

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(государственный университет)»

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»
Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики

Кафедра физики и химии наноструктур


**Исследование атомной структуры и механических свойств
новых наноструктур на основе sp^3 -гибридизованного углерода,
обладающих повышенной плотностью**

Выпускная квалификационная работа
(бакалаврская работа)

Направление подготовки: 03.03.01 Прикладные математика и физика


Выполнил:

студент 442 группы



Хабибрахманов Алмаз Ильдарович

Научный руководитель:
д.ф.-м.н.



Сорокин Павел Борисович

Москва, Троицк, 2018

Аннотация

С. 52, рис. 25, табл. 7, библи. 33

Проведено численное моделирование углеродных наноструктур двух видов: нанокластеров алмаза со сжатым ядром и полимеризованных онионов. Для нанокластеров с помощью метода классической молекулярной механики были исследованы их механические свойства. Было показано, что при определенных значениях размера кластера, размера и степени сжатия ядра объемный модуль исследованных нанокластеров превосходит объемный модуль нанокластеров алмаза. При помощи первопринципных квантово-химических расчетов была смоделирована и теоретически исследована атомная структура кристаллического полимера, состоящего из онионов. Было показано, что полученная структура является стабильной и демонстрирует плотность, превышающую плотность всех аналогов среди углеродных полимеров. Также было показано, что при определенном давлении плотность полимера может превысить плотность кристалла алмаза.

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор	6
1.1 Краткое описание проблематики сверх- и ультратвёрдого углерода.....	6
1.2 Механические свойства ультратвердого фуллерита	9
1.3 Описание работы, предсказывающей существование кластеров алмаза со сжатым ядром.....	13
1.4 Описание расширенной фазовой диаграммы углерода.....	14
Глава 2 Методы исследования.....	18
2.1 Моделирование с использованием эмпирических потенциалов	18
2.1.1 Многочастичный потенциал Бреннера	19
2.2 Теория функционала электронной плотности (DFT)	23
Глава 3 Исследование механической жесткости нанокластеров алмаза.....	27
3.1 Объекты исследования.....	27
3.1.1 Нанокластеры алмаза со сжатым ядром из алмаза	28
3.1.2 Нанокластеры алмаза со сжатым ядром из фуллерита.....	28
3.2 Уравнение состояния Берча-Мурнагана	29
3.3 Проведение расчетов и определение объемного модуля упругости	30
3.3.1 Результаты и их обсуждение	32
3.3.2 Результаты для нанокластеров алмаза со сжатым ядром из фуллерита.....	36
Глава 4 Исследование атомной структуры и механических свойств полимеризованных онионов	38
4.1 Построение элементарной ячейки структуры	38
4.2 Исследование зависимости плотности полимера от внешнего давления.	
Сравнение с кристаллическим алмазом.	45
Заключение	47
Благодарности	48
Список литературы	49
Приложения	51

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение является частью современной науки, направленной на исследование и получение новых материалов. Изучение материалов на основе углерода является одной из самых бурно развивающихся областей современного материаловедения. Структуры на основе углерода, ставшего основой для жизни на Земле, нашли применение во многих областях науки: от синтеза новых материалов до разработки лекарств [1].

Одним из наиболее часто используемых в науке и технике материалов на основе углерода является алмаз. В силу своих уникальных механических характеристик он находит особенно широкое применение в области изготовления режущих и износостойких инструментов. Тем не менее, за последние годы в науке был совершен большой прогресс в создании и изучении новых углеродных материалов, в том числе в области синтеза и моделирования структур, способных превзойти алмаз по таким механическим характеристикам, как величина объемного модуля упругости и твёрдость.

Ряд экспериментальных работ [2–8] по синтезу и исследованию механических свойств ультратвердого фуллерита дал богатую почву для дальнейшего развития исследований в области сверх- и ультратвердых материалов. В данных и в последующих работах [9,10] были развиты идеи о связи механической жесткости и ультратвердости структур с наличием в них сжатых, уплотненных областей. Таким образом, поиск новых материалов, способных проявлять сверхтвёрдость и сверхпрочность, демонстрировать высокие значения объемного и сдвигового модулей упругости, является объектом активных научных исследований и по сей день.

Целями данной работы являются:

- Исследовать механические свойства нанокластеров алмаза со сжатым ядром и выяснить, при каких размерах нанокластера и степенях сжатия ядра объемный модуль этой структуры может превосходить объемный модуль нанокластера алмаза без сжатого ядра;

- Предложить модель кристаллической структуры-полимера на основе двуслойных онионов с плотностью, превосходящей плотность аналогичных структур на основе фуллеренов.

Моделирование структуры нанокластеров алмаза со сжатым ядром и расчет их механических свойств выполнены с помощью пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). В качестве метода исследования был использован многочастичный потенциал Бреннера, позволяющий проводить исследования для структур с большим числом атомов (10^4 - 10^6).

Построение структуры полимеризованных онионов, ее оптимизация и исследование поведения под давлением выполнены с помощью пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), в котором реализован метод теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента (DFT-GGA). Вспомогательные расчеты и обработка данных были реализованы при помощи пакета прикладных программ Matlab 2014b.

