

Что такое *полиморфизм*?

Это способность *химического соединения* (то есть набора элементов, характеризующихся определенными связями и координацией атомов) встречаться в виде разных *веществ* (то есть гомогенных фаз, характеризующихся определенными свойствами и структурой). Например, S₈ (ромбическая и моноклинная модификации); С (алмаз и лонсдейлит); ZnS (сфалерит и вюртцит); CaCO₃ (кальцит и арагонит).

Чем полиморфизм простых веществ отличается от аллотропии?

Аллотропия – способность простого вещества данного элемента существовать в виде нескольких химических веществ; *полиморфизм* – существование нескольких простых веществ, образованных данным элементом, в виде одного и того же химического соединения. Например, моноклинная и ромбическая модификации серы полиморфны; моноклинная, ромбическая и пластическая сера – аллотропные модификации. Алмаз и лонсдейлит; графит и β -графит – попарно полиморфны, а все вместе + карбин + фуллерен – аллотропные модификации.

- 1) Алмаз и лонсдейлит (sp^3 -гибридизация атомов углерода, КЧ = 4 – тетраэдр); сингония – кубическая и гексагональная соответственно.
- 2) α - и β -графит (sp^2 -гибридизация атомов углерода, КЧ = 3 – треугольник); структура сформирована слоями, состоящих из правильных шестичленных колец. В α -графите слои чередуются через один; в β -графите – через два.
- 3) карбин – бесконечные цепи $P_c \infty m$.

Молекула фуллерена имеет форму усечённого икосаэдра и сформирована пяти- и шестичленными циклами атомов углерода. КЧ = 3; атомы углерода в вершинах искажённых тригональных пирамид.

Noncovalent solubilization of nanoheterogeneous astralene-based structures. The photochemical factor in optical limitation on carbon suspensions

M. A. Belyaeva, M. V. Gryaznova, V. V. Danilov, and O. V. Khapova

Scientific Research Institute of Laser Physics, St. Petersburg

G. M. Ermolaeva and T. A. Shakhverdov

All-Russia Scientific Center S. I. Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg

A. N. Ponomarev

ZAO Astrin-Kholding, St. Petersburg

(Submitted January 17, 2005)

Opticheskiĭ Zhurnal **72**, 24–28 (July 2005)

Original composites consisting of suspensions of astralenes with luminescent solubilizers in various solvents have been synthesized for the first time by the method of noncovalent solubilization. The spectroluminescence characteristics of such composites have been measured. A band corresponding to the S_{11} transition between van Hove singularities has been detected in the 1800-nm region in the absorption spectrum of a suspension of astralenes in a liquid crystal. The effect of optical limitation of laser radiation has been investigated in certain composites. A discussion is given of the role of noncovalent solubilization and of the formation of an ion-radical pair in the photodynamics of optical limitation in carbon nanoheterosystems. © 2005 *Optical Society of America*

Astralenes belong to the group of materials that have become known as fulleroids. The difference of fulleroids from conventional modifications of carbon is the megacyclic nature of their molecular structure, which is a collection of five- and six-member carbon cycles. Astralenes exist in the form of a dark gray powder, consisting of particles of toroidal-elbow shape (intergrown nanotubes) with dimensions of several tens of nanometers. It is well known that astralenes, like carbon nanotubes, can efficiently sensitize the generation of singlet oxygen. This makes them attractive for a number of applications.^{1,2} However, the fact that the spectral and photochemical properties of astralenes have not been adequately studied has limited the possibilities of using them.



Contents lists available at ScienceDirect

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamond



Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles

A.I. Shames^{a,*}, E.A. Katz^{b,c}, A.M. Panich^a, D. Mogilyansky^d, E. Mogilko^e, J. Grinblat^f, V.P. Belousov^g, I.M. Belousova^g, A.N. Ponomarev^h

^a Department of Physics, Ben-Gurion University of the Negev, Be'er-Sheva 84105, Israel

^b Department of Solar Energy and Environmental Physics, J. Blaustein Institutes for Desert Research, Ben-Gurion University of the Negev, Sede Boqer 84990, Israel

^c Ilse-Katz Center for Meso- and Nanoscale Science and Technology, Ben-Gurion University of the Negev, Be'er-Sheva 84105, Israel

