

УДК 546.26.162

## Строение и свойства нанографитов и их соединений

А. М. Зиятдинов

АЛЬБЕРТ МУКТАСИМОВИЧ ЗИАТДИНОВ — кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией новых углеродных материалов Института химии Дальневосточного отделения РАН. Область научных интересов: нанохимия, графит и его соединения, наноккомпозиты графита с металлами.

690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН,  
E-mail albert\_ziatdinov@mail.primorye.ru

На многих химических объектах показано, что переход от макрообъектов к частицам нанометрического размера (1—10 нм) приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и получаемых на их основе систем [1—6]. Это связано, в частности, с тем, что при переходе к наноразмерным частицам (наночастицам) значительно изменяется соотношение между количеством объемных и поверхностных атомов объекта. В результате из-за непренебрежимого влияния поверхностных атомов электронное строение и определяемые им эластические, тепловые, оптические, магнитные и другие свойства наночастицы будут существенно отличаться от соответствующих характеристик ее объемного аналога [1—6].

В последние годы объектами интенсивных теоретических и экспериментальных исследований стали новые формы углерода — фуллерены и нанотрубки (рис. 1а, б). Эти наноразмерные углеродные системы обладают набором необычных электронных свойств и являются перспективными материалами для нанотехнологий [7—10]. Другая наноразмерная углеродная система — наночастица графита (далее — нанографит) (рис. 1в) до недавнего времени по степени проявляемого к нему интереса оставалась в тени «знаменитых» родственных соединений — кластерных форм углерода. Ситуация резко изменилась, когда обобщение и анализ накопленного экспериментального материала по наноразмерным углеродным системам привели к пониманию того, что многие их важнейшие электронные свойства определяются геометрией (топологией) сетки  $sp^2$ -орбиталей углерода [8], которая, в частности, зависит от природы и характера распределения структурных дефектов, включая краевые атомы углерода наноуглеродной системы. В свете такого подхода к интерпретации природы электронных свойств нано-

углеродных систем нанографиты, имеющие развитые края, становятся полноправными членами семейства перспективных наноуглеродных материалов, а у исследователей появляется новый метод направленного изменения свойств наноуглеродных систем посредством изменения топологии сетки  $sp^2$ -орбиталей углерода.

В настоящей работе дан краткий обзор достижений и проблем в исследовании нанографитов и их соединений.

### Нанографит

Нанографиты являются структурообразующими элементами (блоками) многих пористых углеродных материалов [10—12]. Так, активированные углеродные волокна в структурном отношении — это трехмерная разупорядоченная сетка нанографитов. Активированные мезоуглеродные микрогранулы представляют собой частично упорядоченную сетку нанографитов. Активированные углеродные пленки, полученные из полимерных пленок, имеют хорошо ориентированную нанографитовую структуру. Углеродные аэрогели состоят из углеродных мезочастиц, которые, как оказалось, сами имеют разупорядоченную нанографитовую структуру. Кроме того, при восстановлении некоторых карбидов металлов хлором остается углеродный каркас — трехмерная разупорядоченная сетка нанографитов. Во всех упомянутых углеродных системах нанографитовые частицы связаны друг с другом небольшим числом C—C-связей  $sp^3$ -типа. Систему несвязанных друг с другом нанографитовых частиц можно получить термообработкой при высоких температурах в инертной газовой среде алмазного порошка, состоящего из частиц нанометрического размера.

Типичные нанографиты имеют размеры 2—8 нм в плоскости слоев графита (в базовой плоскости) и со-

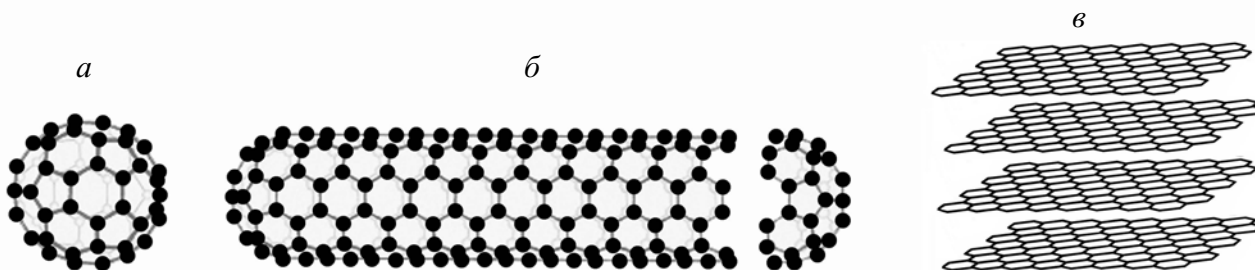


Рис. 1. Наноуглеродные системы:

