OsN, IrN₂, OsB₂, ReB₂ и ряд других (табл. 1), успешно получены или предсказаны теоретически [15].

Наряду с обычными кристаллическими фазами в настоящее время при поиске новых СТМ существенное внимание привлекают конденсированные нанокристаллические системы, которые можно условно разделить на две группы.

В первую входят многочисленные наноконкомпозиты — такие как, например, материалы на основе смесей порошков наноалмазов с активирующими добавками (Co, Fe, Ni, их сплавами и т. д.) [27]. Большинство этих работ направлено на оптимизацию механических свойств композитов за счет выбора их состава, размера зерен, разработки оптимальных режимов спекания, активации и т. д.

Вторую группу составляют так называемые материалы из кластеров, особый интерес к которым инициирован синтезом углеродных фуллеренов [28] и нанотрубок [29] и обусловлен следующими факторами.

Согласно оценкам [30, 31], модуль упругости изолированного фуллерена C_{60} экстремально высок — $B \approx 800$ — 900 ГПа. Эти оценки легли в основу гипотезы о возможности получения уникальных углеродных материалов —

кристаллов из фуллеренов C_{60} (сверхтвердых фуллеритов) с твердостью выше, чем для алмаза [32]. Не менее интересны механические свойства углеродных нанотрубок (С-НТ): по данным теоретических расчетов и ряда экспериментов модуль Юнга Y изолированных С-НТ составляет $\sim 0,8\text{—}1,2$ ГПа [33, 34].

Таблица 1. Модули всестороннего сжатия и плотность некоторых твердых металлов, бинарных карбидов, нитридов и оксидов в сравнении с алмазом

Материал	B , ГПа	ρ , г/см ³	Источник	Материал	B , ГПа	ρ , г/см ³	Источник
Алмаз	442	3,550	[2]	OsN	367	16,8	[8]
Os	462	22,61	[16]	cBN	369—392	3,45	[8]
Ir	383	22,42	[16]	β - C_3N_4	357—556	3,49	[9]
Re	372	21,02	[16]	β - Si_3N_4	256	3,2	[4]
Ru	348	12,45	[16]	z - BC_2N	403	3,56	[22]
				(тетрагональный)			
W	308	19,25	[16]	CO_2 -V (полимерный)	365	3,56	[23]
WC	421	15,8	[17]	TiO_2 (коттунит)	431	5,76	[24]
OsC	396	16,7	[8]	ZrO_2 (коттунит)	444	6,69	[25]
SiC	248	3,22	[18]	HfO_2 (коттунит)	340	13,2	[25]
oOsB ₂	365—395	12,83	[19]	Al_2O_3 (корунд)	252	4,02	[26]
hReB ₂	350—356	13,05	[20,21]	SiO_2 (стишовит)	291	4,29	[26]

Как фуллерены, так и нанотрубки — в качестве “строительных блоков” — стали основой для поиска и разработки новых кристаллических материалов, обладающих, в том числе, повышенными прочностными характеристиками. Наряду с многочисленными экспериментальными работами [6, 14, 35] за последний период большой объем информации по структурным, энергетическим, электронным и механическим характеристикам новых наноструктурированных кристаллов из фуллеренов и нанотрубок получен с помощью современных методов компьютерного материаловедения.

В настоящей работе представлен краткий обзор текущего состояния теоретических исследований по моделированию атомной структуры и механических свойств углеродных наноструктурированных материалов на основе фуллеренов и нанотрубок. Эти материалы могут быть разделены на два основных класса.

К первому относятся так называемые молекулярные кристаллы, образуемые устойчивыми (высшими) фуллеренами или С-НТ. Химическая связь в этих материалах имеет резко анизотропный характер и сочетает сильные ковалентные С—С связи (sp^2 тип гибридизации) между атомами в оболочках фуллеренов (стенках трубок) со слабыми (типа Ван-дер-Ваальса) взаимодействиями фуллеренов (нанотрубок) между собой. Второй класс образуют так называемые ковалентно-связанные, или полимеризованные материалы, где между составляющими их фуллеренами (нанотрубками) возникают сильные ковалентные (sp^3 тип гибридизации) С—С взаимодействия.

В терминах классификации углеродных аллотропов по типу их гибридизации (sp^n электронных конфигураций) [27, 36, 37] изолированные фуллерены (нанотрубки), оболочки (стенки) которых образованы циклами C_n ($n = 5, 6, 7$)

и содержат трехкоординированные sp^2 атомы углерода, относят к sp^2 наноаллотропам углерода. Тогда упомянутые классы конденсированных фаз на их основе соответствуют группам sp^2 аллотропов (молекулярные кристаллы фуллеренов или трубок) или аллотропов углерода со смешанными $sp^2 + sp^3$ электронными конфигурациями (ковалентно-полимеризованные фуллерены и трубки) [37].

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Фуллерены C_n в зависимости от своей химической активности (строения электронной оболочки) могут формировать два основных типа конденсированных фаз [37].

Так, при обычных условиях устойчивые (так называемые закрытооболочечные) фуллерены $C_{n \geq 60}$ образуют семейство молекулярных кристаллов. Такие кристаллы к настоящему времени успешно синтезированы и многие их свойства исследованы достаточно подробно. Классическими представителями этих кристаллов являются фуллериты C_{60} или допированные фуллериты M_xC_{60} (фуллериды), где фуллерены C_{60} , расположенные в узлах решетки кристалла, взаимодействуют между собой за счет слабых связей Ван-дер-Ваальса.

С другой стороны, в последние годы значительное внимание при поиске конденсированных фаз на основе фуллеренов (как новых материалов с нетривиальными физико-химическими свойствами) уделяют химически активным (так называемым открытооболочечным) малым фуллеренам $C_{n < 60}$ [38], которые могут спонтанно полимеризоваться вершинами, ребрами или гранями, образуя между отдельными фуллеренами ковалентные sp^3 связи.

Кристаллы фуллеренов C_{60}

Вопреки первоначальным прогнозам [32], молекулярные кристаллы, “собранные” из фуллеренов C_{60} , обладают малой твердостью. Дело в том, что стабильность (и упругие характеристики) этих фаз определяются двумя факторами — типом гибридизации атомов углерода в оболочке фуллеренов и типом взаимодействий между фуллеренами при их конденсации в кристалл. Для подобных кристаллов (например, фуллеритов C_{60}) составляющие их фуллерены C_{60} в свободном состоянии являются максимально устойчивыми, однако между собой взаимодействуют очень слабо. В результате образующиеся при нормальных давлении и температуре фуллериты C_{60} имеют очень “мягкие” решетки, для которых модуль упругости не превышает 10—18 ГПа. [39—41]. Для фуллеритов C_{74} и C_{80} величины их модулей упругости оказываются еще меньше (на 10—15 %), чем для фуллерита C_{60} [42].

Очевидный путь повышения жесткости и стабильности решеток таких молекулярных фуллеритов C_{60} заключается в формировании между фуллеренами прочных ковалентных sp^3 подобных связей, что достигается, например, при термической или барической обработке исходных молекулярных кристаллов. Впервые такой эффект наблюдали при фотополимеризации фуллеренов C_{60} [43]. При этом удается добиться частичной полимеризации фуллеренов C_{60} , но структура таких “кристаллов” оказывается разупорядоченной.

Как выяснено в последующих систематических исследованиях, фуллерены C_{60} в специальных условиях (при приложении внешнего давления, при термообработке или облучении электронами [44—49]) могут формировать различные пленочные (квазидвумерные — $2D$) или кристаллические (трехмерные — $3D$) полимерные структуры за счет образования дополнительных

C—C связей между оболочками соседних фуллеренов. Некоторые типы таких циклоприсоединений иллюстрирует рис. 2.

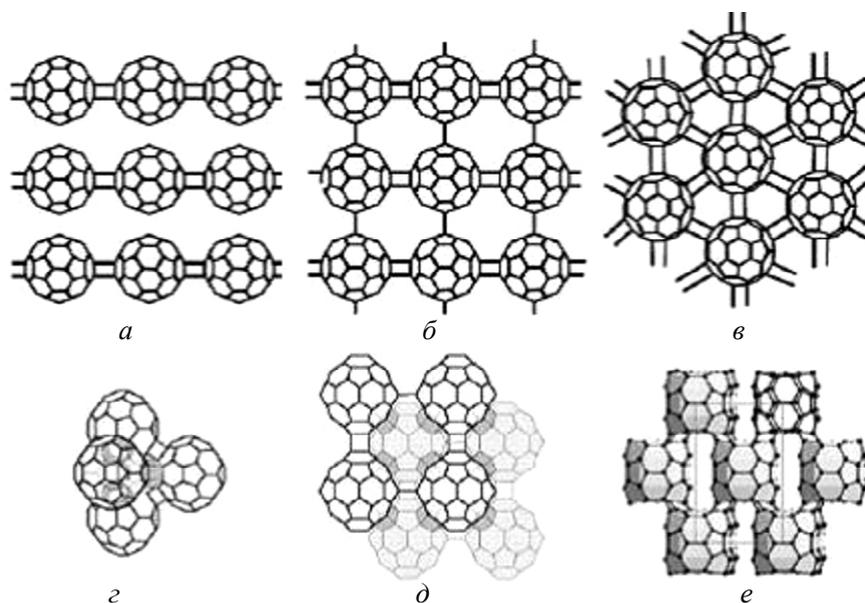


Рис. 2. Некоторые возможные типы структур sp^3 полимеризованных C_{60} фуллеренов: 2D фуллериты с орторомбической (а), тетрагональной (б) и ромбоэдрической (в) решетками, 3D фуллериты с элементарной тетрагональной ячейкой (г), производной от 2D ромбоэдрической решетки (д) и 3D структура с [3+3] типом циклоприсоединения, составленная из кубовидов [50—52] (е).

Как видно из p, T диаграммы фуллеритов C_{60} (рис. 3), с повышением давлений и температуры степень полимеризации отдельных молекул C_{60} растет. Так, при $p \approx 1—8$ ГПа и $T \approx 350—450$ °C фуллеритовый молекулярный кристалл превращается в квазиодномерные (1D) или квазидвумерные (2D) поли-

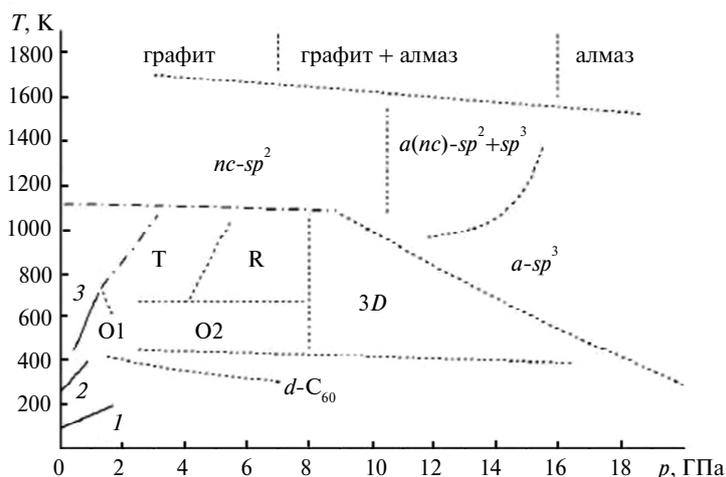


Рис. 3. p, T -диаграмма фуллеритов C_{60} [14, 53]: 1—3 — мономерные 1D фазы; O1, O2, R и T — орторомбические и тетраэдрические 2D фазы; 3D — трехмерный полимер; $nc-sp^2$ — разупорядоченная графитоподобная фаза; $a-sp^3$ и $a(nc)-sp^2+sp^3$ — аморфная и нанокристаллическая фазы.