Работа выполнена в лаборатории моделирования новых материалов отдела структурных исследований Технологического института новых и сверхтвёрдых углеродных материалов (Москва) с использованием оборудования ЦКП в ФГБНУ ТИСНУМ.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Краткое описание проблематики сверх- и ультратвёрдого углерода

Сверхтвёрдые материалы всегда привлекают к себе большое внимание в науке и технике. Об этом свидетельствует множество теоретических и экспериментальных исследований, направленных на поиск новых материалов, обладающих высокими значениями объёмного модуля, твердости и упругих констант. Поскольку кристалл алмаза, как известно, является самым твердым кристаллическим материалом, исследования алмаза и других углеродных структур на его основе играют в этой области науки особенно важную роль.

Алмаз проявляет такие исключительные механические свойства благодаря своей уникальной структуре (Рис. 1.1). Каждый атом углерода в ней находится в вершине правильного тетраэдра, что придает жесткость атомной геометрии структуры. Именно прочные sp^3 -гибридизованные связи правильной геометрии делают алмаз самым твердым кристаллическим материалом, хотя плотность упаковки ячейки алмаза в модели твердых шаров невысока и равна всего 0,35. Вместе с этим, алмаз является наиболее плотной фазой углерода при нормальных условиях. Его плотность $\rho = 3,47\text{-}3,55 \text{ г/см}^3$.

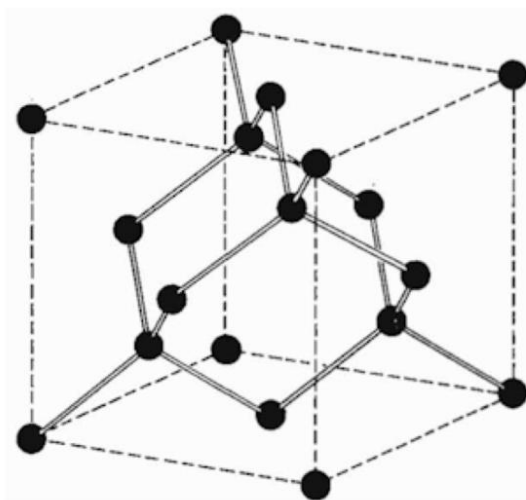


Рис. 1.1. Кристаллическая структура алмаза.

Еще с начала 90-х годов активно ведутся поиски материалов, превосходящих алмаз по своим механическим характеристикам. Существует ряд экспериментальных работ [2–8], демонстрирующих возможность существования материалов более твердых, чем алмаз. В них в качестве основы для создания новых ультратвердых материалов выступает фуллерен C_{60} . Этот выбор обусловлен несколькими соображениями. Во-первых, sp^2 -гибридизованные связи в C_{60} , как и внутрислойные связи в графите, являются более прочными, чем sp^3 -гибридизованные связи в алмазе. Для сравнения, их длины составляют 1,42 и 1,545 Å, а энергии связей – 7,4 эВ/атом и 7,2 эВ/атом соответственно. Во-вторых, для фуллеренов существует принципиальная возможность соединиться между собой в кристаллическую структуру, связи между фуллеренами в которой будут более прочными, чем между слоями в графите.

Таким образом, один из подходов для создания ультратвердых структур – это соединение молекул фуллеренов через ковалентные связи. При таком соединении образуется трехмерный полимер из фуллеренов, который принято называть полимеризованным фуллеритом. Развивая эту идею, можно создавать аналогичные структуры не только на основе C_{60} , но и других фуллеренов, а также луковичных структур – онионов, состоящих из нескольких слоев вложенных друг в друга фуллеренов разного размера. Однако в случае онионов для достижения высокой жесткости структуры необходимо образование связывания слоев между собой. В противном случае поведение такой слоистой структуры при механическом воздействии будет аналогично поведению графита, что не приведет к высокой механической жесткости.

К настоящему времени уже предложено множество структур описанного выше типа. Одна из самых известных – структура, предложенная М. О'Киффи (М. О'Keefe) в работе [11] в 1991 году. Она представляет собой правильную ОЦК ячейку, составленную из соединенных между собой фуллеренов C_{60} (Рис. 1.2). Параметр ячейки равен $a_0 = 9,7$ Å. Данная

структура примечательна тем, что в ней все атомы углерода sp^3 -гибридизованы. Кроме того, она обладает наибольшей плотностью (см. Табл. 1.1) и наибольшим значением объемного модуля упругости ($B_0 = 369,7$ ГПа [12]) среди аналогичных полимеризованных структур на основе фуллеренов.

Табл. 1.1. Плотности предложенных в литературе полимеризованных фуллеритов.

Структура	$v_{ат}, \text{\AA}^3/\text{атом}$	$\rho, \text{г/см}^3$
алмаз [13]	5,77	3,47
(32-28) [13]	8,52	2,35
(24-36) [14]	7,88	2,54
(52-8) [15]	7,99	2,51
(56-4) [15]	7,86	2,55
(60-0) [11]	7,67	2,61

В Табл. 1.1 приведены плотности различных предложенных в литературе структур полимеризованных фуллеритов. В таблице приняты следующие обозначения для структур: первое число в скобках соответствует числу sp^3 -гибридизованных атомов в структуре, второе – числу sp^2 -гибридизованных атомов в структуре. Например, полимеру О'Кееffe в такой системе соответствует обозначение (60-0).