а — фуллерен ( $C_{60}$ ), б — нанотрубка, в — нанографит

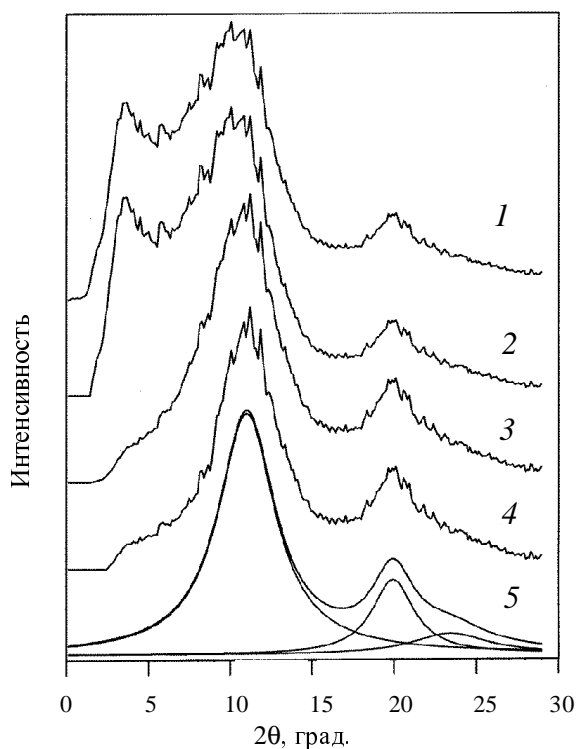


Рис. 2. Типичный спектр рентгеновской дифракции активированного углеродного волокна (данные автора):

1 — экспериментальный спектр; 2 — после вычета постоянного фона; 3 — после коррекции на лоренц-поляризационный фактор, атомный форм-фактор углерода и коэффициент поглощения; 4 — после вычета зависящего от угла фона; 5 — вычисленный спектр, последовательно (слева направо) с пиками (002), (100) и (101)

держат 3—8 таких слоев. Существует период идентичности кристаллической ячейки наногرافита в направлении, перпендикулярном к этим слоям, однако, как полагают, сами слои упакованы турбостратно (т.е. случайным образом разориентированы в направлении, перпендикулярном к слоям).

Размеры нанографитов, образующих некоторую систему, можно оценить по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и по ширинам рентгеновских рефлексов (002), (100) и (101). В случае рентгеноструктурного анализа ширина и положение пика (002) характеризуют соответственно размер наночастиц графита в направлении, перпендикулярном к слоям, и межслоевое расстояние. По ширинам рефлексов (100) и (101) можно оценить размеры наночастиц графита вдоль базовой плоскости. На рис. 2 представлен типичный спектр рентгеновской дифракции активированного углеродного волокна до и после математической обработки спектра. Из приведенного спектра следует, что средние размеры нанографитов, образующих это волокно, составляют ~2 и ~1,2 нм соответственно вдоль и перпендикулярно его базовой плоскости.

Вследствие малых размеров наногرافита приблизительно каждый второй или третий атом углерода находится на его поверхности. Атомы углерода, расположенные вблизи периферии наногرافита, могут иметь свободные  $\sigma$ -связи. В отличие от электронного строения фуллеренов и углеродных нанотрубок, имеющую замкнутую  $\pi$ -сопряженную электронную систему, структура нанографитов представляет собой открытую по краям сопряженную  $\pi$ -электронную систему.

Наличие у краевых атомов углерода свободных связей делает их более реакционноспособными по сравнению с атомами углерода в базовой плоскости. В обычных условиях химические вещества из атмосферы, такие как водород и кислород, активно реагируют с краевыми атомами углерода и замыкают свободные  $\sigma$ -связи. Поэтому эти связи не вносят вклад в электронное строение наногرافита вблизи уровня Ферми. Тем не менее ограниченная краевыми атомами сопряженная  $\pi$ -электронная система и большое число поверхностных атомов обуславливают специфические свойства нанографитов, которые отличают их как от объемного графита, так и от фуллеренов и нанотрубок.

В общем случае края наногرافита могут иметь седлообразную (рис. 3а) и/или зигзагообразную формы (рис. 3б; на рис. 3 представлена нанографеновая лента, т.е. лента, содержащая единственный графитовый слой). Первый тип края напоминает структуру

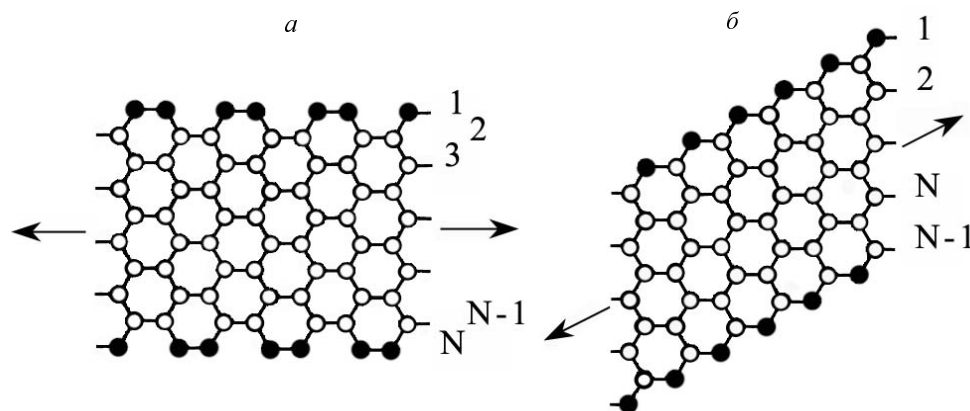


Рис. 3. Нанографеновые ленты с седлообразными (а) и зигзагообразными (б) краями.

