

Новые автоинтеркалированные гипералмазы C_{28} , $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$: кристаллическая структура, упругие и электронные свойства

А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 17 июля 2007 г.

После переработки 4 сентября 2007 г.

Предложены новые плотные кристаллические формы малых фуллеренов с необычным (комбинированным ковалентным и ван-дер-ваальсовым) типом межатомных связей – так называемые автоинтеркалированные гипералмазы (АИГА), состоящие из компактированных в алмазные решетки фуллеренов C_{28} и эндофуллеренов $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$, пустоты которых заполнены теми же фуллеренами. Методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB) выполнено моделирование структуры, расчеты упругих, электронных свойств и энергий образования АИГА C_{28} , $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$. Обнаружен резкий рост (в 2.3–2.7 раз) модулей всестороннего сжатия АИГА в сравнении с исходными гипералмазами. Найдено, что АИГА C_{28} является полупроводником с величиной запрещенной щели около 1.3 эВ, тогда как АИГА $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$ имеют металлоподобный тип электронных спектров. Для альтернативных алмазоподобных C_{28} фаз – гипералмаза, гиперлонсдейлита и АИГА – рассчитаны теоретические формы их рентгеновских дифракционных спектров.

PACS: 61.48.+c, 71.20.Tx

Открытие углеродных фуллеренов C_n привело к развитию нового направления в физике атомных кластеров, посвященного изучению явлений, возникающих при конденсации фуллеренов в различные полимерные (квазиодномерные – 1D), пленочные (слоевые – 2D) или кристаллические (трехмерные – 3D) системы. С учетом особенностей межатомных взаимодействий последние можно условно разделить на две группы.

К первой относятся молекулярные 3D кристаллы, решетка которых составлена фуллеренами с замкнутыми электронными оболочками, и эти фуллерены в кристалле взаимодействуют между собой за счет слабых связей Ван-дер-Ваальса. Наиболее известными представителями этого семейства 3D фаз являются фуллериты на основе C_{60} или допированные C_{60} фуллериты (фуллериды) [1–3].

Вторую группу 3D фаз на основе фуллеренов составляют кристаллы, где между фуллеренами возникают сильные (ковалентные) взаимодействия. Образование таких кристаллов характерно для так называемых “малых” фуллеренов $C_{n<60}$ [4], имеющих открытую электронную оболочку.

Одним из наиболее интересных представителей открытооболочечных каркасных кластеров $C_{n<60}$ является фуллерен C_{28} . Стабильный изомер C_{28} симметрии T_d составлен из четырех гексагонов C_6 и че-

тырех групп пентагонов C_5 ; его оболочка включает три группы неэквивалентных атомов $C(1)$ – $C(3)$, рис.1. Фуллерен T_d – C_{28} является радикалом с четырьмя неспаренными электронами (для основного высокоспинового состояния 5A_2), которые локализованы на атомах $C(1)$, находящихся в вершинах сочленения пентагонов C_5 . Это обуславливает малую устойчивость и высокую реакционную способность [4–8].

Стабилизация каркаса фуллерена C_{28} за счет “связывания” четырех неспаренных электронов может быть достигнута несколькими альтернативными способами [8]. Так, в свободном (молекулярном) состоянии T_d – C_{28} стабилизируется за счет:

1) замещения части атомов углерода в оболочке фуллерена на атомы других элементов – с образованием так называемых гетерофуллеренов (например, $C_{24}B_4$ или $C_{24}N_4$) с замкнутой электронной оболочкой [7–9];

2) насыщения свободных валентностей C_{28} за счет образования новых связей с атомами (например, водорода, галогенов) с “внешней” стороны фуллерена, то есть формирование экзоэдрических комплексов – так называемых экзофуллеренов [4, 8, 10];

3) образования эндоэдрических металлофуллеренов (так называемых эндофуллеренов $M@C_{28}$ – то есть при помещении внутрь углеродного каркаса четырехвалентных атомов, способных принимать электронные конфигурации M^{4+} : например, d -