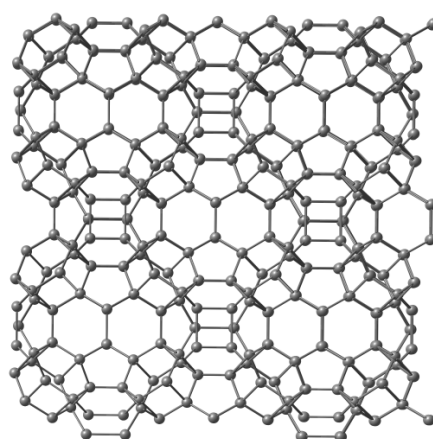


Рис. 1.2. Структура полимера О'Кееffe C_{60} . Проекция на плоскость (010).

На практике подобные полимеризованные фуллериты могут получаться при воздействии на углерод высокого давления и температуры, что и было изучено в работах [2–8]. Во многих из них нашло свое

подтверждение предположение о том, что полимеризованные фуллериты могут проявлять ультратвердые свойства.

1.2 Механические свойства ультратвердого фуллерита

В работе [8] описаны механические свойства сверх- и ультратвердых фаз углерода на основе полимеризованного фуллерита C_{60} . Образцы, исследованные в работе [8], были синтезированы при давлениях 9,5 и 13 ГПа в диапазоне температур от 600 до 1800 К из чистого фуллерита C_{60} .

Для синтезированных образцов были произведены измерения твердости методами склерометрии и Виккерса. В одном из экспериментов алмазная поверхность (111) подвергалась воздействию наконечника из синтезированного ультратвердого фуллерита. В результате на поверхности (111) алмаза была оставлена царапина (Рис. 1.3). Это свидетельствует о том, что твердость полученного ультратвердого фуллерита достаточна для создания в точке контакта с алмазом такого давления, которое приводит к пластической деформации последнего при комнатной температуре. Следовательно, твердость ультратвердого фуллерита превосходит твердость алмаза. Помимо этого, данный результат позволяет корректно провести эксперимент по определению истинной твердости алмаза, что ранее было невозможно сделать из-за отсутствия материалов более твердых, чем сам исследуемый алмаз.

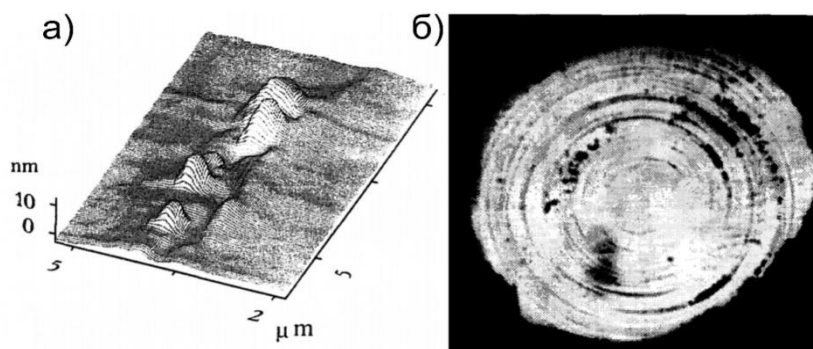


Рис. 1.3. а) Изображение царапины на поверхности (111) алмаза [8]; б) Царапины на поверхности (100) алмазной наковальни, деформированная ультратвердым фуллеритом при давлении 30 ГПа [6].

Названные эксперименты были проведены и описаны в той же работе [8]. По их результатам было определено, что твердость алмаза составляет 137 ± 6 и 167 ± 5 для поверхностей алмаза (100) и (111) соответственно. Для сравнения, твердость алмаза при использовании в качестве индентора алмаза составила 231 ± 6 ГПа для поверхности (111).

Затем были проведены эксперименты по измерению твердости самого ультратвердого фуллерита с использованием индентора, изготовленного из такого же материала. В результате для образцов, синтезированных при давлении 13 ГПа и температурах 1473 и 1773 К, была получена твердость 290 ± 30 и 310 ± 40 ГПа соответственно. При этом качественно последствия воздействия фуллеритового индентора на образец фуллерита такие же, как при воздействии алмазного индентора на алмазный образец: в образце остаются многочисленные трещины. Следовательно, по аналогии с алмазом (твердость в 231 ГПа при измерении с алмазным индентором и 167 ГПа – истинная твердость) стоит отметить, что истинное значение твердости для ультратвердого фуллерита может быть меньше, чем измеренное данным методом.