^d Institutes for Applied Research, Ben-Gurion University of the Negev, Be'er-Sheva 84105, Israel

^e Department of Physics and Center for Superconductivity, Bar-Ilan University, Ramat Gan 52900, Israel

^f Department of Chemistry, Bar-Ilan University, Ramat Gan 52900, Israel

^g Institute for Laser Physics, SIC Vavilov SOI, St. Petersburg 199034, Russia

^h JSC Astrin-Holding, St. Petersburg 198095, Russia

ARTICLE INFO

Available online 12 November 2008

Keywords:

Carbon nanoparticles
Multi-shell polyhedra
Magnetic resonance

ABSTRACT

Using HRTEM, XRD and Raman spectroscopy we demonstrated a polyhedral multi-shell fullerene-like structure of astralen particles. The polyhedra consist of large defect-free flat graphitic faces connected by defective edge regions with presumably pentagon-like structure. The faces comprise a stacking of 20–50 planar graphene sheets with inter-sheet distance of ~0.340 nm. Average sizes of the particles and their flat faces are of ~40 nm and ~15 nm, respectively. EPR spectra of astralen powder reveal two components: a very broad signal with $\Delta H_{pp} > 1$ T and an asymmetric narrow one centered close to $g=2.0$. The latter consists of two overlapping Lorentzian lines. All spectral components are independent of the ambient pressure. The

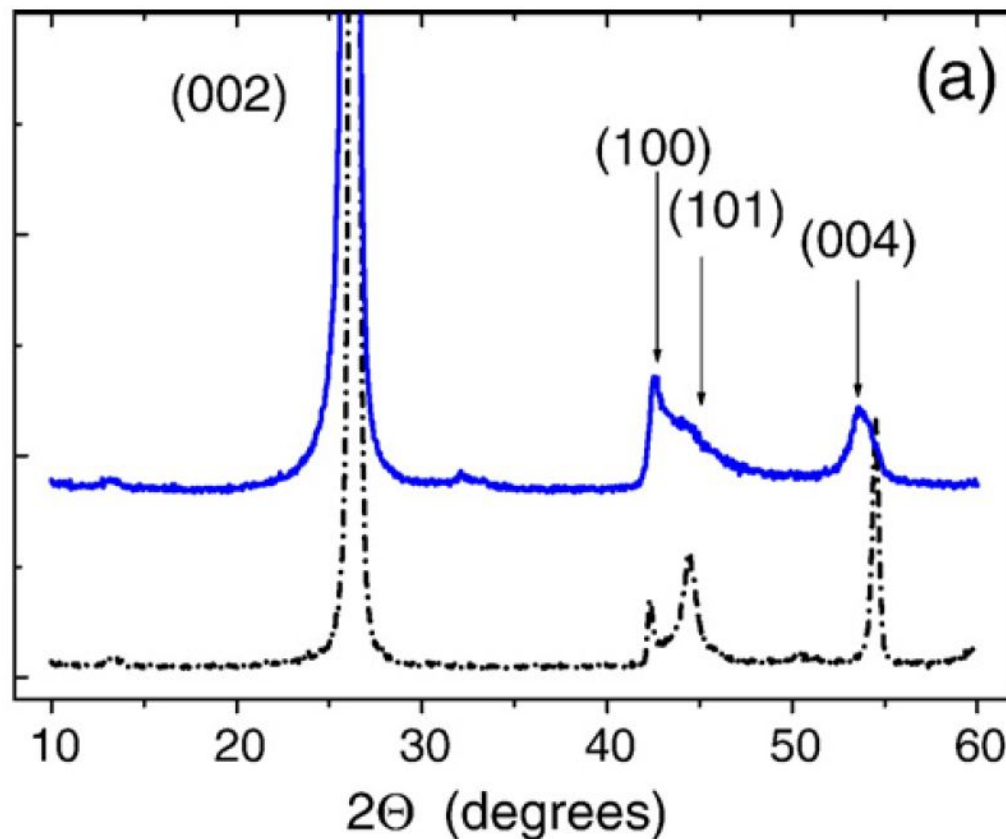


Fig. 2(a) shows the XRD patterns of the graphite reference and astralen powder samples. The former includes narrow peaks of (002), (100), (101) and (004) crystal planes of bulk graphite. The position of the (002) peak corresponds to the conventional graphite mean inter-layer spacing d_{002} of 0.335 nm. In astralen powder sample the position of the (002) peak is shifted to the low angle direction corresponding to the mean inter-layer spacing d_{002} of 0.340 nm between the graphitic shells in the polyhedral particles. This value is completely consistent with that obtained by the HRTEM observations.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, **19**, 5405