мерные системы за счет реакции $[2 + 2]$ циклоприсоединения между соседними молекулами C_{60} . Получены экспериментальные свидетельства [6, 14], что при дальнейшем росте давления (до $p \approx 13$ ГПа) происходит $3D$ полимеризация молекул C_{60} с образованием в таких кристаллах трехмерной системы ковалентных sp^3 связей; в этом случае могут реализовываться различные типы циклоприсоединений — например, $[3 + 3]$. Некоторые структуры упомянутых $2D$, $3D$ полимеров [51—59] и схема $2D \rightarrow 3D$ трансформации полимеров C_{60} приведены на рис. 2 и 4. Однако при дальнейшем сжатии происходит разрушение оболочек отдельных фуллеренов и фуллерит превращается в аморфный углерод [54—56].

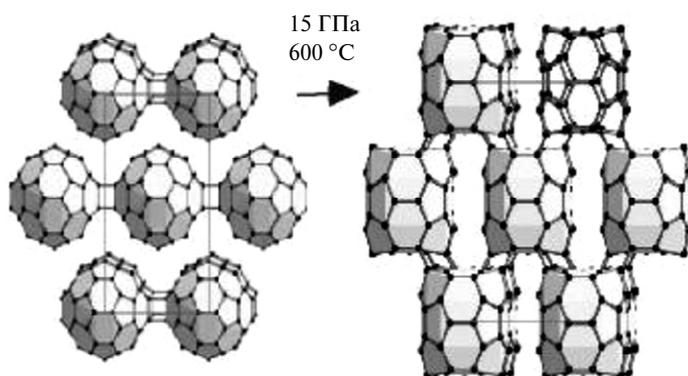


Рис. 4. Схема трансформации $2D \rightarrow 3D$ C_{60} полимеров с образованием кубидов [50].

Моделирование [54] микроскопического механизма превращения фуллерита в аморфный углерод методом молекулярной динамики (МД) показывает, что этот процесс протекает в несколько этапов. А именно, с ростом давления при $p < 10$ ГПа происходит полимеризация отдельных фуллеренов C_{60} — C(1), разрушение их оболочек происходит до $p \approx 40$ ГПа — C(2) и полный коллапс отдельных фуллеренов наступает при $p > 40$ ГПа с образованием аморфной фазы — C(3). При этом возрастают плотность системы ρ и фракция $N(sp^3)$ — количество sp^3 гибридных атомов. Оценки [54] показывают, что с ростом ρ и N модуль B промежуточных структур резко увеличивается — от $B \approx 50$ ГПа при $\rho = 2,1$ г/см³ и $N(sp^3) = 18\%$ до $B \approx 320$ ГПа при $\rho = 3,1$ г/см³ и $N(sp^3) = 79\%$. Отметим, что известна гипотеза [60] об образовании аморфного алмаза как новой фазы, которая может быть получена при сжатии фуллеритов C_{60} .

К настоящему времени в рамках теоретических методов предложен большой ряд ковалентно-связанных (полимеризованных) кристаллов фуллеренов C_{60} , предсказаны их структурные, электронные, механические и ряд иных свойств [35, 44—46, 60—66]. В частности, проводимость таких полимеризованных $3DC_{60}$ кристаллов может значительно меняться — от металлической до полупроводниковой, в зависимости от типа полимеризации (относительного содержания sp^3/sp^2 связей), их топологии, структуры системы и т. д.

В табл. 2 приведены модули сжатия B для ряда $3D$ кристаллов C_{60} . Видно, что с ростом числа sp^3 гибридных атомов величины B растут, однако максимальная величина B таких кристаллов не превышает 300 ГПа. Наряду с модулем сжатия B , проводили оценки модуля сдвига G [63]. Это позволило, в частности, выполнить анализ хрупко-пластичного поведения данных материалов, используя полуэмпирический критерий $P = B/G$. Как известно, для

хрупких материалов с системой направленных ковалентных связей параметр P мал (например, для алмаза $P \approx 0,83$). Согласно расчетам [63], для (32—28) полимера $P \approx 1,01$, т. е. этот материал на $\sim 20\%$ менее хрупок, чем алмаз.

Таблица 2. Модули упругости некоторых полимерных структур на основе фуллеренов C_{60} [61—65]

Структура ($n-m$)	(16—44)	(24—36)	(32—28)	(52—8)	(56—4)	(60—0)
B , ГПа	152	178	302	298	300	295

Примечание. Оболочка каждого фуллерена содержит n четырехкоординированных атомов углерода (sp^3 тип гибридизации) и m трехкоординированных атомов (sp^2 тип гибридизации).

К рассматриваемой группе кристаллов полимеризованных фуллеренов C_{60} можно отнести также интересные $2D$, $3D$ системы [67], образованные за счет “сшивки” отдельных фуллеренов C_{60} фрагментами карбиновых нитей (рис. 5). Для этих фаз реализуется более сложный смешанный тип $sp + sp^2 + sp^3$ гибридизации. Механические свойства этих гипотетических систем остаются не исследованными.

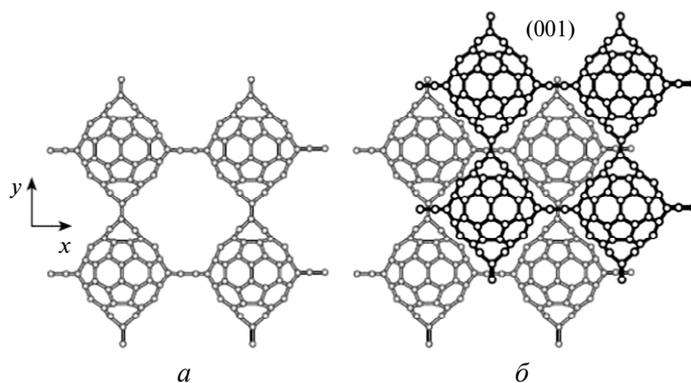


Рис. 5. Фрагменты гипотетических $2D$ (а) и $3D$ (б) кристаллов из фуллеренов C_{60} , соединенные фрагментами карбиновых цепей [67].

Таким образом, можно заключить, что все известные на сегодняшний день материалы на основе фуллеренов $C_{n \geq 60}$ (как синтезированные, так и гипотетические) имеют модуль B заметно меньший, чем алмаз, и гипотеза [30—32] о получении фуллереновых СТМ своего подтверждения не нашла (рис. 6). Напомним, что, согласно оценкам [31, 32], плотная упаковка молекул C_{60} (при их сближении C_{60} на расстояния между их центрами около $0,7$ нм, когда B таких кристаллов будет превосходить модуль сжатия алмаза) может быть достигнута при $p \approx 50$ ГПа. Действительно, при давлениях $p \approx 10-20$ ГПа, когда протекает sp^3 полимеризация, плотность и модуль B кристаллов C_{60} заметно возрастают — от ~ 18 ГПа (для ГЦК-фуллерита C_{60} со слабыми вандер-ваальсовыми связями между фуллеренами [69]) до $\sim 250-300$ ГПа для упорядоченных $3D$ систем полимеризованных фуллеренов. Однако последующее сжатие приводит к разрушению атомного каркаса C_{60} , что ставит естественный предел дальнейшим попыткам достижения более высоких значений B .

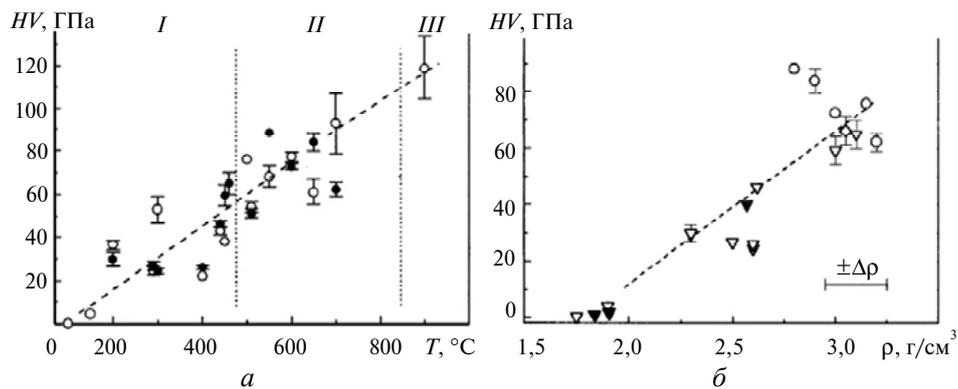


Рис. 6. Зависимость микротвердости HV от температуры синтеза (a) и плотности (b) для различных углеродных материалов: I (a), \blacktriangledown (b) — фазы полимеризованных фуллеренов C_{60} ; II (a), \circ (b) — аморфный sp^2 - sp^3 углерод; III (a), ∇ (b) — композиты алмаз + графит [68].

Кристаллы малых фуллеренов $C_{n < 60}$

Еще одну большую группу кристаллов представляют полимеризованные $2D$, $3D$ системы на основе малых фуллеренов $C_{n < 60}$ [27, 37, 38, 70, 71]. Сразу отметим, что для химически активных $C_{n < 60}$ sp^3 полимеризация отдельных молекул значительно облегчена (и может в ряде случаев протекать спонтанно), однако стабильность собственно атомного каркаса молекул $C_{n < 60}$ значительно меньше, чем для устойчивых частиц $C_{n < 60}$.

Например, стабильный изомер C_{28} симметрии T_d составлен из четырех гексагонов C_6 и четырех групп пентагонов C_5 ; его оболочка включает три группы неэквивалентных атомов — $C(1)$, $C(2)$, $C(3)$ (рис. 7). Фуллерен T_dC_{28}

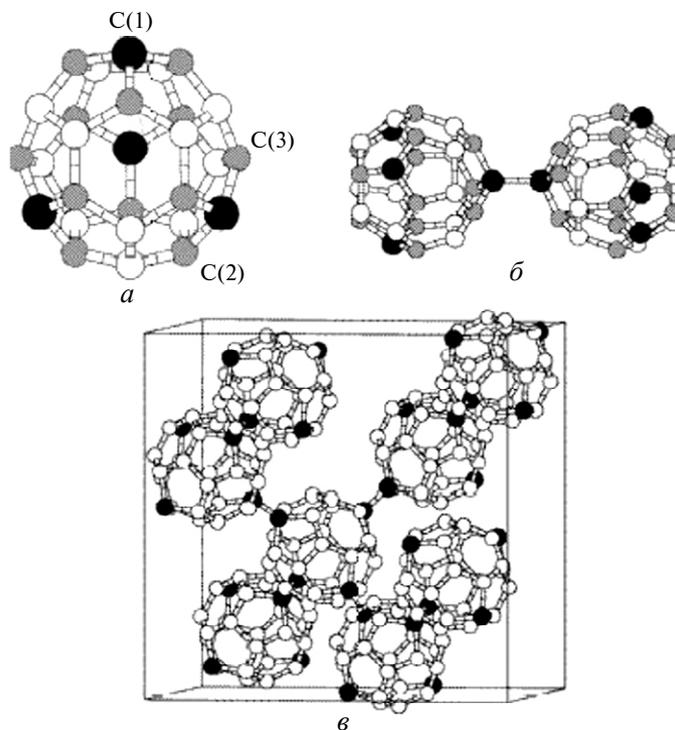


Рис. 7. Атомная структура фуллерена C_{28} (a), димера $(C_{28})_2$ (b) и фрагмента решетки кристаллического гипералмаза C_{28} (c) [72]; для фуллерена C_{28} указаны три неэквивалентных типа атомов: $C(1)$, $C(2)$ и $C(3)$, см. текст на стр. 9.

является радикалом с четырьмя неспаренными электронами (для основного высокоспинового состояния 5A_2), которые локализованы на атомах C(1), находящихся в вершинах сочленения пентагонов C₅. Это обуславливает малую устойчивость и высокую реакционную способность данного полиэдрического кластера [72—76]. Упомянутому фуллерену C₂₈ по своим электронным свойствам подобен фуллерен C₄₀. Как и для C₂₈, наиболее стабильная изомерная форма C₄₀ имеет симметрию T_d и четыре неспаренных электрона, локализованных на атомах типа C(1).