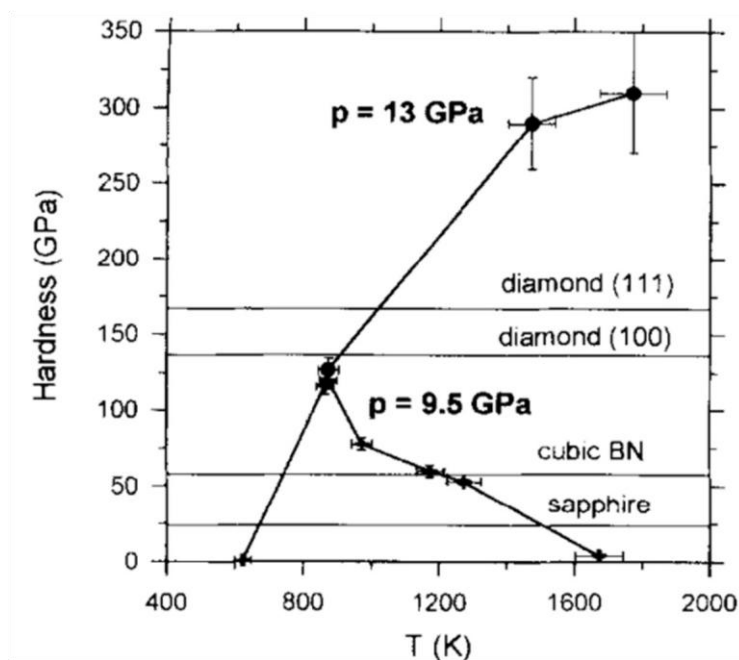


Рис. 1.4. Зависимость твердости от температуры синтеза для образцов, синтезированных при давлениях 9,5 и 13 ГПа [8].

Результаты измерений твердости для всех исследованных в работе образцов приведены на Рис. 1.4, на котором построены значения твердости в зависимости от температуры синтеза образцов. Давления синтеза образцов составляли 9,5 и 13 ГПа.

В работах [4,6] была подробно описана атомная структура различных углеродных фаз, из которых состоят образцы ультратвердого фуллерита. Каждая из предложенных фаз была тщательно изучена методами рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). По полученным экспериментальным данным была построена зависимость плотности фуллерита от температуры синтеза (Рис. 1.5).

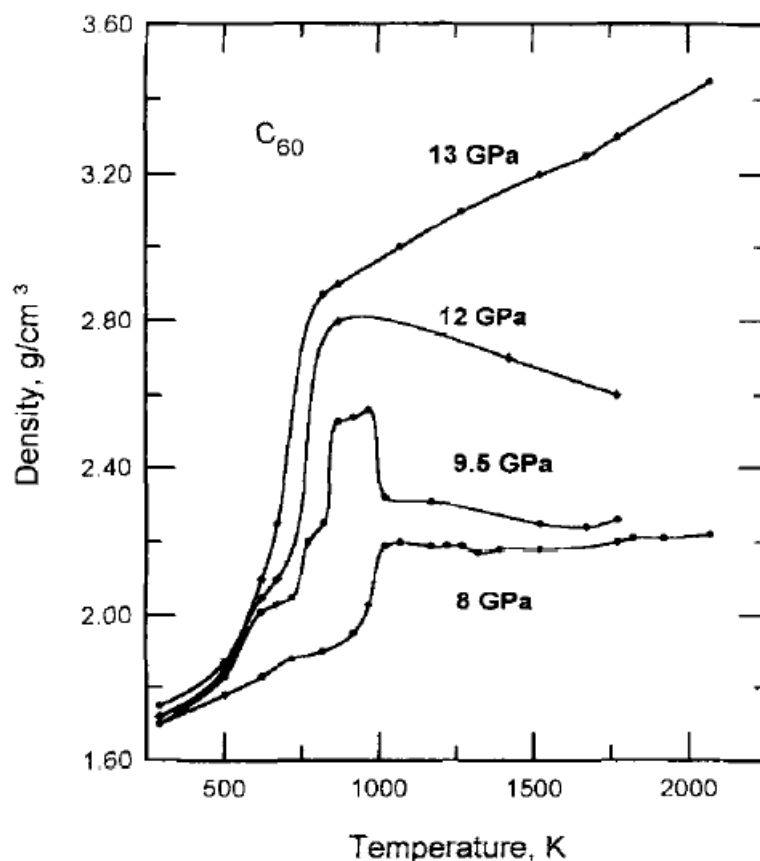


Рис. 1.5. Зависимость плотности полученных образцов от температуры синтеза для различных давлений синтеза [6].

Сопоставляя данную зависимость с Рис. 1.4, можно сделать вывод о том, что повышение твердости синтезируемого фуллерита при повышении температуры синтеза коррелирует увеличением его плотности. В свою

очередь, повышение плотности материала вызвано сжатием структуры под воздействием внешнего давления. Этот факт подтверждается результатами структурных исследований методами РСА и ПЭМ, которые свидетельствуют об уменьшении параметров ячейки для некоторых из фаз, составляющих полученный ультратвердый фуллерит, при увеличении давления и температуры синтеза.

Имеются и теоретические работы, посвященные исследованиям в этой области. В статьях [9,10] была исследована природа выдающейся механической жесткости структур на основе полимеризованных фуллеренов. Для этого была предложена модель нанокомпозита, состоящего из сжатого зерна полимеризованного фуллерита, окруженного алмазной матрицей. Было показано, что предложенная структура имеет значение объемного модуля упругости намного большее, чем у алмаза. Таким образом, за счёт наличия сжатых областей удалось получить объемный модуль упругости, превышающий величину для алмаза. Рис. 1.6 демонстрирует связь между сжатием связей и повышением величины объемного модуля упругости особенно наглядно.