Covalent functionalization of polyhedral graphitic particles synthesized by arc discharge from graphite†

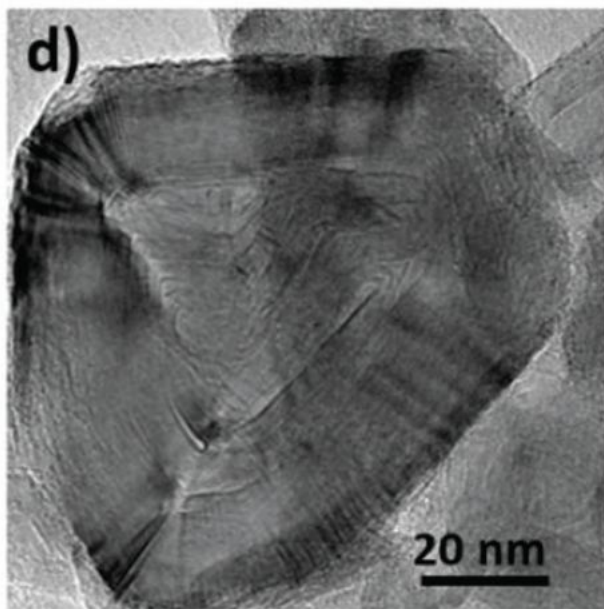
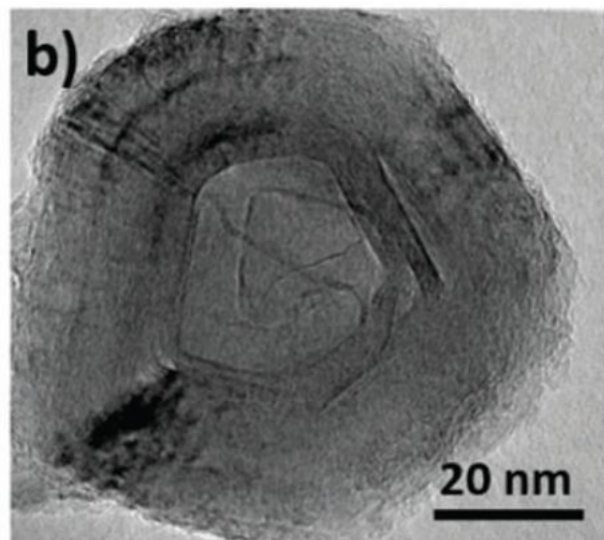
E. Voss,^a B. Vigolo,^{*a} G. Medjahdi,^a C. Hérold,^a J.-F. Marêché,^a J. Ghanbaja,^a
F. Le Normand^b and V. Mamane^{‡c}

Carbon materials including carbon nanoparticles, such as nanographite, graphene and graphenic materials, and carbon nanotubes are known to be highly hydrophobic. Oxidation treatments are widely used as the best methods to improve their affinity in a liquid medium or a polymer matrix so that they can be dispersed, handled and processed. Here, we have applied eight different oxidation treatments in order to graft oxygen-containing functional groups at the surface of polyhedral graphitic particles synthesized by arc discharge from graphite, also called astralenes. The used functionalization approaches include both standard chemical attack by strong oxidants and radical functionalization of the sp^2 network by direct C=C bond opening. Commonly efficient functionalization methods were unsuccessful to functionalize astralenes while radicals generated from arylhydrazine could lead to functionalization of the outer surface of astralenes. The occurrence of functionalization could be shown by TGA coupled with MS and XPS. The reported method represents the first example of functionalization of astralenes. The efficiency of the applied functionalization methods is discussed considering the chemical reactivity of different carbon nanomaterials including graphene and carbon nanotubes.