Таким образом, оба фуллерена C₂₈ и C₄₀ имеют формальную валентность 4 и могут быть рассмотрены как “суператомы” углерода. Эти фуллерены проявляют высокую реакционную способность. Их стабилизация может быть достигнута при взаимном насыщении некомпенсированных связей каждого из фуллеренов C_{28,40} различными способами (см. [76—79]), в том числе за счет взаимодействий этих фуллеренов между собой (т. е. при образовании ковалентных связей C(1)—C(1) между атомами соседних фуллеренов) при их конденсации в кристаллические формы [37, 38, 70—73, 80].

Поскольку по строению электронной оболочки фуллерены C_{28,40} формально подобны атому углерода, то в конденсированном состоянии они будут склонны формировать решетки подобные таковым для кристаллических аллотропов углерода с sp^3 электронной конфигурацией — т. е. решетки типа алмаза и лонсдейлита. 3D фазы на основе C_{28,40}, отличающиеся типами упаковки фуллеренов в кристаллические решетки, получили название гипералмаза (ГА) и гиперлонсдейлита (ГЛ) [70].

В настоящее время выполнена серия теоретических исследований структуры и свойств ГА и ГЛ на основе C₂₈ и C₄₀ [80—91]. Однако оценки их модулей B (табл. 3) показали, что эти величины весьма незначительны (~ 30 — 45 ГПа) и много меньше, чем для ряда полимеризованных фуллеренов C₆₀ (см. выше).

Рассмотрена [85, 88] возможность повышения механических характеристик ГА и ГЛ за счет формирования этих структур из эндофуллеренов Zp@C₂₈ и Ti@C₂₈. Обнаружено (см. табл. 3), что величины B кристаллов из эндофуллеренов незначительно растут (в сравнении с ГА и ГЛ на основе C₂₈), оставаясь весьма малыми (~ 50 ГПа).

Авторы [88] отметили, что наиболее привлекательными особенностями ГА C₂₈ являются его малая плотность ($\rho = 1,10$ г/см³, что в три раза меньше, чем плотность алмаза $\rho = 3,49$ г/см³), и наличие больших полостей в решетке. Это дает возможность использовать ГА C₂₈ в качестве матрицы для интеркаляции различными атомами или молекулами. Более того, радиусы этих пустот ($\sim 0,46$ нм) превосходят радиусы фуллеренов C₂₈ ($\sim 0,268$ нм), образующих решетку ГА C₂₈, что позволяет предположить возможность “автоинтеркаляции” гипералмаза C₂₈, т. е. заполнение полостей его решетки дополнительными фуллеренами C₂₈. Предложена [88] новая 3D кристаллическая фаза фуллерена C₂₈ — так называемый автоинтеркалированный гипералмаз (АИГА), образованный на основе ГА C₂₈, полости которого заполнены теми же фуллеренами C₂₈. При полном заполнении этих полостей в исходной решетке ГА C₂₈ интеркалированные фуллерены располагаются так, что формируют “собственную” алмазоподобную решетку, поэтому структуру АИГА можно описать как две “вложенные” друг в друга решетки гипералмаза C₂₈ (рис. 8).

Таблица 3. Теоретические значения плотности и модулей всестороннего сжатия для алмазоподобных кристаллов фуллеренов C₂₈ и C₄₀ [85, 88—91]

Кристалл	ρ , г/см ³	B , ГПа	Кристалл	ρ , г/см ³	B , ГПа
ГА C ₂₈	1,10	45,54	ГА Zn@C ₂₈	1,29	47,59
ГЛ C ₂₈	1,10	45,90	ГЛ Zn@C ₂₈	1,29	46,47
АИГА C ₂₈	2,18	122,83	ГА Ti@C ₂₈	1,23	46,57
ГА C ₄₀	0,94	29,22	ГЛ Ti@C ₂₈	1,23	51,00
ГЛ C ₄₀	0,78	30,25	ГА [C ₂₈ +C ₄]	0,48	212,4
АИГА C ₄₀	1,88	60,31	ГЛ [C ₂₈ +C ₄]	0,45	162,2

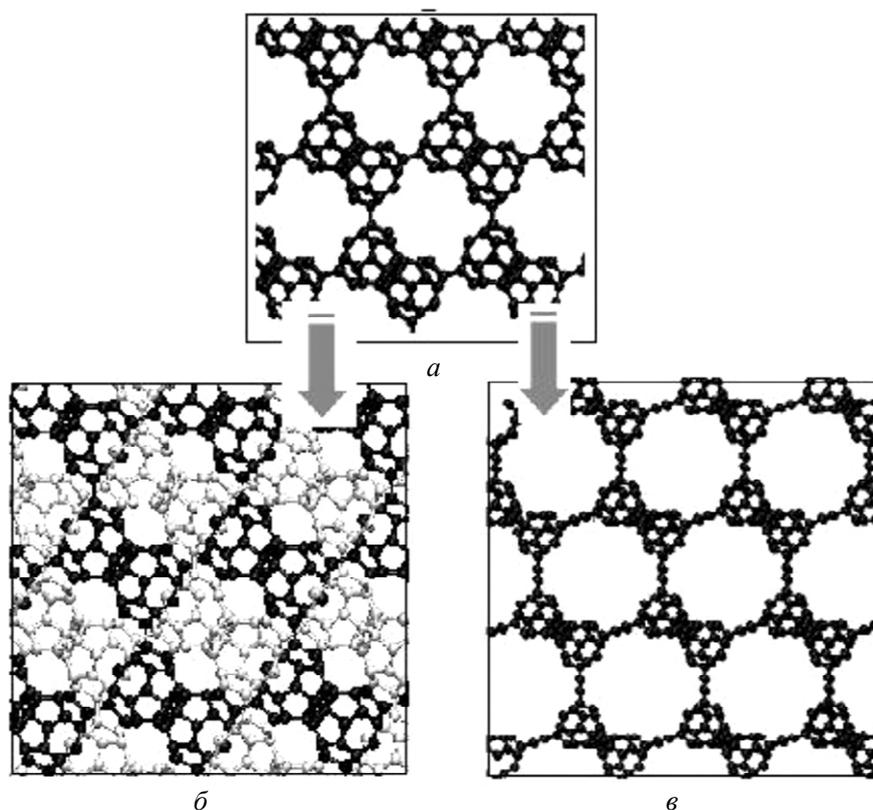


Рис. 8. Фрагменты атомной структуры гипералмаза (а), автоинтеркалированного гипералмаза на основе фуллеренов C₂₈ (б) и гипералмаза на основе экзодально функционализированных фуллеренов [C₂₈+C₄] (в).

Простой расчет показывает, что расстояние между оболочками соседних фуллеренов, принадлежащих разным алмазоподобным “подрешеткам”, составляющим АИГА, равно 0,304 нм. Эта величина практически совпадает со щелью Ван-дер-Ваальса — характеристическим расстоянием между графеновыми сетками в графите или расстояниями между стенками соседних коаксиальных нанотрубок в многослойных углеродных нанотрубках, или оболочками соседних концентрических фуллеренов в онионах, при котором между

этим углеродными мотивами образуется ван-дер-ваальсовская связь. Таким образом, для АИГА реализуется нестандартный для фуллеритов комбинированный тип взаимодействий между составляющими его фуллеренами, когда сильные ковалентные C(1)—C(1) связи между соседними фуллеренами C₂₈ в каждой алмазоподобной “подрешетке” дополняются ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями между соседними фуллеренами, принадлежащими разным “подрешеткам”. Аналогичная АИГА фаза предложена на основе фуллерена C₄₀ [89]. Обнаружен значительный (в ~ 2,1 раза) рост упругих модулей АИГА C₂₈ и C₄₀ в сравнении с исходными алмазоподобными фазами. При этом величина *B* АИГА C₄₀ оказывается вдвое меньше, чем модуль упругости АИГА C₂₈. Авторы [88, 89] предполагают, что возможным способом синтеза предложенных алмазоподобных фаз могут явиться депозиции фуллеренов C₂₈ и C₄₀ из газовой фазы.

Наконец, еще один тип алмазоподобных кристаллов из фуллеренов C₂₈, которые обладают максимальными значениями *B* (~ 160—210 ГПа) среди всех предложенных на сегодняшний день кристаллов из фуллеренов C₂₈ и C₄₀, представляют ГА и ГЛ [91], составленные из экзоэдрально функционализированных фуллеренов [C₂₈+C₄]. Эти кристаллы (см. рис. 8) можно рассматривать как алмазоподобные системы, где соседние фуллерены C₂₈ связаны за счет фрагментов карбиновых цепей {—C—C—}. В результате в системе образуется нестандартный тип “смешанных” ковалентных связей по (*sp*¹+*sp*²+*sp*³) типу гибридизации.

В заключение отметим, что алмазоподобные кристаллы фуллеренов [C₂₈+C₄] являются [91] самыми легкими ($\rho \sim 0,48 \text{ г/см}^3$) из всех известных синтезированных и гипотетических фуллереновых кристаллов. Кроме того, как можно заметить из табл. 3, для кристаллов из малых (химически активных) фуллеренов стандартная корреляция между модулем сжатия *B* и плотностью, справедливая, в том числе, для конденсированных фаз на основе стабильных высших фуллеренов, не выполняется. Этот факт, очевидно, связан прежде всего с метастабильной природой оболочек фуллеренов C_{*n* < 60}.

Наряду с рассмотренными кристаллами на основе C₂₈ и C₄₀ в качестве потенциальных СТМ определенное внимание привлекли кристаллические фазы иных малых фуллеренов C_{*n* < 60}.

Одну из групп таких упорядоченных 3D систем составляют так называемые клатратные структуры, состоящие из комбинации различных фуллеренов

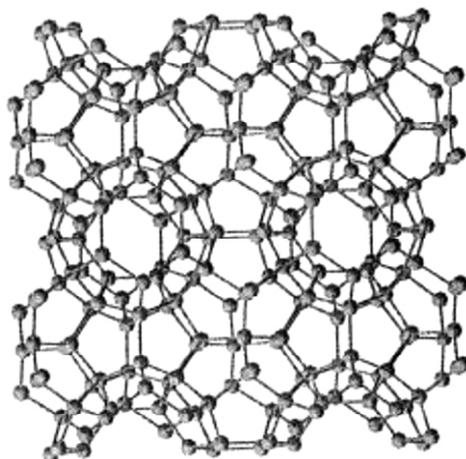


Рис. 9. Фрагмент атомной структуры клатрата из фуллеренов C₂₀, C₂₄ и C₄₆.

C_{*n*}. В качестве примера на рис. 9 приведена структура типа клатрата на основе кластеров C₂₀, C₂₄ и C₄₆. [92]. Для таких структур характерны большое число атомов в элементарной ячейке, большие параметры решетки, а также значительные молекулярные пустоты и, как следствие, малая плотность [92—97]. Модули сжатия этих фаз оказываются [93—97] заметно ниже, чем для алмаза. Например, для клатрата типа C-46 [97] *B* ≈ 298 ГПа. С другой стороны, теоретические оценки пределов прочности C-46 (при растяжении и сдвиге) привели к не-

ожиданному заключению, что идеальный предел прочности клатрата С-46 по крайней мере на 25 % выше, чем для алмаза; эффект объясняют [97] особенностями пространственной ориентации системы sp^3 связей в С-46. Сделан интересный вывод [97], что при прогнозе СТМ следует ориентироваться не только на критерии силы связи (длину связей, тип гибридизации, ионность и т. д.), но и учитывать критерий “кристаллографической твердости”, связанный с топологией межатомных связей в кристалле. В этом отношении интересно упомянуть результаты расчетов гипотетического ГА на основе боразотных фуллеренов $B_{12}N_{12}$ [37, 98, 99], согласно которым модуль B этой фазы имеет экстремально высокое (~ 658 ГПа) значение, что в полтора раза выше, чем для алмаза (443 ГПа) и значительно выше, чем для кубического нитрида бора (369—400 ГПа). Этот необычный результат объясняют [98] тем фактом, что углы между В—N связями в гипералмазе $B_{12}N_{12}$ (90 и 120°) отличаются от равновесных ($109,47^\circ$) в структуре обычного алмазоподобного BN, т. е. связи в решетке ГА $B_{12}N_{12}$ являются напряженными. Под действием внешней нагрузки структура ГА деформируется, переходя в более равновесное состояние, когда энергия внутренних напряжений компенсируется внешней нагрузкой [37].