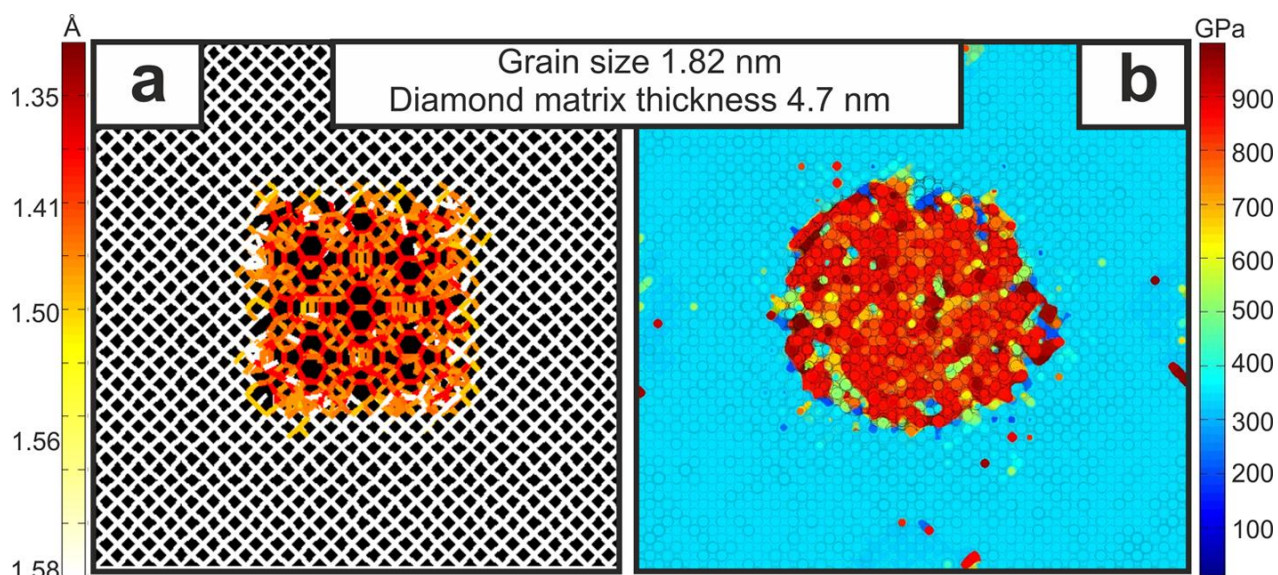


Рис. 1.6. а) Распределение по длинам связей от 1,35 Å (красный цвет) до 1,58 Å (белый цвет). б) Карта локального объемного модуля (на атом) для одного из нанокомпозитов [9].

Таким образом, можно сделать вывод, что наличие сжатых областей в ультратвердом фуллерите (иногда этот материал еще называют «тиснумитом») является одним из ключевых факторов, определяющих ультратвердые свойства данного материала.

1.3 Описание работы, предсказывающей существование кластеров алмаза со сжатым ядром

В другой работе [16] теоретически исследовались столкновения нанокластеров алмаза (НКА) на высокой скорости. Для этой цели авторами были смоделированы НКА, содержащие напряженную область - ядро из сжатого алмаза.

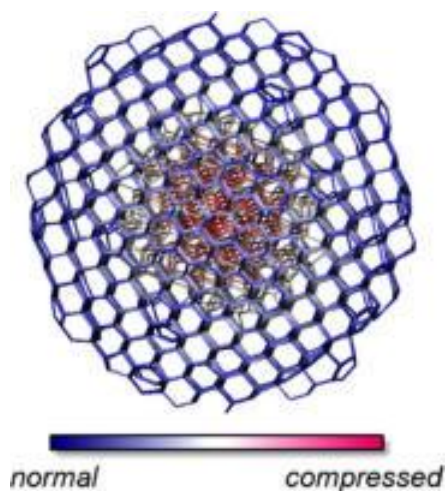


Рис. 1.7. Структура НКА диаметром 30 Å со сжатым ядром. Ядро и оболочка НКА состоят из упорядоченной алмазной решетки, но их ориентация не совпадает, существует граница раздела. Цвет связи отображает степень ее сжатия по сравнению с нормальной связью С-С в алмазе [16].

Для моделирования НКА со сжатым ядром в обычных НКА вырезалась сферическая полость диаметра d_c . В эту полость вставлялось сферическое ядро, предварительно сжатое от размера $d_c + \Delta$ до d_c и случайным образом сориентированное относительно внешней оболочки. Далее граница ядра и оболочки нанокластера была исследована на наличие перекрывающихся атомов. Авторами работы был предложен следующий критерий: если на границе раздела ядра и оболочки расстояние между атомами оказывалось

меньше $0,8 \cdot l$, где $l = 1,545 \text{ \AA}$ – длина связи в алмазе, то атом, принадлежащий ядру, удалялся.

Было показано, что структура описанных нанокластеров является стабильной. Более того, было установлено, что при столкновениях НКА со сжатым ядром друг с другом выделяется значительная энергия, изначально запасенная в энергии упругой деформации связей в сжатом ядре.

Табл. 1.2. Параметры и энергии НКА со сжатым ядром, исследованных в [16].

Диаметр, \AA	Дополнительные атомы в ядре*	Энергия образования, эВ/атом	Степень линейного сжатия ядра, %	Энергия деформации связей, эВ
28	0	0,429	0,3	10
	36	0,614	3,4	70
	62	0,611	3,0	84
	80	0,638	3,5	100
30	0	0,406	0,3	12
	8	0,562	1,3	67
	28	0,563	1,9	78
	86	0,585	3,5	119
	100	0,607	4,0	135

* - вследствие предварительного сжатия, вставленное в нанокластер алмаза ядро содержит больше атомов, чем вырезанное до этого из нанокластера ядро (несжатое).