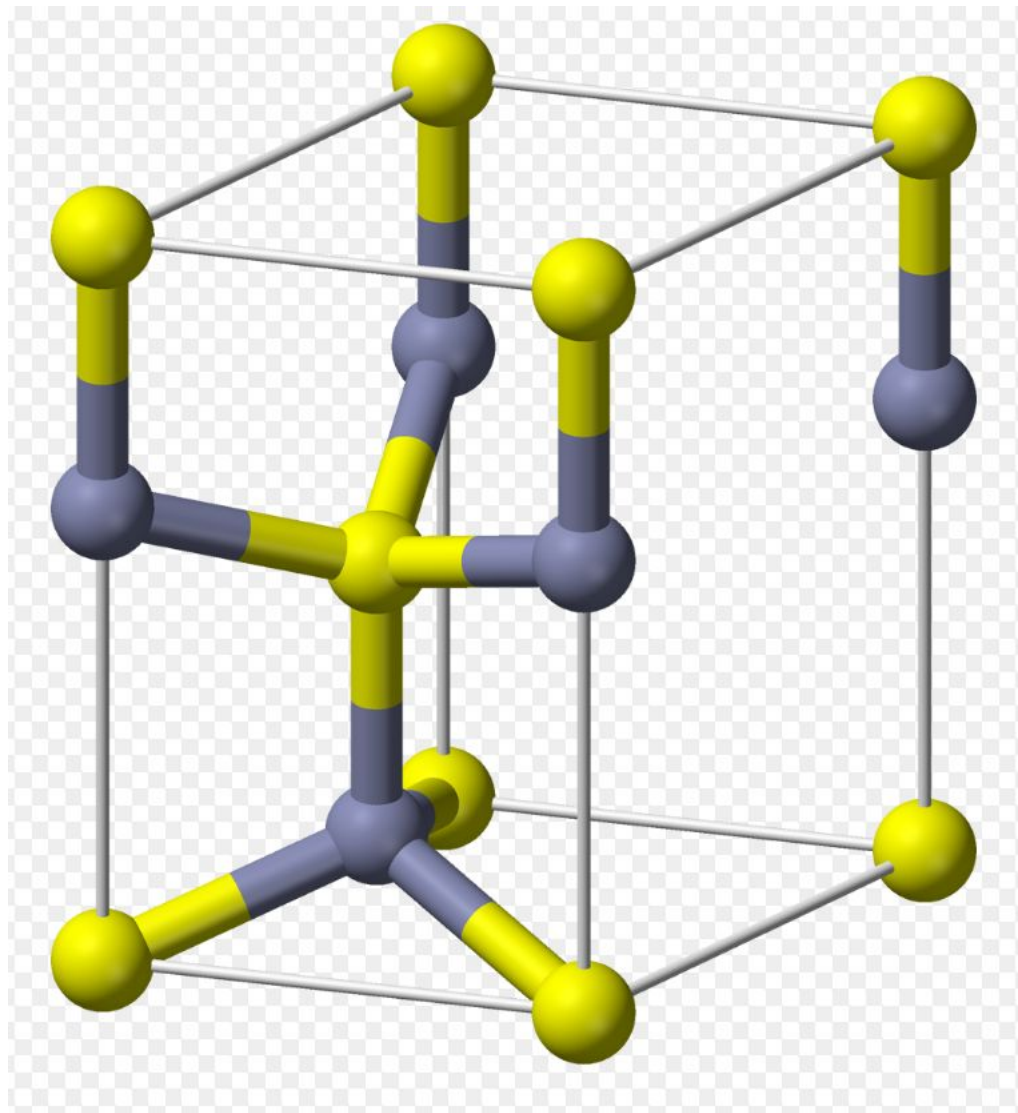
Received 15th December 2016,
Accepted 20th January 2017