Краевые состояния обозначены черными кружками с каждой стороны ленты. Числовыми обозначениями 1, 2, ..., N отмечены седлообразные (зигзагообразные) ряды атомов. Стрелки указывают направления трансляционной симметрии

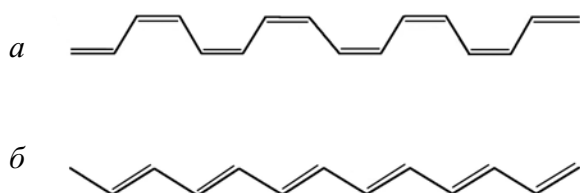


Рис. 4. Схематическое изображение структуры *цис*-полиацетилена (а) и *транс*-полиацетилена (б)

*цис*-полиацетилена (рис. 4а) — известного одномерного полупроводника [6, 8], а второй — структуру *транс*-полиацетилена (рис. 4б), не менее известного одномерного проводника [7, 10].

Расчеты показывают, что электронная структура графитовых частиц конечных размеров критически зависит от формы их краев [13, 14]. В нанографитах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое электронное состояние. Оно не присуще объемному графиту и не порождено краевыми  $\sigma$ -связями, а обусловлено особенностями топологии сетки  $\pi$ -электронов зигзагообразных краевых рядов атомов. Энергетические зоны, соответствующие  $\pi$ -электронам зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение (рис. 5), и вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний (рис. 6). Плотность заряда в краевом состоянии сильно локализована в зигзагообразных позициях. В графитовых системах с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает. Расчеты, выполненные для графеновой ленты с зигзагообразными краями, показывают [13, 14], что вклад краевых состояний в электронную структуру вблизи уровня Ферми максимален при ширине ленты порядка несколько нанометров (см. рис. 6а). В этом случае около 2% от общего числа  $\pi$ -электронов сконцентрированы вблизи уровня Ферми (для сравнения: в объемном графите число  $\pi$ -электронов вблизи уровня Ферми всего  $\sim 10^{-3}\%$  от их общей численности). Но даже для ленты с шириной  $\sim 10$  нм вблизи уровня Ферми еще присутствует непренебрежимый пик плотности состояний (рис. 6б). Наличие у ленты седлообразных краевых участков уменьшает влияние зигзагообразных участков на электронное строение вблизи уровня Ферми. Причем при данной концентрации седлообразных участков степень их влияния тем меньше, чем больше ширина ленты. Так, в ленте шириной в несколько нанометров, у которой  $1/3$  краевых участков имеет седлообразное строение, еще реализуется заметное краевое  $\pi$ -электронное состояние. Таким образом, подвижные  $\pi$ -электроны нанографеновой ленты, находящиеся в топологически различных условиях, проявляют и

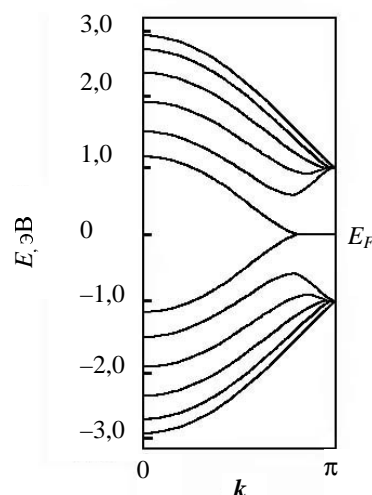


Рис. 5. Энергетический спектр теоретической зонной структуры  $E(k)$  нанографеновой ленты, состоящей из шести зигзагообразных рядов [14].

$k$  — волновой вектор электрона,  $E_F$  — энергия уровня Ферми

существенно различные свойства. В частности, у них различные скорости Ферми, эффективные массы и пространственная локализация. Но следует иметь в виду, что в рассмотренном примере графеновой ленты, состоящей из  $N$  зигзагообразных рядов атомов углерода, только две центральные зоны вносят вклад в локализованное состояние. Все остальные  $2N - 2$  зоны стремятся воспроизвести зонное строение двумерного графита.

Теоретические исследования электронного строения стопки нанографеновых слоев показывают, что краевые состояния чувствительны к типу упаковки слоев и к межслоевому взаимодействию [15–18].