¹⁾e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

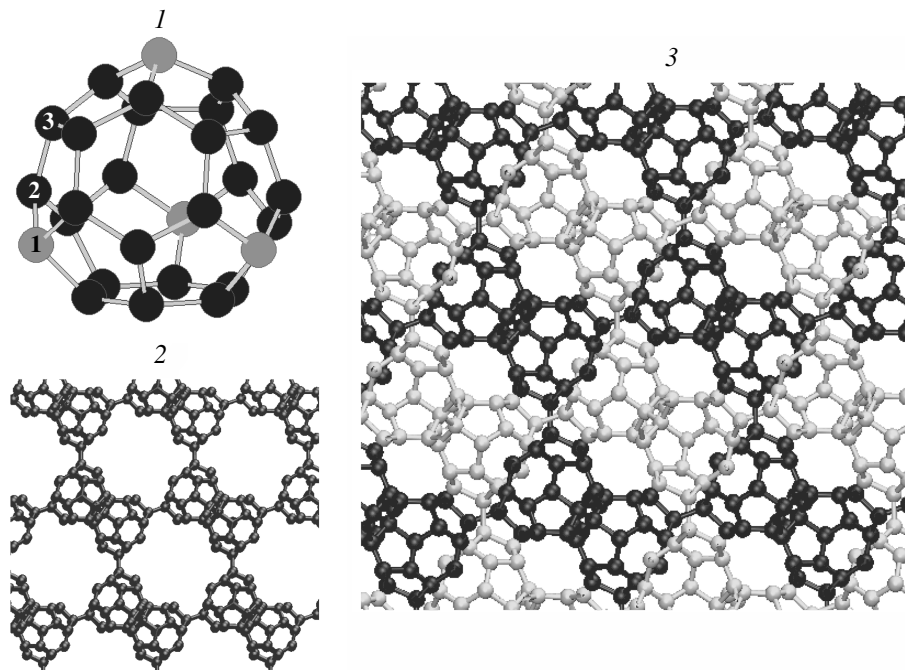


Рис. 1. Атомная структура фуллера C_{28} (1) и фрагменты кристаллических решеток гипералмаза (ГА, 2) и автоинтеркалированного гипералмаза (АИГА, 3) на основе фуллера C_{28} . Для фуллера указаны три неэквивалентных типа атомов: C(1), C(2) и C(3); для АИГА выделены фуллерены, внедренные в пустоты решетки исходного гипералмаза

элементов – Ti, Zr, Mo, W, Ru, Os, f -элементов – U, Ce, Th, Pu или p -элементов – Si, Ge [11–14].

Обратим внимание, что в качестве эндоатома может выступать также собственно атом углерода. Образующийся при этом устойчивый углеродный кластер ($C@C_{28}$) известен в литературе как додекаэдрический наноалмаз C_{29} [15], который является первым представителем обширного семейства синтезированных наноалмазов сферической морфологии (так называемых *bucky-nanodiamonds*), см. обзоры [16–18].

Наконец, стабилизация фуллеренов C_{28} может быть достигнута при взаимном насыщении его некомпенсированных связей за счет взаимодействий фуллеренов C_{28} между собой (то есть при образовании ковалентных связей C(1)-C(1) между атомами соседних фуллеренов) – при их конденсации в полимерные [19], пленочные или кристаллические формы [20, 21]. Поскольку по строению электронной оболочки фуллерен C_{28} формально подобен атому углерода, то в конденсированном состоянии этот кластер – как “суператом” углерода – склонен формировать решетки, подобные таковым для кристаллических аллотропов углерода с sp^3 -электронной конфигурацией – то есть решетки алмаза и лонсдейлита. Данные C_{28} фазы (предложены авторами [20] и

[22]), отличающиеся типами упаковки фуллеренов в кристаллические решетки, получили название гипералмаза (ГА, *hyperdiamond*) и гиперлонсдейлита (ГЛ, *hyperlonsdaleite*).

Таким образом, фуллерен C_{28} является уникальным углеродным кластером, производными которого являются два альтернативных семейства алмазоподобных структур: нано- и гипералмазы.

В свою очередь, одной из наиболее привлекательных особенностей ГА C_{28} является его малая плотность ($\rho = 1.10 \text{ г/см}^3$, что в три раза меньше, чем плотность алмаза $\rho = 3.49 \text{ г/см}^3$) и наличие больших полостей в решетке. Это дает возможность использовать ГА C_{28} в качестве матрицы для интеркаляции различными атомами или молекулами. Полагают, что в этом отношении ГА C_{28} имеет большие перспективы в качестве нового углеродного материала – аккумулятора водорода или других легких газов, см. [23, 24].