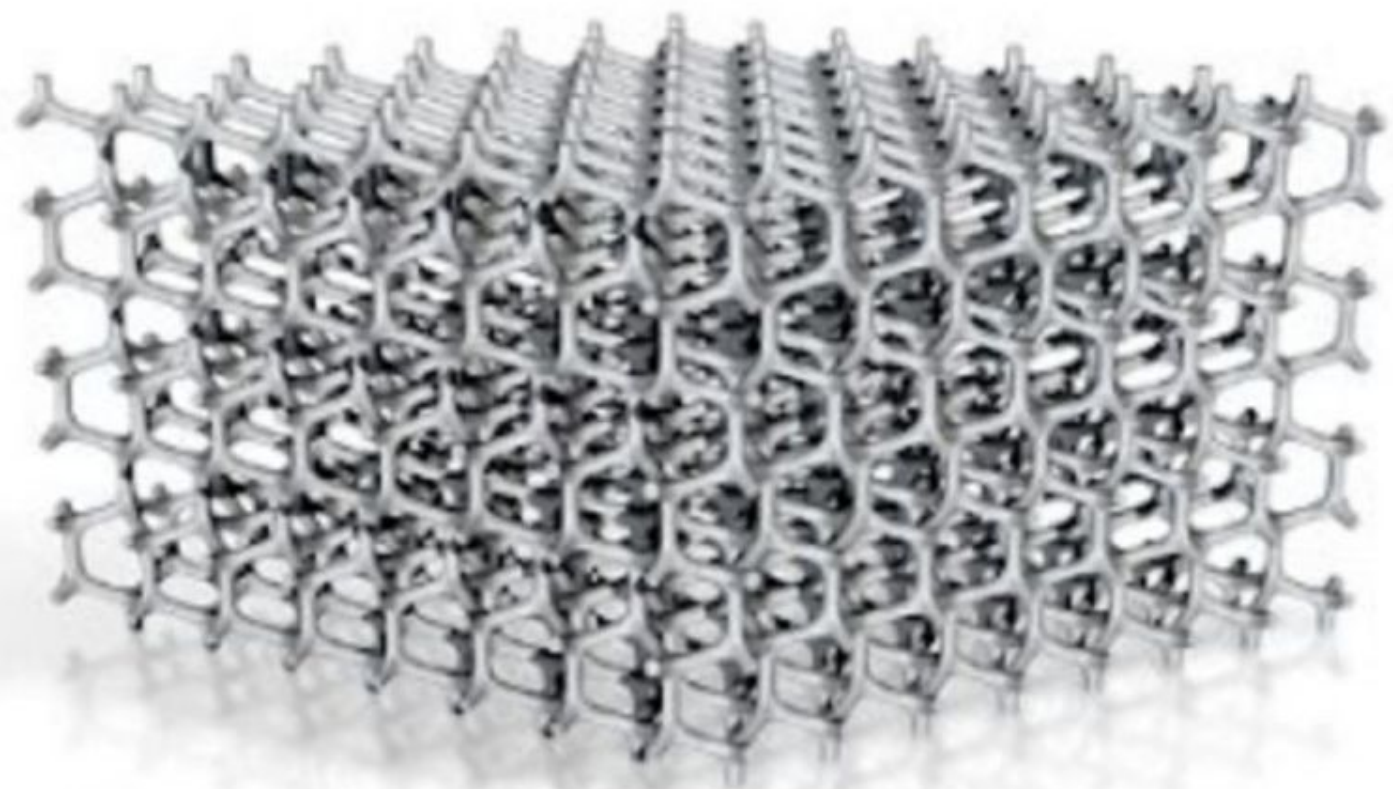
DOI: 10.1039/c6cp08568g

rsc.li/pccp









"hexagonal diamond"
(aka "Lonsdaleite")