Имеющиеся данные по оценкам величин модулей B некоторых иных упорядоченных 3D структур на основе малых фуллеренов $C_{n < 60}$ суммированы в табл. 4.

Таблица 4. Теоретические значения плотности и модулей всестороннего сжатия некоторых упорядоченных 3D структур на основе малых фуллеренов $C_{n < 60}$ [37]

3D структура	ρ , в г/см ³	B , ГПа
ОЦК- C_{20}	2,43	201,9
Кубический C_{24}	2,81	196,1
Графитоподобный C_{36}	1,43	64,0

В заключение этого раздела упомянем недавнюю работу [100], авторы которой предложили любопытные 3D решетки из шварцитов — аналогов фуллеренов с отрицательной гауссовой кривизной [37]. Эти квадратные решетки составлены из шварцитов C_{152} и C_{200} (рис. 10). Теоретические оценки плотности и модулей всестороннего сжатия для этих систем дают следующие значения: $\rho = 1,21$ г/см³ и $B = 111$ ГПа (для кристалла из шварцитов C_{152}) и $\rho = 0,96$ г/см³ и $B = 76$ ГПа (для кристалла из шварцитов C_{200}) [100].

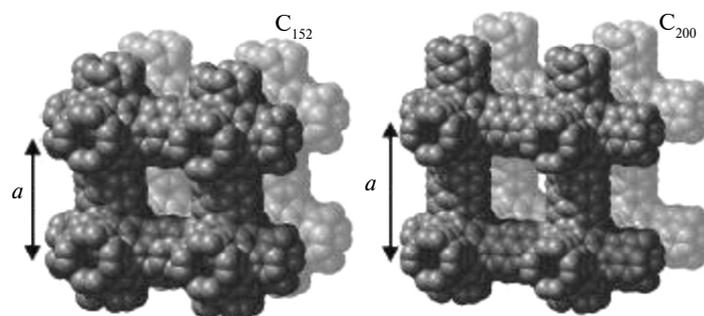


Рис. 10. Фрагменты атомной структуры кубических решеток из шварцитов C_{152} и C_{200} [100]; обозначены их параметры решеток a .

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК

Углеродные нанотрубки относятся к наиболее анизотропным материалам, известным в настоящее время: они обладают рекордно большими значениями модуля Юнга ($Y \approx 0,8—1,2$ ТПа), тогда как модули их поперечного сжатия на порядок меньше [101—106].

Выполнена серия экспериментальных и теоретических работ, направленных на поиск СТМ на основе различных ассоциатов углеродных нанотрубок [33, 37, 71, 107].

Как и для рассмотренных нами ранее систем на основе фуллеренов, эти нанотубулярные ассоциаты делятся на две основных группы: так называемые молекулярные ассоциаты, где соседние трубки связаны между собой за счет слабых взаимодействий Ван-дер-Ваальса (1) и ассоциаты ковалентно-связанных (или полимеризованных) С-НТ, где между соседними трубками образуются дополнительные сильные ковалентные С—С связи sp^3 типа (2).

Молекулярные системы на основе углеродных нанотрубок

Известно довольно большое число молекулярных 1D—3D систем на основе С-НТ — таких, как пучки, пленки из трубок (“нанобумага”) и тубулярные кристаллы [33, 37, 71, 107—117].

1D системы (пучки С-НТ) представляют собой плотно упакованные ассоциаты параллельно ориентированных трубок (рис. 11). Одним из интересных эффектов при объединении нанотрубок в пучки является полигонизация их

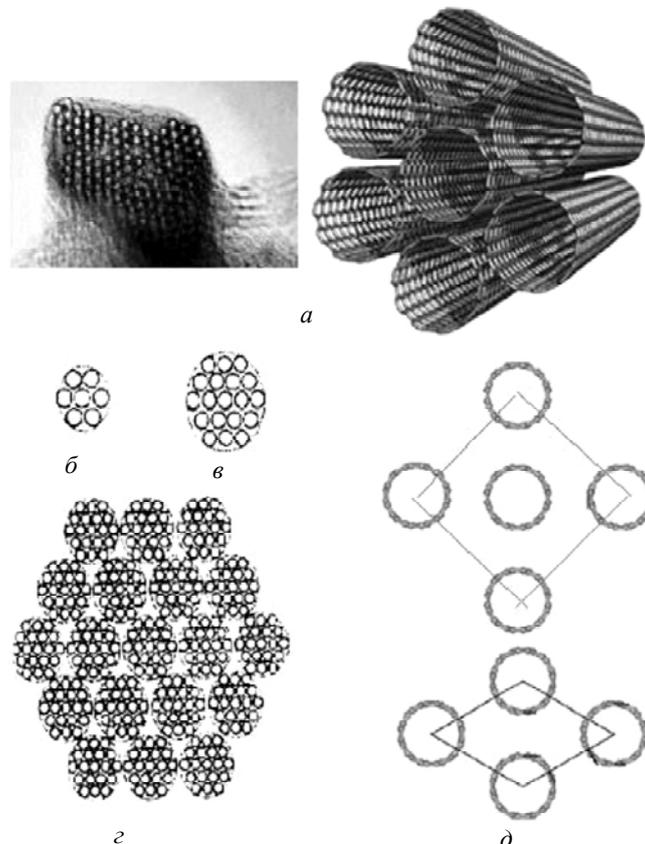


Рис. 11. Микроснимок и атомная модель связки С-НТ (а); модели поперечных сечений отдельных связок С-НТ (б, в) и их возможных “самоассоциатов” (з); расположение нанотрубок в составе гексагонального и тетрагонального тубулярных кристаллов (д).

сечений, т. е. изменение морфологии нанотрубок от идеально цилиндрической до призматической — с выраженной “огранкой” стенок [114—117]. Природа явления связана с энергетическим выигрышем при формировании между внешними стенками соседних нанотрубок квазиплоских участков, которые представляют собой локальные фрагменты графитовой структуры, что способствует усилению связи между соседними трубками в пучке. Подобный эффект может быть достигнут также в условиях гидростатического давления. Сравнительно недавно рассмотрены [118] энергетические условия формирования более сложных тубулярных ассоциатов — так называемых “пучков из пучков” (см. рис. 11), которые могут возникнуть при “самоассоциации” отдельных пучков С-НТ. Обнаружено, что с ростом размера таких систем их энергия связи возрастает, асимптотически приближаясь к энергии связи бесконечного периодического тубулярного кристалла. Эффект объясняют [117] усилением межтубулярных взаимодействий трубок при росте их “координационных чисел”, т. е. числа соседних трубок.

В свою очередь, отдельные пучки нанотрубок могут быть свернуты в кольца или различным образом переплетены между собой, образуя упомянутые плотные 2D пленки — “нанобумагу” (рис. 12) с исключительно интересными свойствами, в том числе механическими. Так, пленки из параллельно ориентированных С-НТ оказываются “сверхсжимаемым” материалом [119], практически полностью восстанавливающим свою первоначальную форму после снятия внешних нагрузок (рис. 13) — вплоть до 1000 циклов.

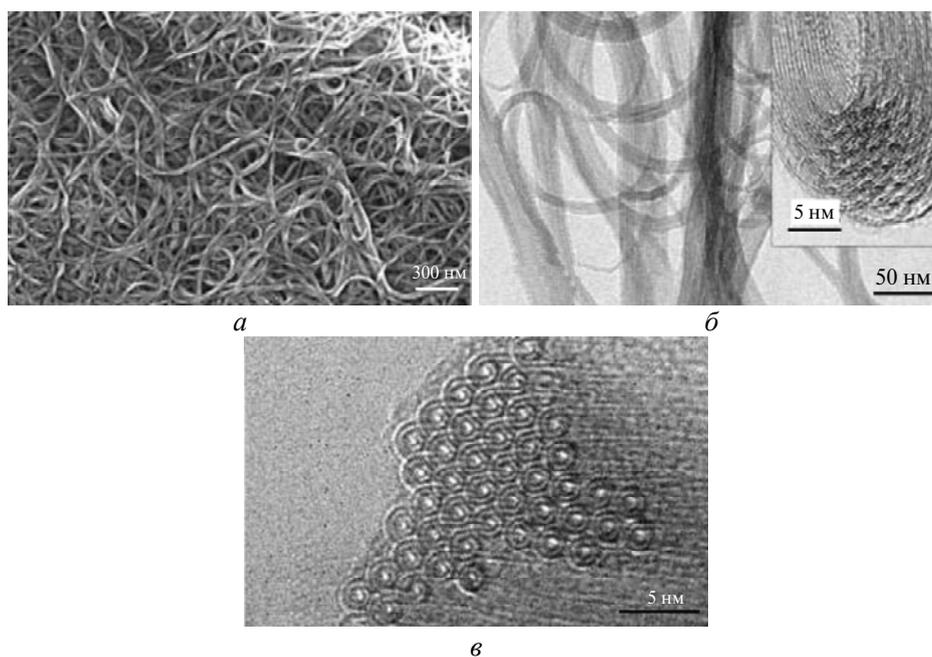


Рис. 12. “Нанобумага” (а) из связок С-НТ (б, в) [111].

Наконец, в ряде теоретических работ (обзоры [37, 71]) моделями ассоциатов параллельно ориентированных трубок являются периодически упорядоченные ансамбли С-НТ. Эти 3D системы получили название нанотубулярных кристаллов (НТК). При построении НТК обычно рассматривают различные типы упаковки одинаковых трубок с образованием, например, гексагональной или тетрагональной “элементарных ячеек”(см. рис. 11). Сразу отметим,

что термин “нанотубулярные кристаллы” используется также для ряда других 3D систем из С-НТ, с иными типами “укладки” трубок в кристалл, либо так называемых ковалентных решеток, составленных из различным образом сопряженных фрагментов нанотрубок (см. ниже).

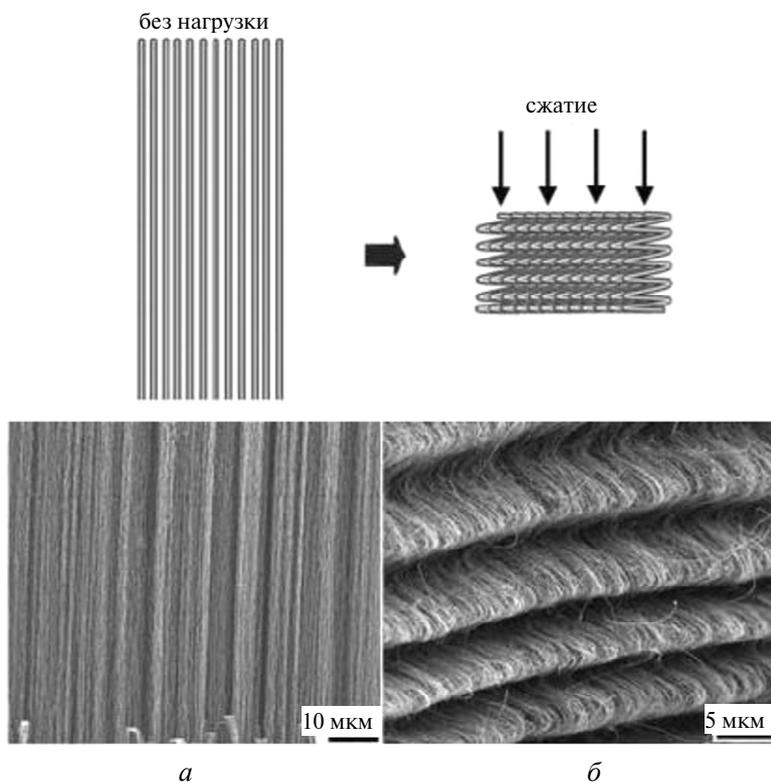


Рис. 13. Микроснимки пленки из С-НТ до (а) и после (б) приложения внешней нагрузки [119].