Более того, радиусы этих пустот ($\sim 0.46 \text{ нм}$) превосходят радиусы фуллеренов C_{28} ($\sim 0.268 \text{ нм}$), образующих решетку ГА C_{28} , что позволяет предположить возможность “автоинтеркаляции” гипералмаза C_{28} , то есть заполнение полостей его решетки дополнительными фуллеренами C_{28} .

В настоящей работе мы предлагаем новую 3D кристаллическую фазу фуллерена C_{28} – так называемый автоинтеркалированный гипералмаз (АИГА), образованный на основе ГА C_{28} , полости которого заполнены теми же фуллеренами C_{28} , см. рис.1. При полном заполнении этих полостей в исходной решетке ГА C_{28} интеркалированные фуллерены располагаются так, что формируют “собственную” алмазоподобную решетку, поэтому структуру предложенного нами автоинтеркалированного гипералмаза можно описать как две “вложенные” друг в друга решетки гипералмаза C_{28} , рис.1. Элементарные ячейки ГА и АИГА C_{28} включают по два и четыре фуллерена C_{28} , то есть содержат 56 и 112 атомов углерода, соответственно.

Моделирование структуры и ряда физических свойств АИГА C_{28} проведено зонным методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB) [25], хорошо протестированном при расчетах различных углеродных структур, см. [23, 24].

В результате для кристаллов ГА и АИГА C_{28} рассчитаны оптимизированные параметры структуры (a), плотность (ρ), модули упругости (B), зонные структуры, полные и парциальные плотности электронных состояний (ПС). Как отмечалось, введение инородных атомов в полость фуллерена C_{28} способно заметно изменить реакционную способность каркаса C_{28} , что в результате может существенно модифицировать физические свойства образуемых им кристаллических фаз. Поэтому мы предприняли анализ указанных свойств ГА и АИГА C_{28} в сравнении с аналогичными кристаллами эндофуллеренов $M@C_{28}$, в качестве которых выбраны $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$. Известно, что цинк не относится к металлам – стабилизаторам малого фуллерена, то есть свойства эндофуллерена $Zn@C_{28}$ и C_{28} во многом подобны. Наоборот, присутствие в объеме C_{28} атомов титана за счет образования ковалентных связей $Ti-C(1)$ заметно меняет энергетическое состояние фуллерена C_{28} , приводя к существованию устойчивого эндофуллерена $Ti@C_{28}$ [8, 14].

Оценки относительной стабильности предлагаемых алмазоподобных систем и определение принципиальной возможности их синтеза можно провести на основе расчетов их свободных энергий Гиббса ($G = \Delta H + P \cdot V - T \cdot S$). Поскольку наши зонные DFTB расчеты выполнены при условиях нулевых давлений и температур ($T = 0$ и $P = 0$), то величины G совпадают с энтальпиями образования кристаллов ΔH . В свою очередь, в рамках зонных расчетов величины ΔH обычно оценивают вычисляя энергии формирования (E_{form}) системы из исходных

элементов. В нашем случае E_{form} рассчитывались как

$$E_{form} = \{E_{tot}(C_{28}^{cryst}) - N \cdot E_{tot}(C_{28}^{free})\}/N,$$

где $E_{tot}(C_{28}^{cryst})$ и $E_{tot}(C_{28}^{free})$ – полные энергии кристаллических фаз (ГА и АИГА) и свободного фуллерена C_{28} , получаемые в рамках DFTB расчетов, N – число фуллеренов в элементарной ячейке кристаллов. Аналогичная схема применялась для расчета алмазоподобных кристаллов на основе эндофуллеренов $M@C_{28}$, в качестве которых выбраны $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$.

Результаты расчетов представлены на рис.1–3 и в таблице. Обсудим основные свойства АИГА C_{28} в сравнении с исходным гипералмазом. Во-первых, заполнение полостей решетки ГА дополнительными фуллеренами практически не меняет параметра решетки a , который для оптимизированных структур ГА и АИГА различается не более чем на $5 \cdot 10^{-3}$ нм. Во-вторых, энергия формирования (E_{form}) АИГА оказывается на 13.6 кДж/моль (в пересчете на фуллерен C_{28}) выше, чем E_{form} ГА. Этот факт указывает на возникновение взаимодействий между алмазоподобными “подрешетками” АИГА.