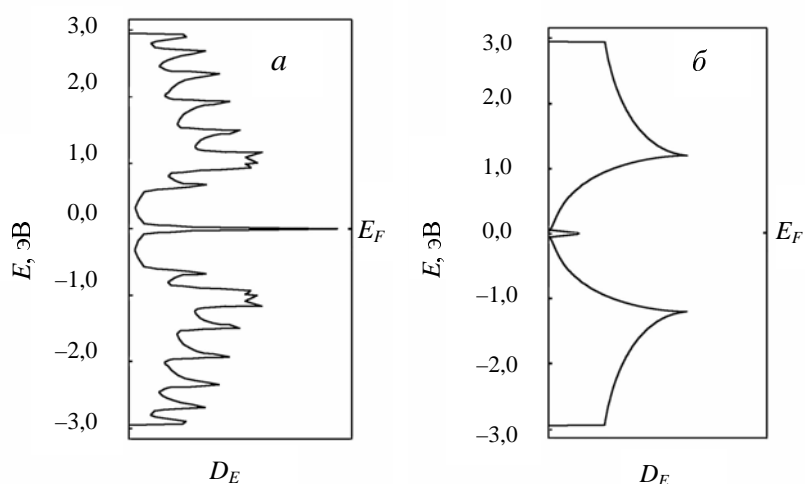


Рис. 6. Теоретическая зависимость плотности  $\pi$ -электронных состояний  $D_E$  от энергии  $E$  для графеновой ленты с зигзагообразными краями [14].

Зависимости а и б соответствуют лентам с 6-ю и 50-ю зигзагообразными рядами, соответственно.  $E_F$  — энергия уровня Ферми

Из основных физических представлений следует, что в наногرافитах с зигзагообразными краями из-за наличия у них практически плоских энергетических зон вблизи уровня Ферми возможны искажения решетки, обусловленные электрон-фононным (колебательным) взаимодействием, и/или магнитная поляризация, обусловленная электрон-электронным взаимодействием. Действительно, детальные расчеты электронного строения нанографеновой ленты с зигзагообразными краями [13], выполненные с учетом электрон-электронных взаимодействий, указывают на возможность больших значений магнитного момента краевых атомов углерода и, что особенно интересно, на возможность реализации краевой ферромагнитной цепочечной структуры (рис. 7). Как показывают расчеты, магнитные свойства стопки нанографеновых лент существенно зависят от типа их упаковки [15–18]. Что же касается решеточных искажений, то в нанографеновых лентах с зигзагообразными краями неустойчивость решетки возможна только при нереалистично сильном электрон-фононном взаимодействии [19].

Изложенные выше теоретические соображения и расчеты показывают, что наногرافиты можно рассматривать как новую мезоскопическую систему, которая имеет свой  $\pi$ -электронный мир, отличный от  $\pi$ -электронного мира известных молекул и кристаллов.

Немногочисленные пока данные экспериментальных исследований нанографитов в основном подтверждают выводы теоретических работ или, по крайней мере, не выходят за их рамки. Андерсон и соавт. [20] исследовали наногرافиты, полученные термообработкой наночастиц алмаза с размерами 4–6 нм. При температурах выше 1600 °С наночастицы алмаза полностью конвертируются в наногرافиты. Согласно данным рентгеновской дифракции, спектроскопии рамановского рассеяния и электронной микроскопии, полученные таким способом наночастицы графита имеют полиэдрическую форму, состоят из 3–6 плоских графитовых слоев протяженностью в базовой плоскости слоев 7–8 нм, а межслоевое расстояние составляет 0,353 нм. Расстояние между слоями в наногرافитах существенно больше, чем в объемном

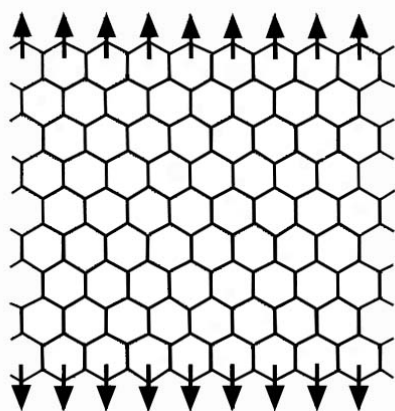


Рис. 7. Магнитная текстура нанографеновой ленты с зигзагообразными краями [13].

Стрелками обозначены магнитные моменты  $\pi$ -электронов в краевых электронных состояниях

графите (0,3354 нм), что указывает на сильное ослабление межслоевого взаимодействия. Поскольку идеальный двумерный графит является полупроводником с нулевой энергетической щелью, то, исходя из большего значения межслоевого расстояния в нанографите, следует ожидать в нем меньшую, чем в трехмерном упорядоченном графите, плотность электронных состояний на уровне Ферми. Однако данные о магнитной восприимчивости нанографита указывают на существенно большее, чем в объемном графите, значение плотности состояний на уровне Ферми. Этот результат подтверждает выводы теоретических расчетов и указывает на наличие дополнительной зоны, накладывающейся на связывающую ( $\pi$ ) и несвязывающую ( $\pi^*$ ) электронные зоны нанографита. Однако процедура определения концентрации носителей тока из данных о магнитной восприимчивости наночастиц графита, использованная авторами рассматриваемой работы, не является общепринятой и бесспорной.