Еще раз подчеркнем, что все указанные 1D—3D тубулярные материалы относятся к нековалентным (молекулярным) sp^2 системам, где взаимодействия между С-НТ осуществляются за счет слабых связей типа Ван-дер-Ваальса; кроме того, эти материалы, как и индивидуальные нанотрубки, обладают существенно анизотропными свойствами, в том числе, механическими.

Оценки величин модулей B и G для молекулярных НТК (на основе численных расчетов констант упругости C_{ij} [120, 121]) показывают, что они весьма невелики ($B \approx 18—46$ ГПа и $G \approx 5—22$ ГПа [120]). Это нетрудно понять, учитывая, что энергия связей С—С в стенке С-НТ составляет около 0,2 эВ, тогда как энергия связи между соседними трубками — меньше 15 мЭВ [114, 122].

Ковалентно-связанные системы на основе углеродных нанотрубок

Вполне естественно, что, как и в случае материалов на основе фуллеренов, наиболее очевидным способом повышения прочностных свойств материалов из С-НТ является организация дополнительных прочных С—С sp^3 связей, причем образование таких ковалентных С—С sp^3 связей может происходить как между соседними стенками в единичной многослойной трубке, так и между стенками соседних С-НТ (рис. 14).

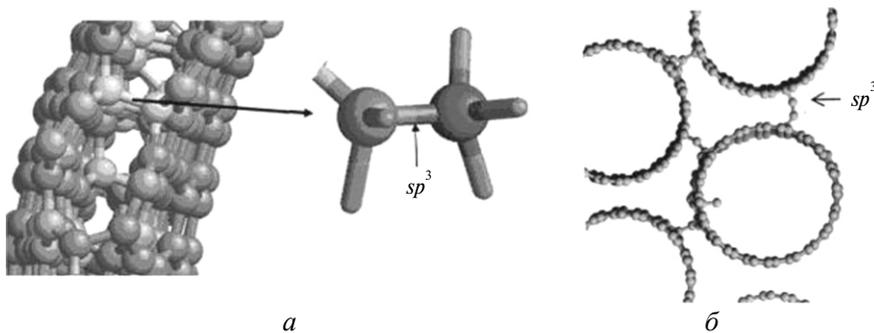


Рис. 14. Возможные типы sp^3 полимеризации для углеродных нанотрубок: полимеризация соседних стенок в многослойной С-НТ (*a*), образование sp^3 связей между стенками соседних трубок (*б*) [123, 124].

Выполнена серия экспериментов, где образцы, приготовленные из С-НТ, подвергали термобарической обработке [33, 125]. Получены компактные образцы тубулярных материалов с $B = 460\text{—}550$ ГПа, где достигнута sp^3 полимеризация отдельных трубок за счет обработки давлением $p \approx 25$ ГПа [125]. Однако эти образцы сохраняли значительную анизотропию своих характеристик, а их атомная структура осталась невыясненной.

Ряд теоретических работ [126—132] посвящен разработке моделей процессов полимеризации углеродных нанотрубок и их возможных “продуктов” — ковалентно-связанных фаз из С-НТ. Так, МД моделирование возникновения ковалентных sp^3 связей в пучке трубок (рис. 15) при их сжатии и нагреве

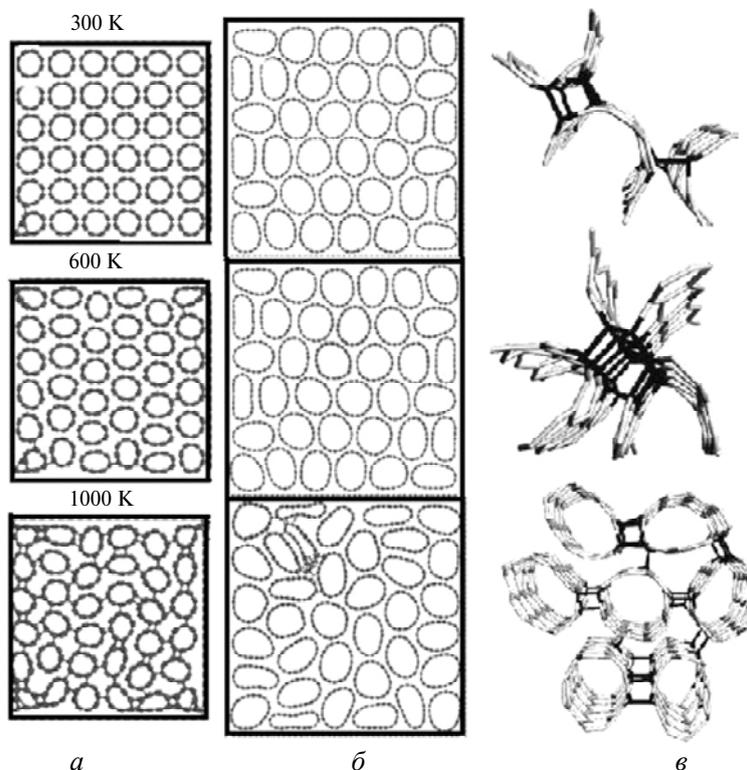


Рис. 15. Модели полимеризации углеродных нанотрубок (*a* — (4,4) и *б* — (10,10)) в условиях термобарической обработки по данным МД расчетов [127]; *в* — некоторые типы sp^3 полимеризации соседних нанотрубок.

показало [126—128], что наиболее активно полимеризуются нанотрубки минимальных диаметров, которые могут стать наиболее вероятными кандидатами для получения тубулярных $2D$, $3D$ материалов. Существует [128] критическая величина внешнего давления, выше которой трубки большого диаметра превращаются в свиткообразные наноструктуры, а для связок нанотрубок малого диаметра наблюдается их графитизация. В таких ансамблях формируются различные типы искажения нанотрубок и разные наборы конфигураций межатомных $C-C$ связей (см. рис. 15).

Предложен [128—131] ряд регулярных $3D$ структур, составленных из параллельно ориентированных ковалентно-связанных нанотрубок (рис. 16). Весьма любопытной представляется структура “нанотубулярного клатрата” на основе (6,6) трубок, где все атомы имеют координационное число равное 4 и sp^3 конфигурацию. Оценки показывают, что все предложенные регулярные кристаллы ковалентно-связанных нанотрубок менее устойчивы, чем графит или изолированные нанотрубки.

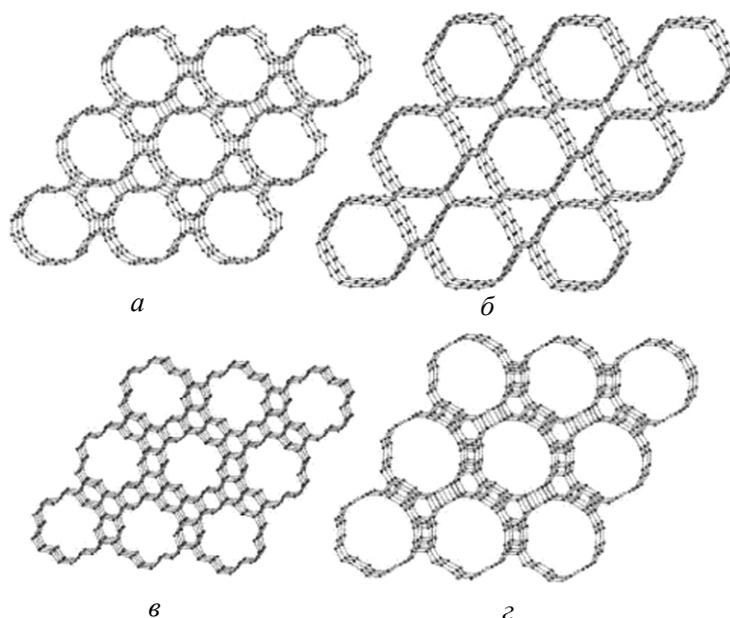


Рис. 16. Возможные типы регулярных нанотубулярных кристаллов с “боковыми” ковалентными sp^3 связями (образующими 2 + 2 и/или 2 + 4 циклы) между трубками: a — (6,6), $б$ — (12,12), $в$ — (9,0), $г$ — (6,6); в кристалле ($г$) все атомы имеют sp^3 конфигурацию [130].

Недавно начаты работы по теоретическому поиску новых изотропных углеродных материалов, представляющих собой альтернативный тип кристаллов из трубок — $2D$ и $3D$ ковалентные решетки из нанотрубок [132—134]. В отличие от ранее упомянутых ассоциатов параллельных С-НТ [128—131], эти решетки ($2D$ — квадратные, гексагональные; $3D$ — кубические, алмазоподобные и др.) конструируются, используя Т, Х, Y-подобные структуры сопряжения нанотрубок, образованных различными циклами C_n ($n = 5—8$) (рис. 17). Однако эти гипотетические кристаллы демонстрируют малую прочность — за счет неустойчивости упомянутых коннекторов — “узлов” решеток и их модули упругости не превосходят ~ 100 ГПа [133, 134]. Кроме того, синтез подобных сложных упорядоченных структур представляется весьма про-

блематичным. Отметим, что предложены также подобные решетки из BN нанотрубок [135], но сведения об их прочностных свойствах пока отсутствуют.

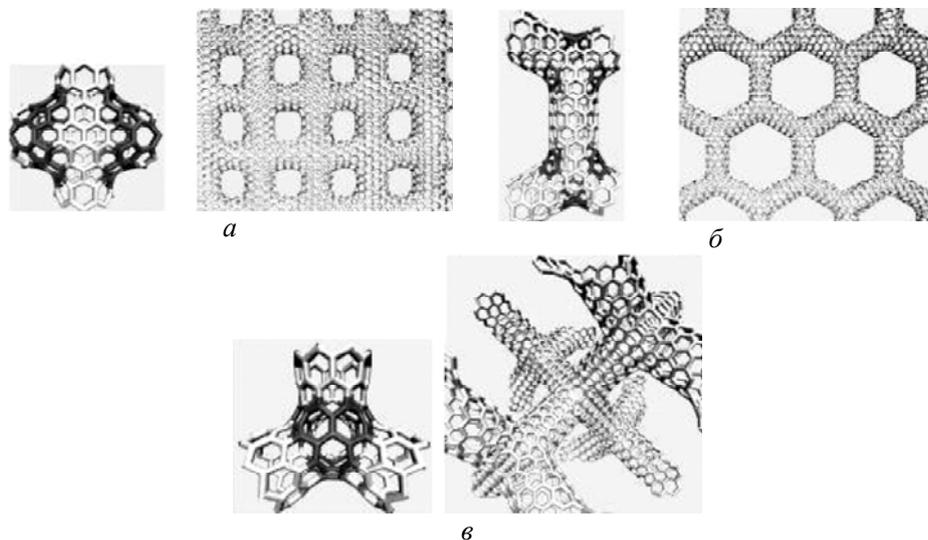


Рис. 17. Атомные модели “решеток из трубок”: квадратная (а), графитоподобная (б) и алмазоподобная (в) [134]; слева — атомная структура элементов сопряжения отрезков С-НТ — узлов решеток.