ARTICLE

Received 5 Apr 2015 | Accepted 5 Feb 2016 | Published 14 Mar 2016

DOI: 10.1038/ncomms10970

OPEN

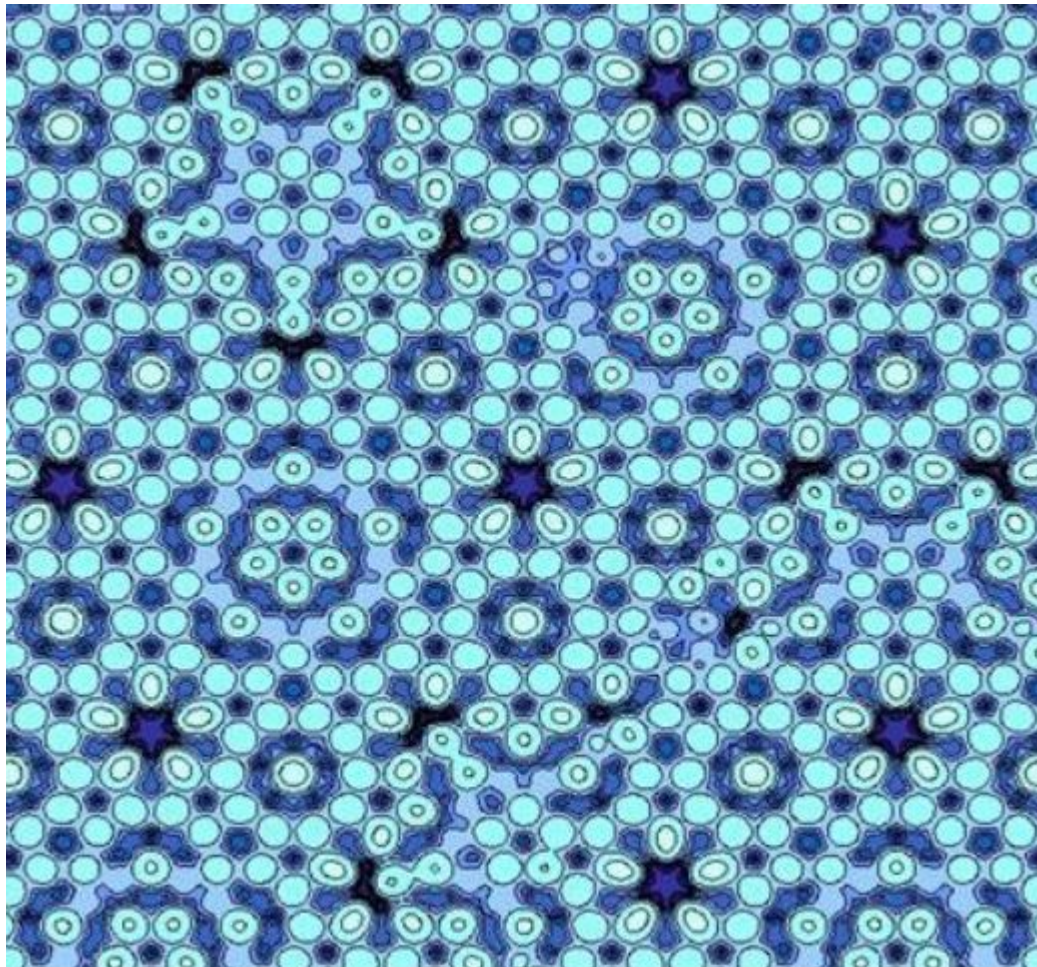
Nanosecond formation of diamond and lonsdaleite by shock compression of graphite

D. Kraus¹, A. Ravasio², M. Gauthier², D.O. Gericke³, J. Vorberger^{4,5}, S. Frydrych⁶, J. Helfrich⁶, L.B. Fletcher², G. Schaumann⁶, B. Nagler², B. Barbrel¹, B. Bachmann⁷, E.J. Gamboa², S. Göde², E. Granados², G. Gregori⁸, H.J. Lee², P. Neumayer⁹, W. Schumaker², T. Döppner⁷, R.W. Falcone¹, S.H. Glenzer² & M. Roth⁶

Химическое соединение – набор элементов, характеризующихся определёнными химическими связями и координацией атомов. *Химическое вещество* – гомогенная фаза постоянного состава, характеризующаяся определёнными структурой и свойствами.

Примеры: ZnS (сфалерит и вюртцит) – одно соединение, но разные химические вещества; C (алмаз и графит) – разные химические соединения и разные вещества; S (пластическая и ромбическая) – разные химические соединения и разные вещества; SiO₂ (кristобалит и тридимит) – одно соединение; кварц – другое химическое соединение.

Квазикристалл – тип конденсированной фазы, в которой расположение атомов упорядочено, но не периодически во всех трёх измерениях. Например, имеются некристаллографические оси симметрии (5, 7 и др.). Квазикристаллы встречаются у некоторых интерметаллидов; например, Al_6CuLi_3 .



Жидкие кристаллы – состояние вещества, в котором оно обладает свойствами жидкости (текучестью) и некоторыми свойствами твердых кристаллов (анизотропией).