Данные структурных, в том числе ЭПР-исследований, системы нанографитов, образующих активированные углеродные волокна [21, 22], в целом коррелируют с результатами исследований системы химически несвязанных нанографитов [20]. У некоторых углеродных волокон при низких температурах ЭПР-сигналы от локализованных спинов электронов и электронов проводимости наблюдаются одновременно (рис. 8). Концентрацию локализованных спинов с хорошей точностью можно определить по значениям магнитной восприимчивости углеродного волокна, измеренных при низких температурах (рис. 9). Располагая этой информацией, по ЭПР-данным активированного углеродного волокна можно оценить значение плотности электронных состояний на уровне Ферми для нанографитов, образующих эти волокна. Такого рода исследования, выполненные нами с использованием активированного углеродного волокна с удельной поверхностью ~3000 м<sup>2</sup>/г, привели к значению плотности состояний на уровне Ферми для наночастиц графита более чем на порядок превосходящем значение соответствующего параметра для упорядоченного трехмерного графита [22].

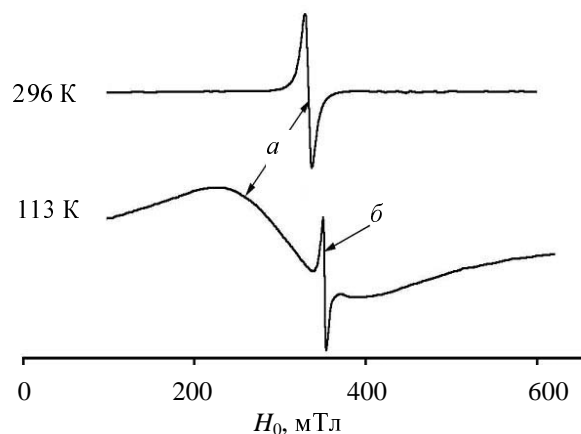


Рис. 8. ЭПР-спектр активированного углеродного волокна.

Сигналы *a* и *b* отвечают соответственно электронам проводимости и локализованным спином

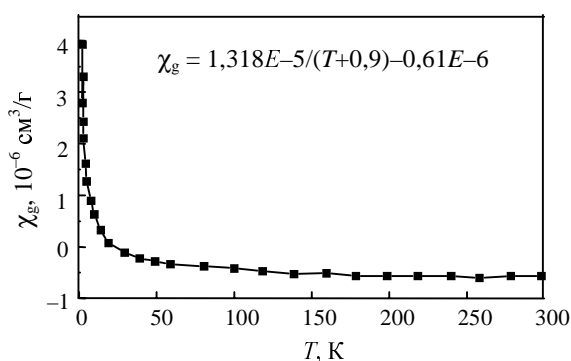


Рис. 9. Зависимость удельной магнитной восприимчивости активированного углеродного волокна от температуры.

Измерения в постоянном магнитном поле 0,5 Тл

Структура и электронное строение нанографитов, образующих активированные углеродные волокна, зависят от количества адсорбированного волокном вещества (вода, азотная кислота, кислород, хлор и т.д.) [22]. В частности, в волокне, адсорбировавшем воду, пик (002) рентгеновской дифракции наблюдается при больших значениях угла  $2\theta$ , а ЭПР-сигнал от электронов проводимости имеет дайсоновскую форму, которая является характерной для толстых электронных проводников (рис. 10). Выявленное изменение положения пика (002) рентгеновской дифракции при поглощении волокном воды однозначно свидетельствует об увеличении периода идентичности нанографита вдоль направления, перпендикулярного к нанографеновым слоям. Наиболее вероятной причиной этого является внедрение в межслоевое пространство нанографита молекул воды. Отметим, что при таком понимании природы рассматриваемого изменения положения пика (002) волокна его новому положению отве-

чает период идентичности  $\sim 0,64$  нм, т.е. плоскости молекул воды ориентированы относительно слоев нанографена практически перпендикулярно.

Хорошо известно, что графит и низкоактивированные углеродные волокна (с большими размерами образующих их частиц графита) являются диамагнетиками [9]. В то же время высокоактивированные углеродные волокна, состоящие из трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов с размерами  $2 \text{ нм} \times 2 \text{ нм}$ , при комнатной температуре проявляют парамагнитные свойства [23]. Это обстоятельство косвенно свидетельствует в пользу наличия в наночастицах графита, образующих указанные углеродные волокна, краевого состояния  $\pi$ -электронов, что, по-видимому, и является причиной локальной спонтанной поляризации атомов углерода на краевых зигзагообразных позициях.

Если соединения объемного графита — удобные объекты для изучения особенностей электропроводности в бесконечных квазидвумерных системах [24–26], то нанографиты представляют не меньший интерес для изучения особенностей электропроводности в наноразмерных проводниках. В проводниках, размеры которых сопоставимы с длиной когерентности (длина свободного пробега электрона), рассмотрение электропроводности в терминах классического диффузионного движения уже неприемлемо, поскольку становятся существенными квантовые эффекты (в частности, интерференция между волновыми функциями электронов проводимости). Вследствие этого при переходе от кристаллов к нанокристаллам можно ожидать качественной трансформации температурной зависимости электрической проводимости в области низких температур [27]. Согласно теоретическим расчетам, в нанопроводниках возможно также проявление эффекта дискретного изменения проводимости — квантованной проводимости [27]. Хотя к настоящему времени еще нет надежных данных о характере температурной зависимости электрической проводимости нанографитов, но безтолковительный характер (бал-