Энергии формирования (E_{form} , кДж/моль), постоянные решетки (a , в нм), плотность (ρ , в г/см³), модули упругости (B , ГПа) и ширины запрещенной щели (E_g , в эВ) для гипералмазов (ГА) и автоинтеркалированных гипералмазов (АИГА) C_{28} , $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$ по данным DFTB расчетов

Кристалл	$-E_{form}$	a	ρ	B	E_g
ГА C_{28}	602.8	1.5952	1.10	45.54	1.80
АИГА C_{28}	616.4	1.6004	2.18	122.83	1.31
ГА $Zn@C_{28}$	386.8	1.6037	1.29	47.59	0.00
АИГА $Zn@C_{28}$	396.3	1.6011	2.59	111.98	0.00
ГА $Ti@C_{28}$	197.9	1.6055	1.23	46.57	0.00
АИГА $Ti@C_{28}$	211.9	1.6032	2.47	111.42	0.00

Простой расчет показывает, что расстояние между оболочками соседних фуллеренов, принадлежащих разным алмазоподобным “подрешеткам”, составляющих АИГА, равно 0.304 нм. Эта величина практически совпадает с так называемой 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 которой между этими 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 C_{28} в каждой алмазоподобной “подрешетке” дополняются ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями между соседними фуллеренами, принадлежащими разным “подрешеткам”.

Данные таблицы указывают также, что автоинтеркалирование ГА приводит к существенным изменениям его физических свойств. В частности, в сравнении с ГА плотность АИГА возрастает вдвое. Особенно резко (в ~ 2.7 раза) увеличивается модуль упругости АИГА, достигая значения $B = 122.83$ ГПа. В результате предлагаемый АИГА по величине модуля всестороннего сжатия превосходит все известные фуллериты C_n (см. обзор в [23]), уступая только оксифуллериту C_{20} , для которого $B = 201.9$ ГПа.

На рис.2 приведены зонные структуры гипералмаза и АИГА C_{28} . Видно, что для ГА C_{28} общая валентная полоса (шириной около 9 эВ) включает три основные группы зон. Две нижние из них, расположенные в интервале от -11 до -2 эВ ниже уровня Ферми ($E_F = 0$ эВ), составлены $C 2s$ - и $C 2p$ -орбиталями, участвующими в формировании σ -, π -связей в фуллеренах C_{28} и между ними. Группа высших занятых зон имеет квазиплоский характер (с малой $E(k)$ дисперсией) и сформирована в основном π -состояниями атомов оболочек фуллеренов, входящих в состав гексагонов C_6 . Энергетические зоны АИГА не являются простой суперпозицией зон двух алмазоподобных “подрешеток” C_{28} , но проявляют ряд особенностей, свидетельствующих о взаимодействии между ними. Это можно видеть по заметной $E(k)$ дисперсии (особенно, в точке Γ зоны Бриллюэна, рис.2) прифермиевских – верхних занятых и нижних свободных – энергетических зон АИГА, в сравнении с соответствующими квазиплоскими зонами гипералмаза. Расчеты показали, что АИГА является полупроводником с величиной запрещенной щели 1.31 эВ (прямой переход в точке Γ), что на 0.49 эВ меньше, чем для ГА C_{28} .

Аналогичные расчеты, выполненные нами для гипералмазов и автоинтеркалированных гипералмазов $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$, показывают, что, судя по величинам энергий формирования, АИГА $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$ заметно стабильнее (на 9.7 и 14.0 кДж/моль) соответствующих ГА, но гораздо менее устойчивы, чем АИГА C_{28} . По величинам E_{form} эти АИГА располагаются в ряд: АИГА $C_{28} >$ АИГА $Zn@C_{28} >$ АИГА $Ti@C_{28}$. Отмеченные особенности легко понять с учетом специфики межатомных взаимодействий в рассматриваемой группе АИГА. Так, рост стабиль-

ности АИГА $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$ относительно соответствующих гипералмазов связан с возникновением дополнительных взаимодействий (типа Ван-дер-Ваальса) между углеродными оболочками соседних эндофуллеренов, принадлежащих разным “подрешеткам”. С другой стороны, резкое уменьшение стабильности АИГА $Zn@C_{28}$ и, особенно, $Ti@C_{28}$ относительно АИГА C_{28} объясняется ослаблением “внешних” ковалентных $C(1)-C(1)$ связей между эндофуллеренами в каждой из алмазоподобных подрешеток за счет образования атомами $C(1)$ в каждом эндофуллерене “внутренних” связей с эндоатомами металлов.