Таким образом, в совокупности с упомянутыми выше работами [9,10] по изучению структур с напряженными областями работа [16] дает предпосылки для изучения механических свойств описанных нанокластеров.

1.4 Описание расширенной фазовой диаграммы углерода

В работе [17] была исследована фазовая диаграмма углерода и стабильность алмаза при высоких давлениях и температуре. Для изучения поведения спектра КРС при изменении давления образцы из графита помещались в сдвиговую алмазную камеру высокого давления, где подвергались воздействию сдвиговых напряжений. Было установлено, что при повышении давления от 30 до 115 ГПа в спектре КРС постепенно уширяется так называемая G-линия углерода, формируемая sp^2 -

гибридизованными связями, а при достижении 115 ГПа G-линия исчезает из спектра.

Помимо этого, методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были исследованы фазовые превращения углерода при комнатной температуре в диапазоне давлений 25-115 ГПа (Рис. 1.8). Оказалось, что при давлениях 25-55 ГПа и свыше 115 ГПа графит переходит в алмаз, что согласуется с известной фазовой диаграммой углерода. Однако в диапазоне 57-115 ГПа образовывался не алмаз, а ионы с sp^3 -связями между слоями. Таким образом, область давлений от 55 до 115 ГПа может являться областью неустойчивости алмаза.

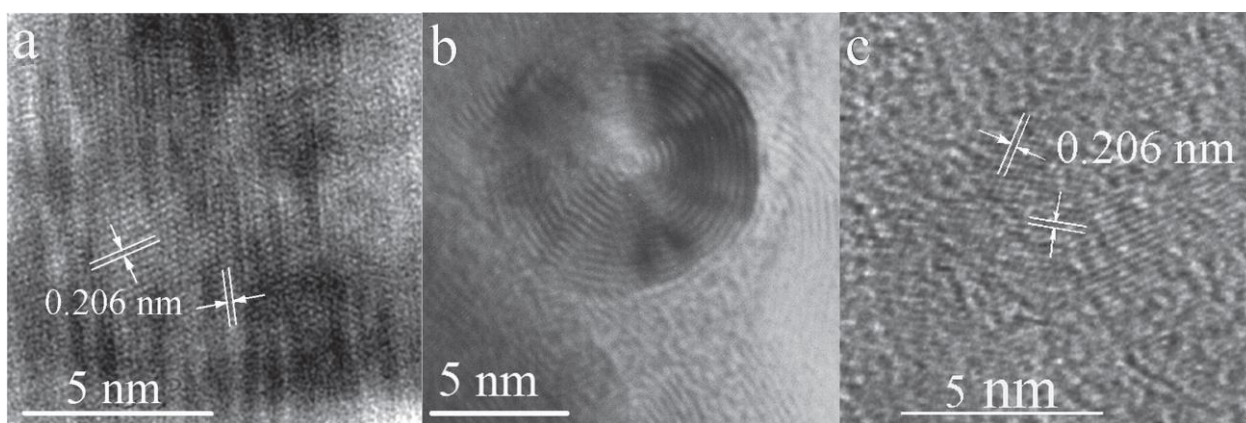


Рис. 1.8. а) фрагмент алмаза, сформировавшегося из графита в сдвиговой алмазной камере при давлении 25 ГПа (55 ГПа после сдвига). Расстояния между атомными плоскостями соответствуют расстояниям между плоскостями {111} в алмазе; б) ион, полученный из графита при давлении 57 ГПа (70 ГПа после сдвига); в) фрагмент алмаза, сформировавшегося из графита в сдвиговой алмазной камере при давлении 115 ГПа (120 ГПа после сдвига) [17].

Для экспериментального исследования устойчивости алмаза под давлением был взят алмазный порошок со средним размером зерна 25 нм, который был помещен в NaCl, широко используемый в качестве среды-проводника давления в сдвиговой камере. При давлении 52 ГПа для порошка была получена алмазная линия в спектре КРС, положение которой соответствовало известным литературным данным. При увеличении давления до 57 ГПа алмазная линия исчезла из спектра. Причиной

исчезновения алмазной линии являются трансформации в исследуемом алмазе под воздействием лазерного излучения, используемого при получении спектров КРС. Для более детального исследования наблюдаемого эффекта воздействию лазера были подвергнуты 4 аналогичных образца алмазного порошка при давлениях 57, 60, 70 и 120 ГПа соответственно. При этом температура внутри 25 нм алмазов могла достигать 2000-3000 К. В результате алмазы, облученные при давлении 120 ГПа, не претерпели никаких заметных изменений в фазовом составе, при этом алмазы, облученные при давлениях 57, 60 и 70 ГПа, трансформировались в онионы.

Полученные в данной работе новые экспериментальные данные позволяют построить новую фазовую диаграмму углерода (Рис. 1.9).