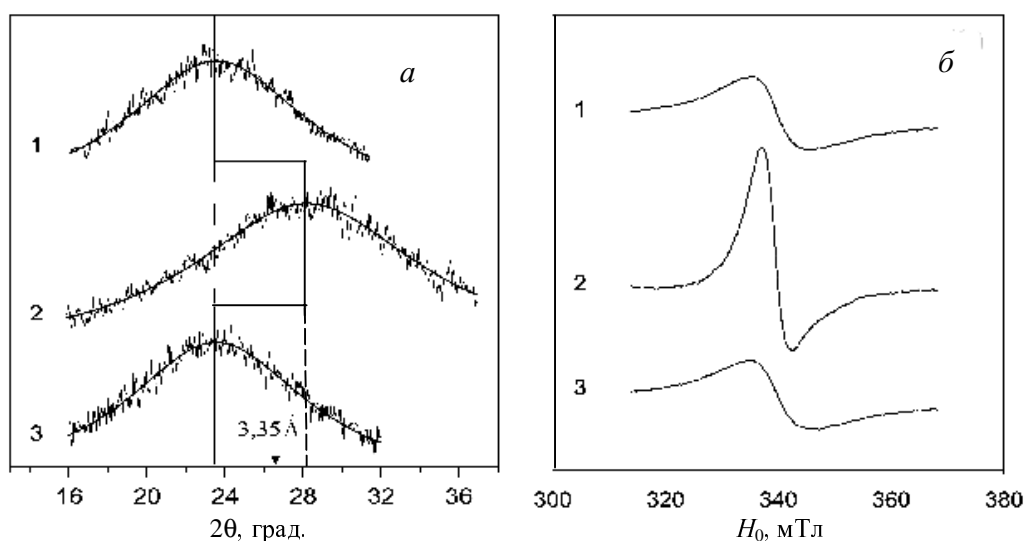


Рис. 10. Влияние адсорбции воды активированным углеродным волокном на пик (002) рентгеновской дифракции (а) и сигнал ЭПР от электронов проводимости (б) наночастиц графита — структурных блоков углеродных волокон:

1 — исходный образец; 2 — после адсорбции воды; 3 — после десорбции воды. Стрелка на рис. а указывает положение пика (002) для макроскопического регулярного графита

лиственность) проводимости и квантовая интерференция в наноглеродных частицах — уже надежно установленные факты [28]. Отметим, что баллистичность и квантованность электрической проводимости наноглеродных систем выдвигает их в качестве перспективных материалов для конструирования молекулярных приборов, основанных на явлении когерентного переноса электронов (пример тому — молекулярный электронный интерферометр Фабри—Перо).

Итак, рассмотренные выше специфические свойства  $\pi$ -электронной системы наноглерита определяют особенности его магнитного поведения и электрической проводимости по сравнению с объемным глеритом. Это позволяет надеяться, что на основе наноглеритов путем контролируемого изменения их размеров и формы краев можно создавать новые функциональные материалы с различными электронными и магнитными свойствами.

### Соединения наноглерита

Известно, что объемный глерит не образует интеркалированные соединения (соединения внедрения, в которых гостевые ионы или молекулы располагаются в межслоевом пространстве матрицы со слоистой структурой) с некоторыми молекулами, хотя существуют соединения этих молекул с полициклическими ароматическими углеводородами [24]. Например, глерит с йодом не образует интеркалированное соединение, однако известно соединение йода с периленом. Наноглерит по электронному строению и структуре занимает промежуточное положение между полициклическими ароматическими углеводородами с конденсированными бензольными кольцами и объемным глеритом, но предсказать его реакционные свойства трудно, опираясь только на известные химические свойства объемного глерита и полициклических ароматических углеводородов. Вместе с тем очевидно, что именно в силу своего промежуточного положения наноглериты могут оказаться источником новых химических соединений с интересными свойствами.

Работ по синтезу соединений наноглерита пока немного. И. Шибаяма с соавт. [29] методом мессбауэровской спектроскопии изучил продукт взаимодействия системы трехмерной разупорядоченной сетки наноглеритов с молекулами йода. Спектр этого продукта однозначно указывает на одновременное присутствие в микропорах наноглеритовой системы молекул  $I_2$  и иона  $I_3^-$ . Отсюда был сделан вывод, что при взаимодействии наноглеритов с адсорбированными на их поверхности молекулами йода происходит перенос заряда от наноглерита к йоду. Выявленный авторами перенос заряда открыл новое электронное свойство наноглерита, которое указывает на его существенно иную природу интеркаляционной активности по сравнению с объемным глеритом. В частности, из этого факта следует, что наноглеритовые частицы являются более сильными донорами электронов. Последующее, более детальное исследование интеркаляции в систему несвязанных друг с другом наноглеритов молекул йода из газовой фазы показало [30], что предельный размер образца, выше которого йод не взаимодействует с сопряженной  $\pi$ -электронной системой, составляет ~6 нм. Однако перенос заряда от углеродной сетки к интеркалату (внедряемой частице) при образовании

интеркалированного соединения наноглерита с йодом небольшой, всего ~1 электрон на 2000 атомов углерода. Для сравнения: в интеркалированных йодом однослойных углеродных нанотрубках перенос заряда составляет ~1 электрон на 55 атомов углерода [31].