Как и для АИГА C_{28} , автоинтеркалирование гипералмазов $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$ приводит к заметному (в 2.3–2.4 раза) росту их модулей упругости, однако величины B АИГА $Zn@C_{28}$, $Ti@C_{28}$ оказываются на ~ 11 ГПа меньше, чем модуль упругости АИГА C_{28} . Принципиально различаются проводящие свойства АИГА рассмотренных эндофуллеренов и “чистого” C_{28} : в отличие от полупроводникового типа спектра АИГА C_{28} , АИГА $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$ имеют металлоподобные спектры с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$), рис.3. Как можно видеть из этого рисунка, вблизи уровня Ферми АИГА $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$ расположены несвязывающие $C 2p$ -состояния, тогда как $Zn 3d$ - и $Ti 3d$ -состояния эндоатомов находятся значительно ниже (выше) E_F . Таким образом, проводящие свойства кристаллов АИГА $Zn@C_{28}$ и $Ti@C_{28}$ будут обеспечиваться валентными $2p$ -состояниями углеродных атомов, составляющих оболочку эндофуллеренов.

В заключение обсудим вопрос о возможности синтеза прогнозируемого АИГА C_{28} . Авторы [21] выполнили сравнительные оценки энергии формирования гипералмаза и ряда альтернативных конденсированных C_{28} фаз с различными типами координации фуллеренов в решетке: графитоподобной (γ - C_{28}), двумерной гексагональной ($d\gamma$ - C_{28}), замкнутой гексагональной (3γ - C_{28}), клатратной (κ - C_{28}), а также неупорядоченного (аморфного) C_{28} , который содержит фуллерены C_{28} в четырех- и трехкратном окружении. Согласно [17], гипералмаз является наиболее стабильной фазой. В свою очередь, наши DFTB расчеты свидетельствуют, что E_{form} возможных кристаллических алмазоподобных C_{28} фаз составляют: для гипералмаза $E_{form} = -602.8$ кДж/моль, для гиперлонсдейлита $E_{form} = -598.7$ кДж/моль и для АИГА $E_{form} = -616.4$ кДж/моль, то есть АИГА является наиболее устойчивой системой. В то же время различия E_{form} этих алмазоподобных C_{28} фаз достаточно невелики (не более 16 кДж/моль), то есть в продуктах синтеза (например, при депозиции фуллеренов C_{28} из газовой