Принципиально иной тип изотропных 3D молекулярных кристаллов из С-НТ, образованных упаковкой отдельных нанотрубок в структуру, изображенную на рис. 18, предложили авторы [136—138]. Данные кристаллы представляют собой изотропную систему нанотрубок, ориентированных по осям x , y и z , и взаимодействующих друг с другом исключительно за счет связей Ван-дер-Ваальса. Согласно оценкам [137, 138], объемные модули B таких кристаллов могут достигать 0,55—0,65 ГПа, что намного превосходит величины B всех известных изотропных молекулярных кристаллов на основе уг-

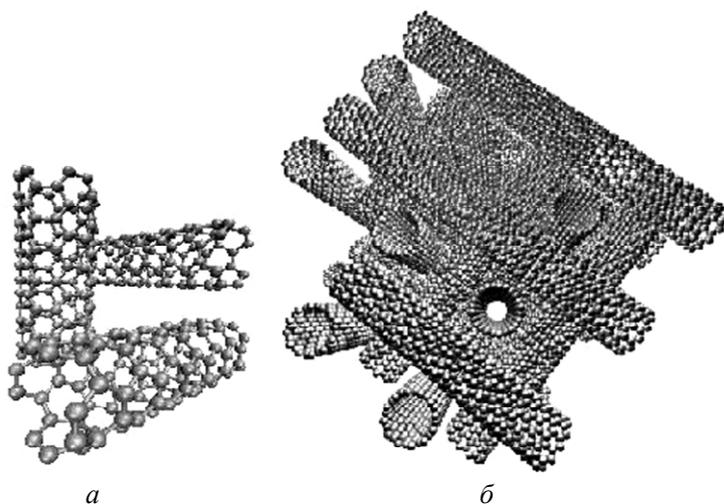


Рис. 18. Модели элементарной ячейки (а) фрагмента кубического кристалла (б) из углеродных нанотрубок [137].

леродных наноструктур. Схему “сборки” таких кубических кристаллов С-НТ можно представить [137] как последовательную “укладку” перпендикулярно ориентированных слоев С-НТ на упорядоченную систему вертикально ориентированных нанотрубок тех же размеров, расположенных на заданном расстоянии друг от друга. Такие системы успешно выращивают, соответствующие методы сейчас известны и их активно разрабатывают [139]. Более того, недавно [140] предложен весьма простой метод синтеза (в растворе) сходных 3D решеток углеродных нанотрубок — с участием ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и хлоридов углерода CCl_4 , C_2Cl_4 или C_4Cl_6 в присутствии пористого никеля при относительно низких ($\sim 180\text{—}200$ °С) температурах. Продукты реакции (рис. 19) представляют собой агрегаты из С-НТ, которые ориентированы относительно друг друга под углом $\sim 90^\circ$.

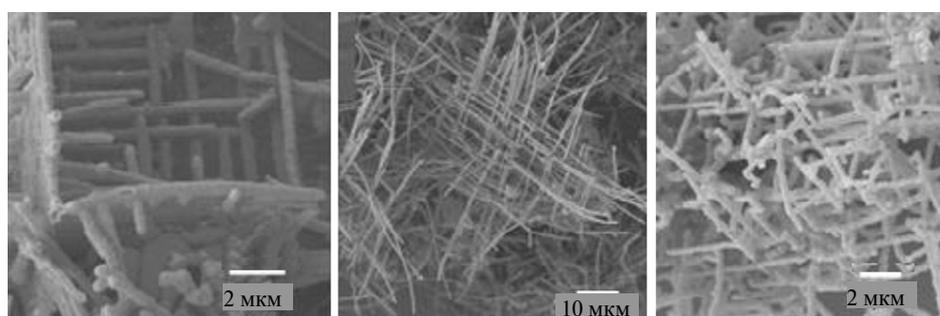


Рис. 19. Микроснимки “решеток” из трубок, полученных по методике [140] при различных условиях синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя промежуточные итоги текущих исследований по поиску СТМ на основе углеродных фуллеренов и трубок, можно отметить следующее. Установлено, что фуллерены и нанотрубки могут формировать два основных класса конденсированных фаз — молекулярных и ковалентно-связанных. Первые из них образуются с участием устойчивых (химически инертных) наноструктур: нанотрубок или высших фуллеренов $\text{C}_{n \geq 60}$. Как правило, механическая прочность этих фаз невысока, что непосредственно связано со слабыми связями (типа Ван-дер-Ваальса) между их “строительными блоками” — фуллеренами и С-НТ.

Гораздо более привлекательными для дальнейшего поиска СТМ являются ковалентно-связанные фазы, которые могут формировать химически активные наноструктуры — малые фуллерены $\text{C}_{n < 60}$ и нанотрубки минимальных диаметров, способные к образованию ковалентных связей друг с другом. Однако трудности синтеза и манипуляций с этими метастабильными наноструктурами резко ограничивают возможности получения таких материалов.

Наконец, круг дальнейших поисков углеродных СТМ, разумеется, гораздо шире, чем рассмотренные в настоящем обзоре материалы на основе нанотрубок или фуллеренов. В качестве примера можно упомянуть достаточно широкий класс “гибридных” систем, составленных фуллеренами и нанотрубками. В их числе — пиподы, которые состоят из нанотрубок с интеркалированными в их внутренние полости ансамблями фуллеренов ([141, 142]), “нанопочки”, которые представляют собой нанотрубки, покрытые с внешней стороны фуллеренами C_n [143], различные композиты с участием нанотрубок и

наноалмазов и ряд других [27, 37, 87]. Рассмотрение упомянутых углерод-углеродных материалов выходит за рамки данного обзора.

Представлено короткий огляд сучасного стану теоретичних досліджень, спрямованих на пошук надтвердих матеріалів на основі вуглецевих фулеренів і нанотрубок. Викладено відомості про пружні властивості основних класів конденсованих фаз, що утворюються при взаємодії фулеренів або (та) нанотрубок як за рахунок слабких (типу Ван-дер-Ваальса) зв'язків, так і в результаті їх полімеризації з виникненням сильних ковалентних sp^3 зв'язків. Обговорено моделі нових гіпотетичних вуглецевих наноструктурованих матеріалів (так званих автоінтеркальованих гіпералмазів, ковалентних решіток із трубок, кубічних кристалів із трубок та ін.), пружні характеристики яких розглянуто у взаємозв'язку з їх атомною структурою, особливостями електронної будови і хімічного зв'язку. Коротко розглянуто проблеми синтезу цих систем.

Ключові слова: фулерени, нанотрубки, кристалічні фази, твердість, атомна структура, хімічний зв'язок, моделювання.

The state-of-art of theoretical research directed on the search for superhard materials based on carbon fullerenes and nanotubes has briefly been reviewed. The available data on elastic properties of the main groups of condensed phases that form due to the interaction of fullerenes or (and) nanotubes because of both weak (of the van der Waals type) bonds and polymerization to form strong covalent sp^3 bonds have been considered. Models for new hypothetical carbon nanostructured materials (the so-called autointercalated hyperdiamonds, covalently bonded lattices of nanotubes, tubular cubic crystals, etc.) are discussed, and elastic properties of them are considered as related to their atomic structure, special features of their electronic structure and chemical bond have been discussed. The problems of synthesis of these systems are briefly considered.

Key words: fullerenes, nanotubes, crystalline phases, hardness, atomic structure, chemical bond, computer simulation.

1. *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed. J. E. Field. — London: Academic, 1992. — 710 p.
2. *The nature of diamonds* / Ed. E. G. Harlow. — New York: Cambridge Univ. Press, 1998.
3. Veprek S. The search for novel, ultrahard materials // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 1999. — **17**, N 5. — P. 2401—2420.
4. Riedel R. Novel untrahard materials // *Adv. Mater.* — 1994. — **6**, N 7—8. — P. 549—560.
5. Haines J., Leger J. M., Bocquillon G. Synthesis and design of superhard materials // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2001. — **31**. — P. 1—23.
6. Brazhkin V. V., Lyapin A. G. Transformation of C_{60} fullerite under high temperature conditions // *Uspechi Fiz. Nauk.* — 1996. — **166**, N 8. — P. 893—897.
7. *CRC Handbook of Chemistry Physics* / Ed. D. R. Lide. — London: CRC Press, 1995.
8. Zheng J. C. Superhard hexagonal transition metal and its carbide and nitride: Os, OsC, and OsN // *Phys. Rev. B.* — 2005. — **72**, N 5. — art. 052105 (4 p.).
9. Cohen M. L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids // *Phys. Rev. B.* — 1985. — **32**, N 12. — P. 7988—7991.
10. Liu A. Y., Cohen M. L. Prediction of new low compressibility solids // *Science.* — 1989. — **245**, N 4920. — P. 841—842.
11. Knittle E., Wentzcovitch R. M., Jeanioz R., Cohen M. L. Experimental and theoretical equation of states of cubic boron nitride // *Nature.* — 1989. — **337**, N 6205. — P. 349—351.
12. Murnaghan F. D. The Compressibility of media under extreme pressures // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1944. — **30**. — P. 244—247.
13. Ivanovskii A. L., Shveikin G. P. Quantum chemistry in material sciences. Non-metallic refractory compounds and non-metallic ceramics. — Ekaterinburg: Ural Branch of RAS, 2000 (in Russian).
14. Brazhkin V. V., High-pressure synthesized materials: a chest of treasure and hints // *High Pressure Res.* — 2007. — **27**, N 3. — P. 333—351.
15. Ivanovskii A. L. Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation // *Russ. Chem. Rev.* — 2009. — **78**, N 4. — P. 303—318.
16. Cynn H., Klepeis J. E., Yoo C. S., Young D. A. Osmium has the lowest experimentally determined compressibility // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — **88**, N 13. — art. 135701 (4 p.).