Crystalline Solid



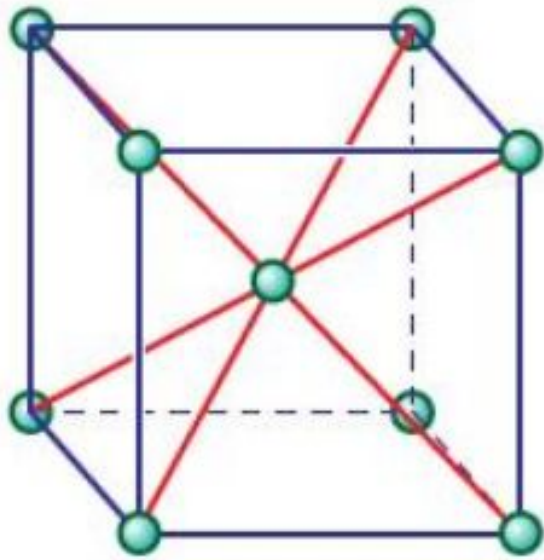
Liquid Crystal



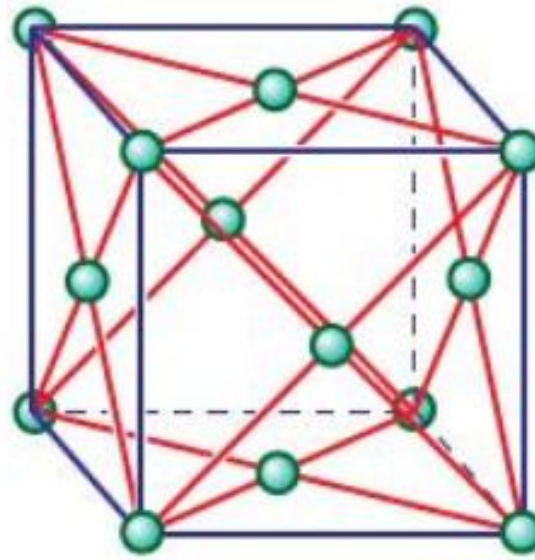
Isotropic Liquid



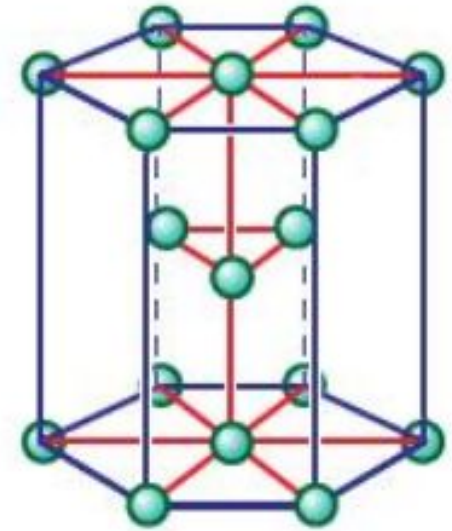
Common metallic crystal structures



body-centred cubic (bcc)



face-centred cubic (fcc)



hexagonal close-packed (hcp)

K, Ba, V, W. Атомы расположены в вершинах и центре кубической ячейки. КЧ = 8 (куб).

Cu, Au, Al, Ni, Pb. Атомы расположены в вершинах кубической ячейки и центрах всех граней. КЧ = 12 (кубооктаэдр).