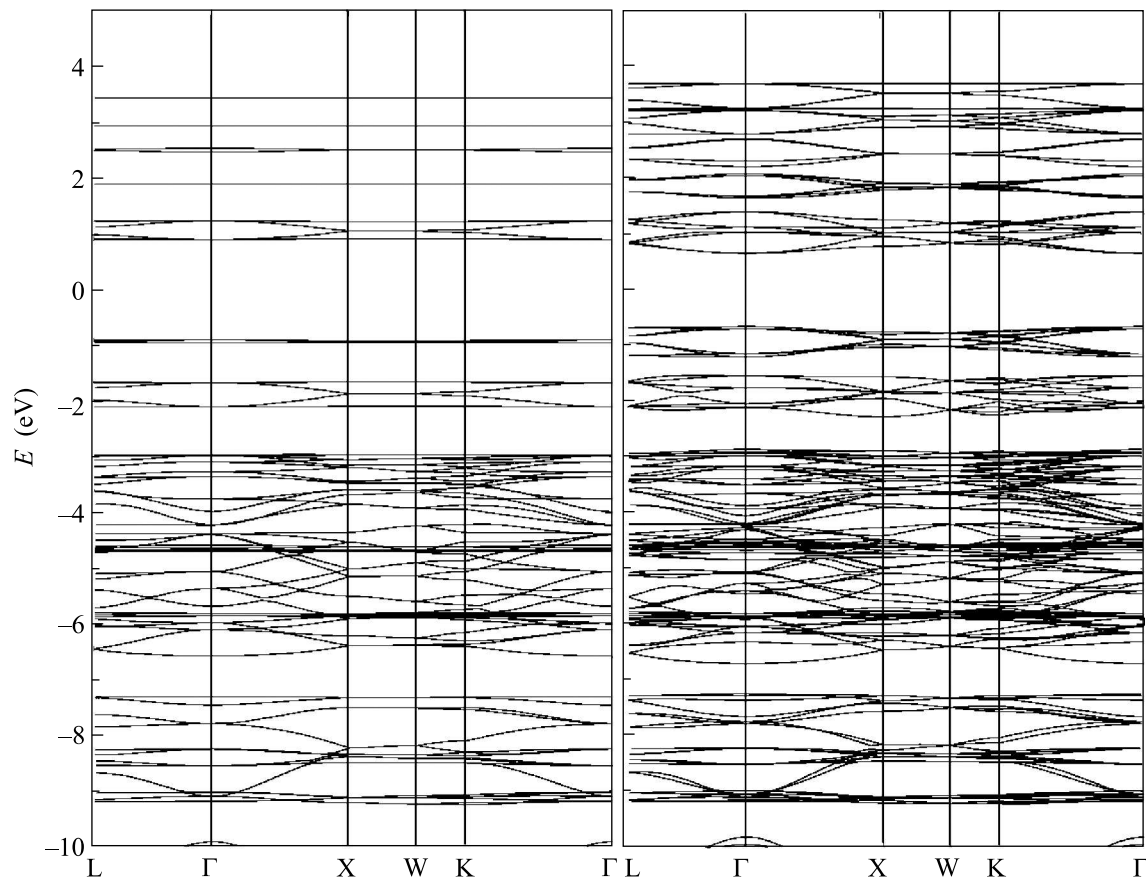


Рис.2. Зонные структуры гипералмаза (слева) и автоинтеркалированного гипералмаза C_{28} (справа)

фазы на субстрат) может присутствовать смесь всех трех алмазоподобных C_{28} фаз. Отсюда встает задача идентификации каждой из них.

Как известно, рентгеновская дифракционная спектроскопия (XRD) является одной из наиболее распространенных методик исследования структуры конденсированных сред. Поэтому с использованием найденных координат элементарных ячеек мы рассчитали теоретические спектры рентгеновской дифракции гипералмаза, гиперлонсдейлита и АИ-ГА C_{28} . Интенсивность рассеяния определяется формулой Дебая:

$$I(s) \sim \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}},$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , а f_i и f_j – атомные факторы рассеяния для этих атомов, s – вектор рассеяния, который равен $4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$, 2θ – угол дифракции, λ – длина волны (в наших расчетах равная 0.1542 нм, никель-фильтрованное $Cu K_{\alpha}$ -излучение). Значения атомных факторов рассеяния взяты из [26]. Сравнивая приведенные на рис.4 спектры алмазоподобных фаз C_{28} , можно отметить, что характе-

ристической особенностью XRD для АИГА является четко выраженный пик при 27.26° , аналогично (002) пику для графита, который обусловлен наличием гексагональных C_6 колец, располагающихся параллельно на расстоянии 0.327 нм друг от друга и принадлежащих соседним фуллеренам. Наоборот, в спектрах двух других (ГА и ГЛ) C_{28} фаз данный пик выражен слабо и разделен на несколько рефлексов.