17. Teter D. M. Computational alchemy: The search for new superhard materials // Mater. Res. Sci. Bull. — 1998. — **23**, N 1. — P. 22—27.
18. Sung C. M., Sung M. Carbon nitride and other speculative superhard materials // Mater. Chem. Phys. — 1996. — **43**, N 1. — P. 1—18.
19. Chen Z. Y., Xiang H. J., Yang J. et al. Structural and electronic properties of OsB₂: A hard metallic material // Phys. Rev. B. — 2006. — **74**, N 1. — art. 012102 (4 p.).
20. Liang Y., Zhang B. Mechanical and electronic properties of superhard ReB₂ // Ibid. — 2007. — **76**, N 13. — art. 132101 (4 p.).
21. Zhou W., Wu H., Yildirim T. Electronic, dynamical, and thermal properties of ultra-incompressible superhard rhenium diboride: A combined first-principles and neutron scattering study // Ibid. — 2007. — **76**, N 18. — art. 184113 (6 p.).
22. Zhou X. F., Sun J., Fan Y. X. et al. Most likely phase of superhard BC₂N by ab initio calculations // Ibid. — 2007. — **76**, N 10. — art. 100101 (4 p.).
23. Yoo C. S., Cynn H., Gygi F. et al. Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: “superhard” polymeric carbon dioxide // Phys. Rev. Lett. — 1999. — **83**, N 26. — P. 5527—5530.
24. Dubrovinsky L., Dubrovinskaja N., Swamy V. et al. Materials science — the hardest known oxide // Nature. — 2001. — **410**, N 6829. — P. 653—654.
25. Desgreniers S., Lagarec K. High-density ZrO₂ and HfO₂: Crystalline structures and equations of state // Phys. Rev. B. — 1999. — **59**, N 13. — P. 8467—8472.
26. Léger J. M., Haines J., Schmidt M. et al. Discovery of hardest known oxide // Nature. — 1996. — **383**, N 6599. — P. 401—401.
27. Беленков Е. А., Ивановская В. В., Ивановский А. Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. — Екатеринбург: УрО РАН, 2008. — 168 с.
28. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. C₆₀-Buckminsterfullerene // Nature. — 1985. — **318**, N 6042. — P. 162—163.
29. Iijima, S. Helical nanotubes of graphitic carbon // Nature. — 1991. — **354**, N 6348. — P. 56—58.
30. Ruoff R. S., Ruoff A. L. Is C₆₀ stiffer than diamond? // Ibid. — 1991. — **350**, N 6320. — P. 663—664.
31. Ruoff R. S., Ruoff A. L. The bulk modulus of C₆₀ molecules and crystals — a molecular mechanics approach // Appl. Phys. Lett. — 1991. — **59**, N 13. — P. 1553—1555.
32. Трефилов В. И., Шур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены — основа материалов будущего. — Киев: Адеф-Украина, 2001. — 148 p.
33. Попов В. N. Carbon nanotubes: properties and application // Mater. Sci. Engin. — 2004. — **43**, N 2. — P. 61—102.
34. Rafii-Tabar H. Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes // Phys. Rep. — 2004. — **390**, N 4—5. — P. 235—452.
35. San-Miguel A. Nanomaterials under high-pressure // Chem. Soc. Rev. — 2006. — **35**, N 2 — P. 876—889.
36. Heimann R. B., Evsyukov S. E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization // Carbon. — 1997. — **35**, N 10—11. — P. 1654—1658.
37. Pokropivny V. V., Ivanovskii A. L. New nanoforms of carbon and boron nitride // Russ. Chem. Rev. — 2008. — **77**, N 10. — P. 837—873.
38. Lu X., Chen Z. Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (< C₆₀) and single-walled carbon nanotubes // Chem. Rev. — 2005. — **105**, N 10. — P. 3643—3696.
39. Duclos S. J., Brister K., Haddon R. C. et al. Effects of pressure and stress on C₆₀ fullerite to 20 GPa // Nature. — 1991. — **351**, N 6395. — P. 380—382.
40. Fischer J. E., Heiney P. A., McGhie A. R. et al. Compressibility of solid C₆₀ // Science. — 1991. — **252**, N 5010. — P. 1288—1290.
41. Horikawa T., Kinoshita T., Suito K. et al. Compressibility measurement of C₆₀ using synchrotron radiation // Solid State Commun. — 2000. — **114**, N 3. — P. 121—125.
42. Sun J. X. Equation of state and thermodynamic functions for the fcc soft-core multiple-Yukawa solid and application to fullerenes with compressible molecular radius // Phys. Rev. B. — 2007. — **75**, N 3. — art. 035424 (11 p.).
43. Rao A. M., Zhou P., Wang K. et al. Propounced polymerization of solid C₆₀ film // Science. — 1993. — **259**, N 5097. — P. 955—957.

44. Eklund P. C. Rao A. M. Fullerene polymers and fullerene polymer composites. — Berlin: Springer-Verlag, 1999. — 185 p.
45. Marques L., Mezouar M., Hodeau J. L. et al., Debye-Scherrer ellipses from 3D fullerene polymers: An anisotropic pressure memory signature // *Science*. — 1999. — **203**, N 5408. P. 1720—1723.
46. Chernozatonskii L. A., Serebryanaya N. R., Marvrin B. N. The superhard crystalline three-dimensional polymerized C₆₀ phase // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — **316**, N 3—4. — P. 199—204.
47. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Hemley J. Harder than diamond: Dreams and reality // *Phil. Mag. A*. — 2002. — **82**, N 2. — P. 231—253.
48. Tat'yanin E. V., Lyapin A. G., Mukhamadiarov V. V. et al. Mechanism of formation of the superhard disordered graphite-like phase from fullerite C₆₀ under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2005. — **17**, N 2. — P. 249—256
49. Brazhkin V. V., Solozhenko V. L., Bugakov V. I. et al. Bulk nanostructured carbon phases prepared from C₆₀: approaching the “ideal” hardness // *Ibid.* — 2007. — **19**, N 23. — art. 236209 (7 p.)
50. Yamanaka S., Kubo A., Inumaru K. et al. Electron conductive three-dimensional polymer of cuboidal C₆₀ // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — **96**, N 7. — art. 076602 (4 p.).
51. Nunez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J. L. The Physics of fullerene-based and fullerene-related materials / Ed. W. Andreoni. — Dordrecht, Boston: Kluwer Academic, 2000. — 445 p.
52. Sundqvist B. Carbon nanostructures under high pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2002. — **14**, N 44. — P.10449—10452.
53. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Popova, S. V. et al. Metastable crystalline and amorphous carbon phases obtained from fullerite C₆₀ by high-pressure-high-temperature treatment // *Phys. Rev. B*. — 1997. — **56**, N 18. — P. 11465—11471.
54. Moseler M., Riedel H., Gumbsch P. et al. Understanding of the phase transformation from fullerite to amorphous carbon at the microscopic level // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — **94**, N 16. — art. 165503 (4 p.)
55. Blank V. D., Buga S. G., Serebryanaya N. R. et al. Phase transformations in solid C₆₀, at high-pressure-high-temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerenes. *Phys. Lett. A*. — 1996. — **220**, N 2. — P. 149—157.
56. Hirai H., Tabira Y., Kondo K. et al. Radial distribution function of a new form of amorphous diamond shock induced from C₆₀ fullerene // *Phys. Rev. B*. — 1995. — **52**, N 9. — P. 6162—6165.
57. Mezouar M., Marques L., Hodeau J. L. et al. Equation of state of an anisotropic three-dimensional C₆₀ polymer: The most stable form of fullerene // *Ibid.* — 2003. — **68**, N 19. — art. 193414 (4 p).
58. Talyzin A. V., Langenhorst F., Dubrovinskaia N. et al. Structural characterization of the hard fullerite phase obtained at 13 GPa and 830 K // *Ibid.* — 2005. — **71**, N 11. — art. 115424 (9 p.).
59. Serebryanaya N. R., Blank V. D., Ivdenko V. A., Chernozanonskii L. A. Pressure-induced superhard phase of C₆₀ // *Solid State Commun.* — 2001. — **118**, N 3. — P. 183—187.
60. Blank V. D., Buga S. G., Dubitsky G. A. et al. High-pressure polymerized phases of C₆₀ // *Carbon*. — 1998. — **36**, N 4. — P. 319—343.
61. Yang J., Tse J. S., Iitaka T. First-principles investigation on the geometry and electronic structure of the three-dimensional cuboidal C₆₀ polymer // *J. Chem. Phys.* — 2007. — **127**, N 13. — art. 134906 (5 p.).
62. Burgos E., Halac E., Weht R. et al. New superhard phases for three-dimensional C₆₀-based fullerenes // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — **85**, N 11. — P. 2328—2331.
63. Perottoni C. A., da Jornada J. A. H. First-principles calculation of the structure and elastic properties of a 3D-polymerized fullerite // *Phys. Rev. B*. — 2002. — **65**, N 22. — art. 224208 (8 p.).
64. Okada S., Saito S., Oshiyama A. New metallic crystalline carbon: three dimensionally polymerized C₆₀ fullerite // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — **83**, N 10. — P. 1986—1989.
65. Berber S., Osawa E., Tomanek D. Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes // *Phys. Rev. B*. — 2004. — **70**, N 8. — art. 085417 (6 p.).
66. Ueda N., Ohno K., Noguchi Y. et al. Dimensional dependence of electronic structure of fullerene polymers // *J. Phys. Chem. B*. — 2006. — **110**, N 45. — P. 22374—22381.

67. Lisenkov S. V., Chernozatonski L. A., Stankevich I. V. Ab initio study of novel crystals based on fullerene C₆₀ and carbynes // Phys. Solid State. — 2004. — **46**, N 12. — P. 2317—2322.
68. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Popova S. V. et al. Mechanical properties of the 3D polymerized, sp²-sp³ amorphous, and diamond-plus-graphite nanocomposite carbon phases prepared from C₆₀ under high pressure // J. Appl. Phys. — 1998. — **84**, N 1. — P. 219—226.
69. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. — San Diego: Academic Press, 1996. — 965 p.
70. Ivanovskii A. L. Hyperdiamonds // Russ. J. Inorgan. Chem. — 2008. — **53**, N 8. — P. 1274—1282.
71. Ivanovskii A. L. Assemblies of carbon and boron-nitrogen nanotubes and fullerenes: structure and properties // Ibid. — 2008. — **53**, N 14. — P. 2083—2102.
72. Ivanovskii A. L. New layered carbon allotropes and related nanostructures: computer simulation of their atomic structure, chemical bonding, and electronic properties // Ibid. — 2005. — **50**, N 9. — P. 1408—1422.
73. Guo T., Diener M. D., Chai Y. et al. Uranium stabilization of C₂₈ — a tetravalent fullerene // Science. — 1992. — **257**, N 5077. — P. 1661—1664.
74. Kroto H. W., Walton D. R. M. Stable derivatives of small fullerenes // Chem. Phys. Lett. — 1993. — **214**, N 3—4. — P. 353—356.
75. Malolepsza E., Witek H. A., Irle S. Comparison of geometric, electronic and vibrational properties for isomers of small fullerenes C₂₀—C₃₆ // J. Phys. Chem. A. — 2007. — **111**, N 29. — P. 6649—6657.
76. Makurin Yu. N., Sofronov A. A., Gusev A. I., Ivanovsky A. L. Electronic structure and chemical stabilization of C₂₈ fullerene // Chem. Phys. — 2001. — **270**, N 2. — P. 293—308.
77. Sofronov A. A., Makurin Yu. N., Ivanovskii A. L. Electronic structure and conditions for the chemical stabilization of fullerene C₂₈. Heterofullerenes C₂₄B₄ and C₂₄N₄ // Russ. J. Coordination Chem. — 2000. — **26**, N 6. — P. 406—412.
78. Makurin Yu. N., Sofronov A. A., Ivanovskii A. L. Electronic structure and conditions for the chemical stabilization of fullerene C₂₈. Exohedral complexes C₂₄M₄ (M = H, Cl, Br) // Ibid. — 2000. — **26**, N 7. — P. 464—469.
79. Ivanovskii A. L., Sofronov A. A., Makurin Yu. N. Electronic structure and conditions for the chemical stabilization of fullerene C₂₈. Endohedral complexes M@C₂₈ (M = Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu) // Russ. J. Coordination Chem. — 2000. — **26**, N 10. — P. 714—719.
80. Kim J., Galli G., Wilkins J. W., Canning A. Disordered and ordered C₂₈ solids // J. Chem. Phys. — 1998. — **108**, N 6. — P. 2631—2637.
81. Blyander D. M., Kleinman L. Calculated properties of polybenzene and hyperdiamond // Phys. Rev. B. — 1993. — **47**, N 16. — P. 10967—10969.
82. Kaxiras E., Zeger L., Antonelli A., Juan Y. M. Electronic properties of a cluster-based solid form of carbon: C₂₈ hyperdiamond // Ibid. — 1994. — **49**, N 12. — P. 8446—8453.
83. Menon M., Richter R. Structure and stability of solid C₃₆ // Ibid. — 1999. — **60**, N 19. — P. 13322—3324.
84. Enyashin A. N., Ivanovskaya V. V., Makurin Yu. N., Ivanovskii A. L. Modeling of the structure and electronic structure of condensed phases of small fullerenes C₂₈ and Zn@C₂₈ // Phys. Solid State. — 2004. — **46**, N 8. — P. 1569—1573.
85. Enyashin, A. N., Gemming, S., Heine Th. et al. C₂₈ fullerites — structure, electronic properties and intercalates // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2006. — **8**. — P. 3320—3325.
86. Seifert G., Enyashin A. N., Heine Th. Hyperdiamond and hyperlonsdaleit: Possible crystalline phases of fullerene C₂₈ // Phys. Rev. B. — 2005. — **72**, N 1. — art. 012102 (4 p.).
87. Romero N. A., Kim J., Martin R. M. Electronic structure and superconductivity of endohedrally doped C₂₈ solids from first principles // Ibid. — 2007. — **76**, N 20. — art. 205405 (6 p.).
88. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. New self-intercalated C₂₈, Ti@C₂₈, and Zn@C₂₈ hyperdiamonds: crystal structure and elastic and electronic properties // JETP Letters. — 2007. — **86**, N 8. — P. 537—542.
89. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. Structural, electronic, cohesive and elastic properties of diamondlike allotropes of crystalline C₄₀ // Phys. Rev. B. — 2008. — **77**, N 11. — art. 113402 (4 p.).
90. Enyashin A. N., Bekenev V. L., Ovsyannikova L. I. et al. Computer design of novel diamond-like crystals of fullerenes C₂₈ and C₄₀: stability, crystal structure, and elastic and electronic properties // Nanotechnologies in Russia. — 2008. — **3**, N 1—2. — P. 79—84.