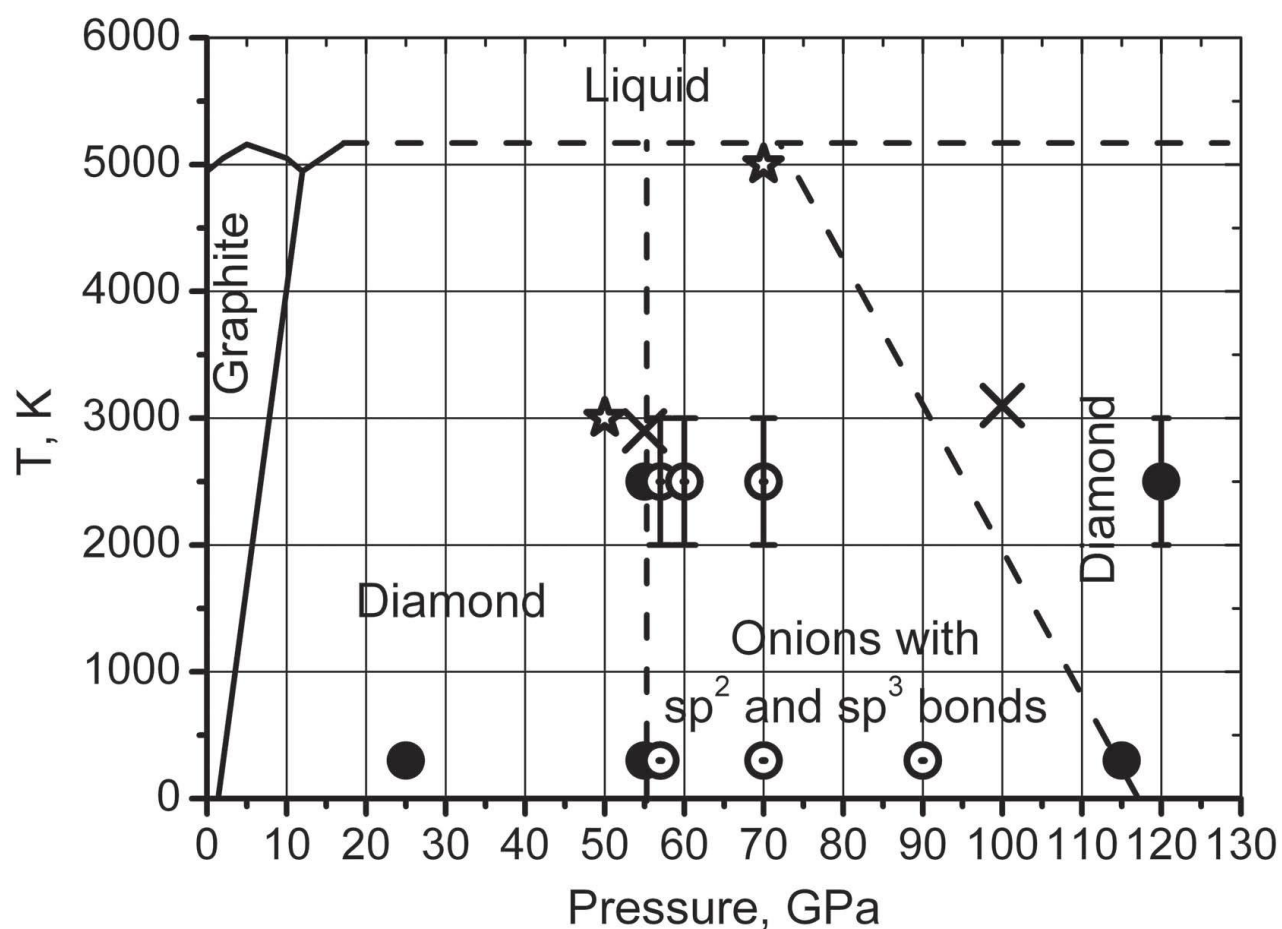


Рис. 1.9. Новая фазовая диаграмма углерода. Кружками отмечены результаты, полученные в самой работе [17] (закрашенными кружками отмечен алмаз, незакрашенными – онионы); кресты отображают результаты работы [18], звездочки – результаты работы [19].

Таким образом, в работе [17] экспериментально показано, что на фазовой диаграмме углерода существует область давлений от 55 до 115 ГПа, в которой алмаз является нестабильной фазой, и, следовательно, образование алмаза в этом диапазоне давлений невозможно. Когда давление становится выше 115 ГПа, алмаз снова является устойчивой фазой при комнатной температуре.

Предложенная новая фазовая диаграмма углерода дает предпосылки для исследования структур на основе онионов и полимеризованных фуллеренов и их поведения под высоким давлением.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Моделирование с использованием эмпирических потенциалов

На сегодняшний день, несмотря на появление быстрых алгоритмов счета, время вычислений в которых пропорционально количеству атомов в системе, большие системы, состоящие из 10^4 - 10^6 атомов, все еще нельзя смоделировать с помощью уравнения Шредингера или его аналогов (уравнения Хартри - Фока, Кона - Шэма) для волновых функций электрона. Данные ограничения связаны с тем, что решение таких уравнений требует выполнения колоссального числа вычислений для диагонализации операторов в матричном представлении. По этой причине моделирование из первых принципов (*ab initio*) практически нереально осуществить для систем вышеперечисленных размеров. В то же время для нужд современных нанотехнологий возникает необходимость моделировать системы, насчитывающие свыше десятков тысяч атомов, пусть даже при этом будет получен минимум информации о системе (к примеру, часто бывает достаточно только значения ее полной энергии).