Характерным свойством объемного глерита является его способность образовывать с одним и тем же веществом интеркалированные соединения глерита (ИСГ) с различными индексами стадии (индекс стадии указывает на количество слоев глерита между слоями интеркалата). Причем индекс стадии ИСГ может изменяться в процессе синтеза [24, 32, 33] или под воздействием давления [34]. Что касается интеркаляции наноглеритов, то во всех изученных нано-ИСГ [29, 30, 35] явление образования стадий не было обнаружено, хотя сами конечные продукты реакции в некоторых случаях представляли собой смесь соединений с различными индексами стадий. Отсутствие явления образования стадий в нано-ИСГ может быть прямым следствием того, что размер частицы меньше длины корреляции в функции плотности, описывающей стадийный переход. Иными словами, в нано-ИСГ флуктуации могут превышать возможный выигрыш энергии при стадийном переходе.

Другим интересным свойством акцепторных нано-ИСГ является необратимость интеркаляции. В случае интеркалированного объемного глерита с  $Brg_2$  уже только понижение давления паров интеркалата ниже некоторого критического значения приводит к потере соединением 30% молекул брома, а при прогревании образцов происходит практически их полная деинтеркаляция [24]. В нано-ИСГ с бромом снижения давления паров интеркалата в реакторе недостаточно для деинтеркаляции образца [30]. Для того чтобы некоторая часть молекул  $Brg_2$  или  $I_2$  покинула нано-ИСГ, необходимо прогреть образцы при температуре выше 150 °С. Однако и при термообработке в течение длительного времени не все интеркалированные молекулы покидают соединение. По-видимому, часть из них ковалентно связана с углеродной матрицей. Наиболее вероятными местами образования ковалентных связей являются структурные дефекты и особенно краевые атомы углерода наноглерита.

Смещение уровня Ферми при интеркаляции в наноглерит слабых акцепторов электрона, таких как  $I_2$ , не превышает ширину полосы несвязывающей  $\pi$ -зоны краевого состояния [30]. Интеркаляция же в наноглерит сильных доноров, таких как калий, вызывает заметное снижение вклада краевого состояния в электронное строение вблизи уровня Ферми [30]. Последний результат, по-видимому, является следствием большего, чем в акцепторных нано-ИСГ, переноса заряда (например, в нано-ИСГ с калием перенос заряда от интеркалата к углеродной сетке составляет ~1 электрон на 33 атома углерода), что и приводит к смещению уровня Ферми за пределы  $\pi$ -зоны краевого состояния.

В нано-ИСГ с бромом и йодом, несмотря на незначительное смещение уровня Ферми, ЭПР-сигнал от электронов проводимости не наблюдается, в то время как в нано-ИСГ с калием, в котором смещение уровня Ферми значительное, ЭПР-сигнал тем не менее обнаруживается. Причина отличия магнитных свойств рассматриваемых нано-ИСГ, вероятно, кроется в наличии некоторого вклада волновых функций

молекул интеркалата в волновую функцию электронов проводимости. Иначе говоря, электроны проводимости в нано-ИСГ находятся определенное время на электронных орбиталях интеркалата. По-видимому, на атомных орбиталях йода и брома спины электронов испытывают более сильное возмущение, чем на электронных орбиталях атомов калия (из-за большего значения спин-орбитального взаимодействия у атомов йода и брома). В результате время спин-решеточной релаксации в нано-ИСГ с йодом и бромом сокращается настолько, что сигнал ЭПР на электронах проводимости в этих системах наблюдать невозможно. Отметим, что для акцепторных соединений объемного графита такая ситуация, вообще говоря, является скорее исключением, чем правилом [24, 36]. Данных же для акцепторных нано-ИСГ пока недостаточно даже для такого рода заключений.

Изучение взаимодействия трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов со фтором показало [35], что при фторировании нанографитов атомы фтора в первую очередь образуют связи типа  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}$  с краевыми атомами углерода. Это приводит к уменьшению концентрации локализованных спинов, связанных с краевым состоянием. При атомных соотношениях F/C более 0,4 (F/C определяется как отношение площадей пиков F1s- и C1s- электронов в спектре рентгеновских фотоэлектронов) фтор начинает образовывать связи и с внутренними атомами углерода нанографитов. В результате часть графитовых связей типа  $sp^2$  преобразуется в связи типа  $sp^3$ . По-видимому, одновременно около атома углерода, атакованного фтором, из-за искажений графитовой сетки образуются «висячие» связи и локализованные на них спиновые состояния. Концентрация локализованных спинов во фторированных нанографитах достигает максимального значения, когда приблизительно половина внутренних атомов углерода будет ковалентно связана со фтором. Однако, опираясь на данные исследований фторированных оксидов графита [37], можно предположить присутствие во фторированных образцах нанографита, даже при очень высокой концентрации фтора, структурных фрагментов, в которых атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Наличие таких фрагментов углеродной структуры является предпосылкой для образования связей C—F так называемого полуионного типа, которые во фторированных нанографитах пока еще не обнаружены.