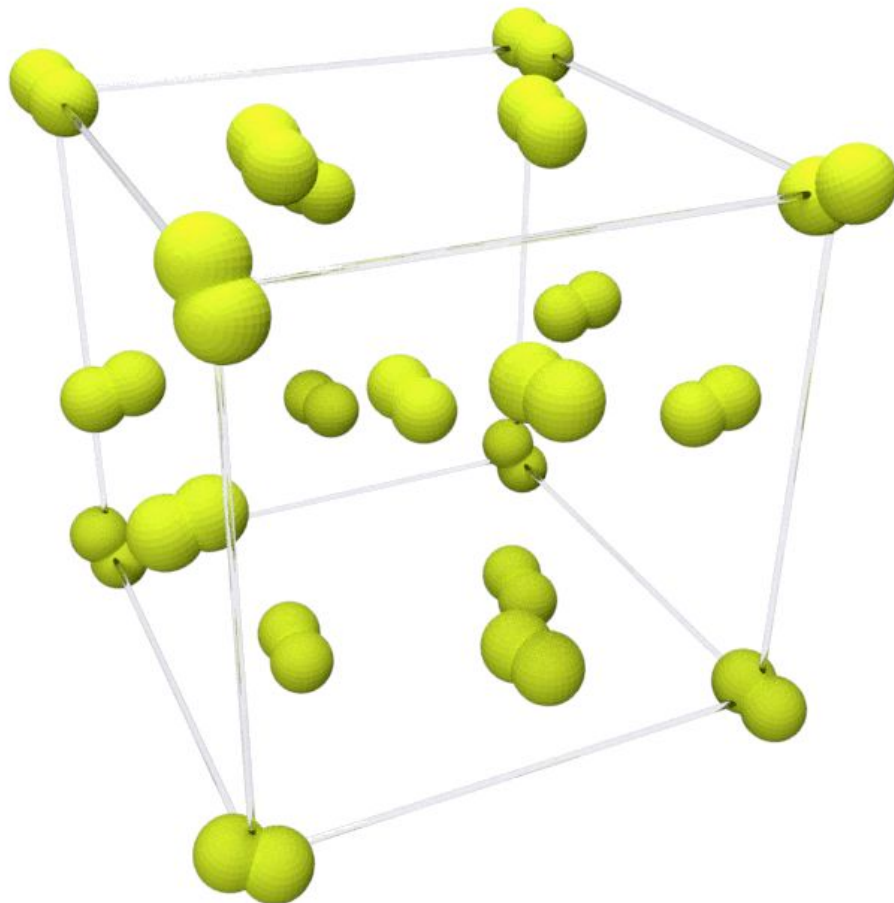
Mg, Be, β -Ce, Tl, Ti. Атомы расположены в вершинах гексагональной ячейки и центре одной из двух тригональных призм, на которые ячейку разбивает плоскость, проходящая через малую диагональ основания. КЧ = 12 (гексагональный аналог кубооктаэдра).

- 1) Zn, Cd – структура Mg, растянутая вдоль оси третьего порядка.
- 2) In – структура Cu, растянутая вдоль оси четвёртого порядка; Hg – структура Cu, сжатая вдоль оси третьего порядка.
- 3) La – четырёхслойная ПШУ; Sm – девятислойная ПШУ.
- 4) α -Po – простая кубическая кладка атомов Po.

В соответствии с правилом Юм-Розери число ковалентных связей в кристаллах инертных газов равно нулю. Поэтому все связи в этих кристаллах ван-дер-ваальсовы, то есть – ненаправленные. Таким образом, структуры отвердевших инертных газов и металлов схожи и могут быть описаны в терминах ПШУ. Кристаллический He – двухслойная ПШУ, аналог Mg; остальные инертные газы – трёхслойная ПШУ, структура Cu.

Какое видоизменение кристаллической структуры наблюдается в ряду Cl_2 , Br_2 , I_2 ?

В соответствии с правилом Юма-Розери число ковалентных связей в кристаллах галогенов равно 1, то есть в структуре имеются двухатомные молекулы. Тем не менее, в указанном ряду степень гетеродесмичности структуры понижается вследствие ослабления внутримолекулярных связей и укрепления межмолекулярных связей из-за роста размеров атомов и электронных оболочек.



ТИПИЧНЫЕ ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

1. NaCl – атомы натрия в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы хлора в центре ячейки и серединах всех ребер. КЧ = 6 (октаэдр).
2. CsCl – атомы хлора в вершинах кубической ячейки, атом цезия в центре. КЧ = 8 (куб).
3. CaF_2 (флюорит) – атомы кальция в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы фтора в центрах всех восьми октантов. КЧ (Ca) = 8 (куб); КЧ (F) = 4 (тетраэдр).
4. Li_2O (антифлюорит) – атомы кислорода в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы лития в центрах всех восьми октантов. КЧ (Li) = 4 (тетраэдр); КЧ (O) = 8 (куб).

примеры кристаллических веществ, относящихся к гомомолекулярным и гетеромолекулярным.

Гомомолекулярные (состоят из химически идентичных молекул): нафталин, фенол, толан.

Гетеромолекулярные (состоят из химически различных молекул): $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, клатраты (соединения, в структурах которых одни молекулы образуют каркас, а другие – занимают его пустоты).