Таким образом, в работе предложена новая полная кристаллическая фаза малого фуллерена C_{28} – так называемый автоинтеркалированный гипералмаз, структура которого может быть представлена как две вложенных друг в друга алмазоподобных решетки фуллеренов C_{28} . АИГА имеет необычный для фуллеритов тип межатомных взаимодействий: фуллерены каждой из алмазоподобных решеток взаимодействуют друг с другом за счет ковалентных связей, а соседние фуллерены разных подрешеток взаимодействуют друг с другом за счет связей Ван-дер-Ваальса. Методом функционала электронной плотности – сильной связи (DFTB) определены равновесные параметры решетки, упругие модули, энергии

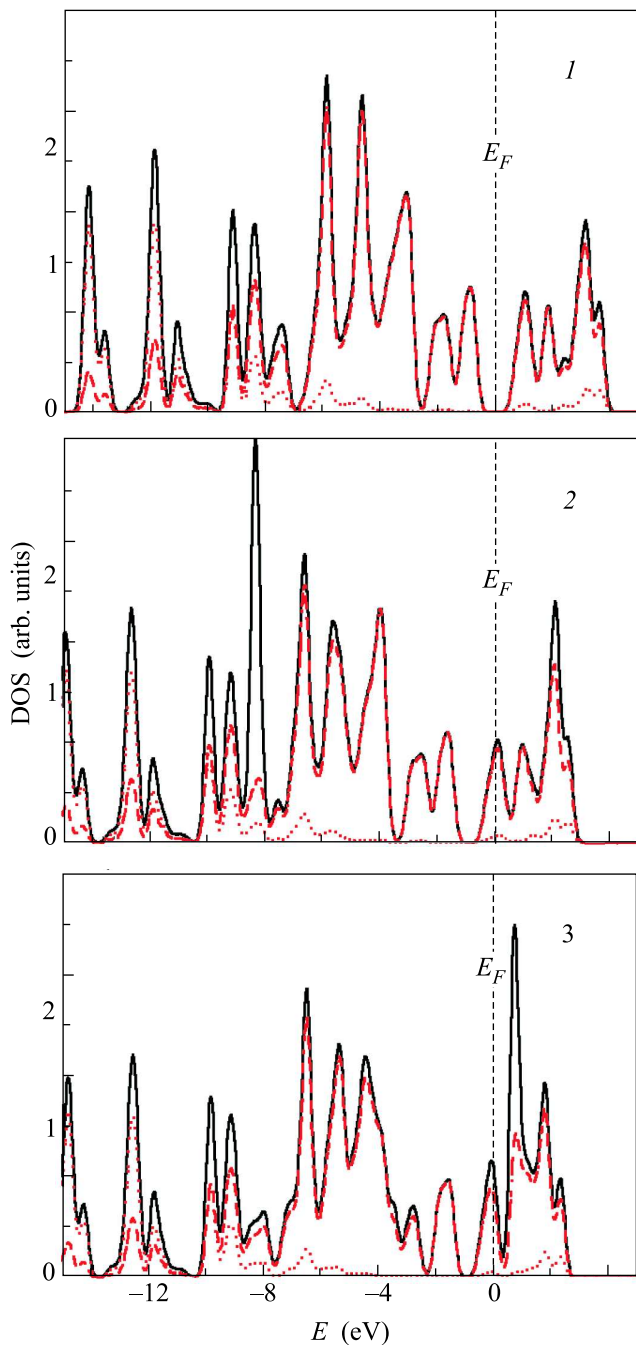


Рис.3. Полные (сплошные линии) и парциальные плотности состояний автоинтеркалированных гипералмазов C_{28} (1), $Zn@C_{28}$ (2) и $Ti@C_{28}$ (3). Приведены вклады: $C 2s$ (пунктир) и $C 2p$ (штриховые линии) плотностей состояний. Уровень Ферми $E_F = 0$ эВ

формирования и зонная структура АИГА C_{28} . Найдено, что АИГА C_{28} является полупроводником с величиной запрещенной щели около 1.3 эВ. Обнаружен резкий рост (в 2.7 раз) упругого модуля АИГА в сравнении с исходной алмазоподобной фазой.