91. *Enyashin A. N., Ivanovskii A. L.* Structural, electronic and elastic properties of ultra-light diamond-like crystalline allotropes of carbon-functionalized fullerenes C_{28} // *Chem. Phys. Lett.* — 2009. — **473**, N 1—3. — P. 108—110.
92. *Demkov A. A., Windl W., Sankey O. F.* Expanded-volume phases of silicon: zeolites without oxygen // *Phys. Rev. B.* — 1996. — **53**, N 17. — P. 11288—11291.
93. *Blase X.* Quasiparticle band structure and screening in silicon and carbon clathrates // *Ibid.* — 2003. — **67**, N 3. — art. 035211(7 p.).
94. *Bernasconi M., Gaito S., Benedek G.* Clathrates as effective *p*-type and *n*-type tetrahedral carbon semiconductors // *Ibid.* — 2000. — **61**, N 19. — P. 12689—12692.
95. *Perottoni C. A., da Jornada J. A. H.* The carbon analogues of type-I silicon clathrates // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2001. — **13**, N 26. — P. 5981—5598.
96. *Timoshevskii V., Connetable D., Blase X.* Carbon cage-like materials as potential low work function metallic compounds: Case of clathrates // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — **80**, N 8. — P. 1385—1387.
97. *Blase X., Gillet P., San Miguel A., Melinon P.* Exceptional ideal strength of carbon clathrates // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — **92**, N 21. — art. 215505 (4 p.)
98. *Pokropivny V. V., Bekenev V. L.* Electronic properties and bulk moduli of new boron nitride polymorphs, i. e., hyperdiamond $B_{12}N_{12}$ and simple cubic $B_{24}N_{24}$, $B_{12}N_{12}$ fulborenes // *Semiconductors.* — 2006. — **40**, N 6. — P. 636—641.
99. *Pokropivny V. V., Smolyar A. S., Pokropivny A. V.* Fluid synthesis and structure of a new boron nitride polymorph-hyperdiamond fulborene $B_{12}N_{12}$ (E phase) // *Phys. Solid State.* — 2007. — **49**, N 3. — P. 591—598.
100. *Park S., Kittimanapun K., Ahn J. S. et al.* Designing rigid carbon foams. — arXiv:cond-mat. 0912.0056, 2009 (6 p.)
101. *Yakobson B. I., Brabec C. J., Bernholc J.* Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — **76**, N 14. — P. 2511—2514.
102. *Zhao O., Nardelli M. B., Bernholc J.* Ultimate strength of carbon nanotubes: A theoretical study // *Phys. Rev. B.* — 2002. — **65**, N 14. — art. 144105 (6 p.).
103. *Popov V. N., Van Doren V. E., Balkanski M.* 2000. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes // *Ibid.* — 2000. — **61**, N 4. — P. 3078—3084.
104. *Liew K. M., He X. Q., Wong C. H.* On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation // *Acta Materialia.* — 2004. — **52**, N 9. — P. 2521—2527.
105. *Zhang H. W., Wang J. B., Guo X.* Predicting the elastic properties of single-walled carbon nanotubes // *J. Mechan. Phys. Solids.* — 2005. — **53**, N 9. — P. 1929—1950.
106. *Chen, X., and Cao, G.* A structural mechanics study of single-walled carbon nanotubes generalized from atomistic simulation // *Nanotechnology.* — 2006. — **17**, N 4. — P. 1004—1015.
107. *Nanomaterials Handbook* / Ed. Y. Gogotsi. — London, New York: Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2006.
108. *Rao C. N. R., Govindaraj A., Gundiah G., Vivekchand. S. R. C.* Nanotubes and nanowires // *Chem. Engin. Sci.* — 2004. — **59**, N 22—23. — P. 4665—4671.
109. *Monthieux B., Smith B. W., Burteaux B. et al.* Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation // *Carbon.* — 2001. — **39**, N 8. — P. 1251—1272.
110. *Liu L., Rinzler A. G., Dai H. et al.* Fullerene pipes // *Science.* — 1998. — **280**, N 5367. — P. 1254—1256.
111. *Endo M., Muramatsu H., Hayashi T. et al.* 'Buckypaper' from coaxial nanotubes // *Nature.* — 2005. — **433**, N 7025. — P. 476.
112. *Kim Y. A., Torrens O. N., Kikkawa J. M. et al.* High-purity diamagnetic single-wall carbon nanotube buckypaper // *Chem. Mater.* — 2007. — **19**, N 12. — P. 2982—2986.
113. *Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A.* Carbon nanotubes — the route toward applications // *Science.* — 2002. — **297**, N 5582. — P. 787—792.
114. *Tersoff J., Rouff R. S.* Structural properties of carbon-nanotube crystal // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — **73**, N 5. — P. 676—679.
115. *López M. J., Rubio A., Alonso J. A. et al.* Novel polygonized single-wall carbon nanotube bundles // *Ibid.* — 2001. — **86**, N 14. — P. 3056—3059.
116. *Tang J., Qin L. C., Sasaki T. et al.* Compressibility and polygonization of single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure // *Ibid.* — 2000. — **85**, N 9. — P. 1887—1889.

117. Vodenitcharova T., Mylvaganam K., Zhang L. C. Mechanical interaction between single-walled carbon nanotubes during the formation of a bundle // *J. Mater. Sci.* — 2007. — **42**, N 13. — P. 4935—4941.
118. Sun C. H., Li F., Liu C. *et al.* A self-similar array model of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — **86**, N 20. — art. 203106 (3 p.).
119. Cao A., Dickrell P. L., Sawyer G. *et al.* Super-compressible foamlike carbon nanotube films // *Science*. — 2005. — **310**. — P. 1307—1310.
120. Saether E., Frankland S. J. V., Pipes R. B. Transverse mechanical properties of single-walled carbon nanotube crystals. Part I: determination of elastic moduli // *Composites Sci. Technol.* — 2003. — **63**, N 11. — P. 1543—1550.
121. Liu J. Z., Zheng Q. S., Wang L. F., Jiang Q. Mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundles as bulk materials // *J. Mechan. Phys. Solids*. — 2005. — **53**, N 1. — P. 123—142.
122. Adams G. B., Sankey O. F., Page J. B. *et al.* Energetics of large fullerenes — balls, tubes, and capsules // *Science*. — 1992. — **256**, N 5065. — P. 1792—1795.
123. Salonen E., Krashennikov A.V., Nordlund K. Ion-irradiation-induced defects in bundles of carbon nanotubes // *Nuclear Instruments Methods in Phys. Res. B*. — 2002. — **193**. — P. 603—608.
124. Xia Z. H., Guduru P. R., Curtin W. A. Enhancing mechanical properties of multiwall carbon nanotubes via sp^3 interwall bridging // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — **97**, N 24. — art. 245501 (4 p.).
125. Popov M., Kyotani M., Nemanich R. J., Koga Y. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. — 2002. — **65**, N 3. — art. 033408 (4 p.).
126. Domingos H. S. Carbon allotropes and strong nanotube bundles // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2004. — **16**, N 49. — P. 9083—9091.
127. Braga S. F., Galvao D. S. Single wall carbon nanotubes polymerization under compression: An atomistic molecular dynamics study // *Chem. Phys. Lett.* — 2006. — **419**, N 4—6. — P. 394—399.
128. Braga S. F., Galvao D. S. Molecular dynamics simulation of single wall carbon nanotubes polymerization under compression // *J. Comput. Chem.* — 2007. — **28**, N 10. — P. 1724—1734.
129. Chernozatonskii L. A. Polymerized nanotube structures — new zeolites? // *Chem. Phys. Lett.* — 1998. — **297**, N 3—4. — P. 257—260.
130. Chernozatonskii L., Richter E., Menon M. Energetics and electronic crystals of covalently bonded carbon nanotubes: structures // *Phys. Rev. B*. — 2002. — **65**, N 24. — art. 241404 (4 p.).
131. Gal'pern E. G., Sabirov A. R., Stankevich I. V., Chernozatonskii L. A novel covalent crystal formed by carbon (6,0) nanotubes: Structure and electronic properties // *Phys. Solid State*. — 2002. — **44**, N 4. — P. 623—624.
132. Dag S., Senger R. T., Ciraci S. Theoretical study of crossed and parallel carbon nanotube junctions and three-dimensional grid structures // *Phys. Rev. B*. — 2004. — **70**, N 20. — art. 205407 (9 p.).
133. Coluci V. R., Dantas S. O., Jorio A., Galvao D. S. Mechanical properties of carbon nanotube networks by molecular mechanics and impact molecular dynamics calculations // *Ibid.* — 2007. — **75**, N 7. — art. 075417 (7 p.).
134. Romo-Herrera J. M., Terrones V., Terrones H. *et al.* Covalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: designing new materials // *Nano Lett.* — 2007. — **7**, N 3. — P. 570—576.
135. Terrones M., Romo-Herrera J. M., Cruz-Silva E. *et al.* Pure and doped boron nitride nanotubes // *Mater. Today*. — 2007. — **10**, N 5. — P. 30—38.
136. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. Structural, elastic and electronic properties of novel isotropic cubic crystals of carbon and silicon nanotubes: Density functional-based tight binding calculations // *Carbon Sci. Technol.* — 2008. — **1**, N 1/2. — P. 57—59.
137. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. Structural, elastic, and electronic properties of new superhard isotropic cubic crystals of carbon nanotubes // *JETP Lett.* — 2008. — **87**, N 6. — P. 321—325.
138. Enyashin A. N., Ivanovskii A. L. Simulation of structural, elastic, and electronic properties of new cubic crystals of carbon and BN nanotubes // *J. Struct. Chem.* — 2008. — **49**, N 6. — P. 994—1000.

139. *Choi W. B., Bae E., Kang D. et al.* Aligned carbon nanotubes for nanoelectronics // *Nanotechnology*. — 2004. — **15**, N 10. — P. 512—516.
140. *Wu C., Luo W., Ning B., Xie Y.* A simple solution route to assemble three-dimensional (3D) carbon nanotube networks // *Chinese Sci. Bull.* — 2009. — **54**, N. 11. — P. 1894—1900.
141. *Enyashin A. N. Ivanovskii A. L.* Structural, elastic, and electronic properties of new superhard isotropic cubic crystals of carbon nanotubes // *JETP Lett.* — 2008. — **87**, N 6. — P. 321—325.
142. *Ivanovskaya V. V., Makurin Yu. N. Ivanovskii A. L.* Fullerene peapods and related nanomaterials: synthesis, structure and electronic properties // *Nanostructures — novel architectures*. — New York: Nova Sci. Publ., 2005. — P. 9—24.
143. *Nashbulin A. G., Pikhitsa P. V., Jiang H. et al.* A novel hybrid carbon material // *Nature Nanotechnology*. — 2007. — **2**, N 3. — P. 156—161.

Ин-т химии твердого тела УрО РАН

Поступила 07.12.09