Суммируя результаты синтеза и исследований нано-ИСГ с некоторыми донорными и акцепторными молекулами можно сказать, что структура и электронные свойства интеркалированных соединений нанографита определяются в основном размерами нанографитовой матрицы и донорно-акцепторной способностью гостевых молекул. Наличие нового фактора реакционной активности нанографита — краевых состояний делает возможным синтез соединений, свойства которых уникальны даже среди других наноразмерных  $\pi$ -электронных систем.

Таким образом, наличие наноразмерной сопряженной  $\pi$ -электронной системы и краевого электронного состояния позволяют рассматривать нанографиты как новую мезоскопическую систему со специфическими свойствами, которые отличают их как от объемного графита, так и фуллеренов и нанотрубок. Промежуточное положение между объемным графитом и полициклическими ароматическими молекула-

ми обуславливает повышенную реакционную способность нанографитов, что делает их потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32135-а) и Программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H. Acta Mater., 2000, v. 48, p. 1—29.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
3. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Успехи химии, 2000, т. 69, с. 995—1008.
4. Андриевский Р.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, с. 50—56.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: изд-во МГУ, 2003, 288 с.
6. Сергеев Г.Б. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, с. 22—29.
7. Delhaes P., Kuzmany H. Fullerenes and carbon based materials. Amsterdam: Elsevier Science, 1998, 376 p.
8. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic Press, 1996, 368 p.
9. Tanaka K., Yamabe T., Fukui K. The science and technology of carbon materials. Amsterdam: Elsevier Science, 1999, 199 p.
10. Burchell T.D. Carbon Materials for Advanced Technologies. Amsterdam: Elsevier Science, 1999, 558 p.
11. Marsh H. Activated carbon compendium. Amsterdam: Elsevier Science, 2001, 300 p.
12. Kaneko K, Ishii C., Kanoh H. e. a. Adv. Colloid Interface Sci., 1998, v. 76—77, p. 295—320.
13. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. J. Phys. Soc. Jpn., 1996, v. 65, p. 1920—1923.
14. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Phys. Rev. B., 1996, v. 48, p. 17954—17961.
15. Harigaya K. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 340, p. 123—135.
16. Harigaya K. J. Phys.: Cond. Matter, 2001, v. 13, p. 1295—1312.
17. Harigaya K., Enoki T. Chem. Phys. Lett., 2002, v. 351, p. 128.
18. Shyu F.L., Lin M.F. Physica E, 2003, v. 16, p. 214—222.
19. Fujita M., Igami M., Nakada K. J. Phys. Soc. Jpn., 1997, v. 66, p. 1864—1867.
20. Andersson O.E., Prasad B.L.V., Sato H. e. a. Phys. Rev. B., 1998, v. 58, p. 16387—16395.
21. Ziatdinov A.M. Proceedings of «Carbon 2001» Conference. American Carbon Society, Lexington, Kentucky, USA, 2001. CD ROM Rec 25.6, [CD-ROM].
22. Зятдинов А.М. Вестник ДВО РАН, 2002, т. 3, с. 40—50.
23. Nakayama A., Suzuki K., Enoki T. e. a. Synth. Met., 1993, v. 55—57, p. 3736—3742.
24. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Adv. Phys., 1981, v. 30, p. 139.
25. Issi J-P., Piraux L. Ann. Phys., 1986, v. 11, p. 165—176.
26. Зятдинов А.М. Физ. твердого тела, 2000, т. 42, с. 1153—1157.
27. Ventra D.M., Lang D.M. Phys. Rev. B., 2002, v. 65, p. 1—7.
28. Kong J., Yenilmez E., Tomblor T.W. e. a. Phys. Rev. Lett., 2001, v. 87, p. 106801—106803.
29. Shibayama Y., Sato H., Enoki T. e. a. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2000, v. 340, p. 301—306.
30. Prasad B.L.V., Sato H., Enoki T. e. a. Phys. Rev. B., 2001, v. 64, p. 1—10.
31. Grigorian L., Williams K.A., Fang S. e. a. Phys. Rev. Lett., 1998, v. 80, p. 5560—5564.
32. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. J. Phys. Chem. Solids, 1997, v. 58, p. 1167—1172.
33. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G. Chem. Phys., 2000, v. 261, p. 439.
34. Clarke R., Uher C. Adv. Phys., 1984, v. 33, p. 469—566.
35. Takai K., Sato H., Enoki T. e. a. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2000, v. 340, p. 289—294.
36. Ziatdinov A.M. Mol. Phys. Reports, 1997, v. 18/19, p. 149—157.
37. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2000, v. 340, p. 399—404.