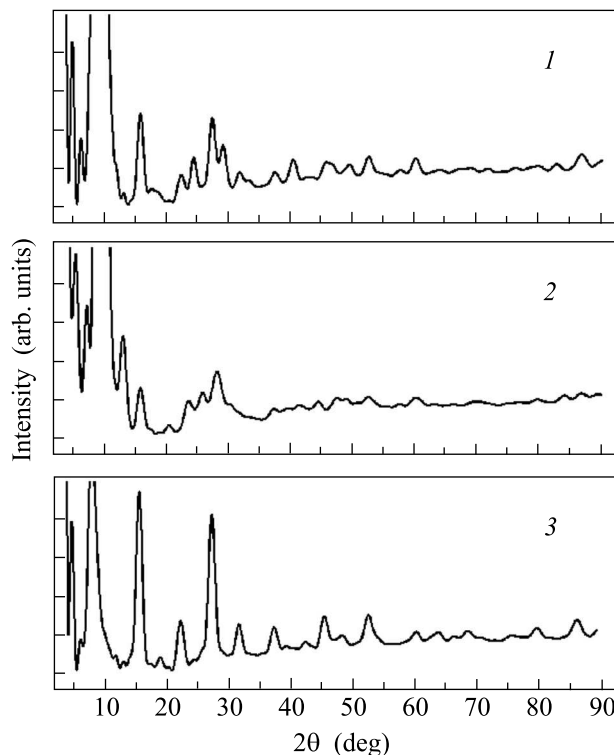


Рис.4. Теоретические рентгеновские дифракционные спектры алмазоподобных C_{28} фаз: гипералмаз (1), гиперлонсдейлит (2) и автоинтеркалированный гипералмаз (3)

Предложены АИГА фазы на основе родственных эндофуллеренов $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$, выполнен прогноз их свойств. Показано, что АИГА $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$ будут гораздо менее стабильными, чем АИГА C_{28} , и обладают металлическим типом проводимости.

Для альтернативных алмазоподобных C_{28} фаз – гипералмаза, гиперлонсдейлита и АИГА – рассчитаны теоретические формы их рентгеновских дифракционных спектров, которые могут быть использованы при идентификации кристаллических форм C_{28} в продуктах их синтеза – например, при депозиции фуллеренов C_{28} из газовой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты # 07-03-00026 и # 07-03-96061 (Урал), а также фонда поддержки молодых ученых Президента РФ, грант # МК-5126.2006.3.

1. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth, *Electronic properties of the fullerenes*, Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 1993.
2. M. Prato, *Top. Curr. Chem.* **199**, 173 (1999).
3. P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).

4. X. Lu and Z. Chen, *Chem. Rev.* **105**, 3643 (2005).
5. T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai et al., *Science* **257**, 1661 (1992).
6. H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 353 (1993).
7. Z. Chen, H. Jiao, M. Buehl et al., *Theor. Chem. Acc.* **106**, 352 (2001).
8. Yu. N. Makurin, A. A. Sofronov, A. I. Gusev, and A. L. Ivanovskii, *Chem. Phys.* **270**, 293 (2001).
9. А. А. Софронов, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский, *Кoord. химия* **26**, 431 (2000).
10. Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, А. Л. Ивановский, *Кoord. химия* **26**, 496 (2000).
11. B. I. Dunlap, O. D. Haeblerlen, and N. Roesch, *J. Phys. Chem.* **96**, 9095 (1992).
12. M. R. Pederson and N. Laouini, *Phys. Rev. B* **48**, 2733 (1993).
13. K. Jackson, E. Kaxiras, and M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **48**, 17556 (1993).
14. А. Л. Ивановский, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, *Кoord. химия* **26**, 763 (2000).
15. A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11991 (2005).
16. O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27**, 227 (2002).
17. A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, *Intern. J. Modern Phys. B* **17**, 3865 (2003).
18. O. A. Shenderova and G. McGuire, In: *Handbook of Nanomaterials*, Ed. Y. Gogotsi, Boca Raton, FL: CRC Press, 2006, p. 201.
19. K. Choho, G. Van der Woude, G. Van Lier, and P. Geerlings, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **417**, 265 (1997).
20. M. D. Blyander, and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **47**, 10967 (1993).
21. J. Kim, G. Galli, J. W. Wilkins, and A. Canning, *J. Chem. Phys.* **108**, 2631 (1998).
22. А. Н. Еняшин, В. В. Ивановская, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский, *ФТТ* **46**, 1522 (2004).
23. G. Seifert, A. N. Enyashin, and Th. Heine, *Phys. Rev. B* **72**, 012102 (2005).
24. A. N. Enyashin, S. Gemming, Th. Heine et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3320 (2006).
25. D. Porezag, T. Frauenheim, T. Kohler et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
26. *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Ed. E. Prince, Kluwer Academic Publishers, 2004.