Таким образом, для расчета таких огромных систем приходится применять более простые методы, не требующие вычислений волновых функций и электронных плотностей. В таких случаях на выручку исследователям приходят методы, основанные на эмпирическом описании взаимодействия атомов или ионов между собой на языке потенциалов.

Полную энергию системы, состоящей из N атомов, в рамках метода эмпирических потенциалов можно представить в виде разложения:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (2.1)$$

где U_1 - одночастичный потенциал, описывающий взаимодействие с граничными условиями системы или внешними полями, U_2 - двухчастичный, или парный потенциал взаимодействия двух атомов без учета остальных

атомов, U_3 - трехчастичный потенциал взаимодействия атомов i и j с учетом влияния на них атома с номером k .

Выражение (2.1) можно переписать в виде

$$U = U_0 + U_{pair} + U_{mb}, \quad (2.2)$$

где $U_0 = \sum_i U_1(\vec{r}_i)$, $U_{pair} = \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ - парный потенциал,

$U_{mb} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$ - многочастичный потенциал.

Любой парный или многочастичный потенциал можно представить в виде:

$$U = U_{att} + U_{rep}, \quad (2.3)$$

где U_{att} - притягивающий член (обычно положительный), U_{rep} - отталкивающий член (обычно отрицательный). Физически отталкивающий член можно связать с эффективным отталкиванием, возникающим при перекрытии электронных оболочек атомов из-за фундаментального принципа Паули для электронов, а также с увеличением электростатического отталкивания оболочек при их сильном сближении.

2.1.1 Многочастичный потенциал Бреннера

Общая форма этого потенциала была предложена Абелем (Abel), после чего он был изменен Терсоффом (Tersoff) [20] и впоследствии параметризован для углерода и его соединений с водородом Бреннером (Brenner) [21]. Ключевой идеей данного потенциала является учет окружения частиц при расчете взаимодействия между ними. Потенциал Абеля - Терсоффа - Бреннера (ПАТБ) хорошо описывает механические и упругие свойства структур из углерода. Еще одним важным преимуществом данного потенциала является то, что с его помощью можно описывать радикалы и системы с сопряженными связями.

Потенциальная энергия системы в случае использования ПАТБ для ее описания представляется в виде следующего выражения:

$$E^{ATB} = \sum_i \sum_{j>i} (V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij})), \quad (2.4)$$

где r_{ij} - расстояние между ближайшими соседними атомами в структуре i и j , b_{ij} - функция, задающая порядок связи между ними, которая записывается в виде:

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ij}^{\pi-\sigma} + b_{ji}^{\pi-\sigma}) + b_{ij}^{\pi}. \quad (2.5)$$

Значение функции $b_{ij}^{\pi-\sigma}$ определяется атомным окружением и углом связи для атома i . Функция b_{ij}^{π} также состоит из двух слагаемых:

$$b_{ij}^{\pi} = F_{ij} + b_{ij}^{DH}. \quad (2.6)$$

Первое слагаемое в (2.6) описывает характер связи между i -м и j -м атомами. От него зависит, будет ли данная связь относиться к сопряженной системе или носить радикальный характер. Второе слагаемое в этом выражении зависит от диэдрального угла двойной связи «углерод-углерод».

Выражения (2.4), (2.5) и (2.6) применяются в ПАТБ для определения энергии связи структур, образованных из любого набора ковалентно связанных атомов углерода и водорода.

Слагаемые, описывающие межатомное отталкивание и притяжение в (2.4), имеют вид:

$$V^R(r) = f^c(r) \left(1 + \frac{Q}{r} \right) A e^{-\alpha r}, \quad (2.7)$$

$$V^A(r) = f^c(r) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r}. \quad (2.8)$$

Экранированная кулоновская функция используется для описания парного отталкивания в (2.7), а функция $f^c(r)$ задает ограничение на радиус ковалентного взаимодействия. Для систем из углерода предполагается, что функция $f^c(r)$ равна единице для ближайших соседей и нулю для всех более дальних атомов.

Первое слагаемое в уравнении (2.5) представляет собой выражение следующего вида:

$$b_{ij}^{\pi-\sigma} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^C(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk})) e^{\lambda_{jk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right)^{-1/2}, \quad (2.9)$$

где функция P – бикубический полином, а его аргументы N_i^C и N_i^H – числа соседних атомов углерода и водорода соответственно. Они вычисляются по следующим формулам:

$$N_i^C = \sum_{k(\neq i,j)}^{carbon} f_{ik}^C(r_{ik}), \quad (2.10)$$

$$N_i^H = \sum_{l(\neq i,j)}^{hydrogen} f_{il}^C(r_{il}). \quad (2.11)$$

Функция $G(\cos(\theta_{ijk}))$ определяет вклад в величину энергии связи между атомами i и j со стороны атома k , расположенного по соседству, как косинус угла $j - i - k$. Аналитический вид функции $G(\cos(\theta_{ijk}))$ был получен путем интерполяции между известными узловыми значениями в виде полинома шестой степени. Его параметры известны и при необходимости могут быть легко найдены в соответствующей литературе. В данной работе для краткости изложения эти параметры не приводятся.

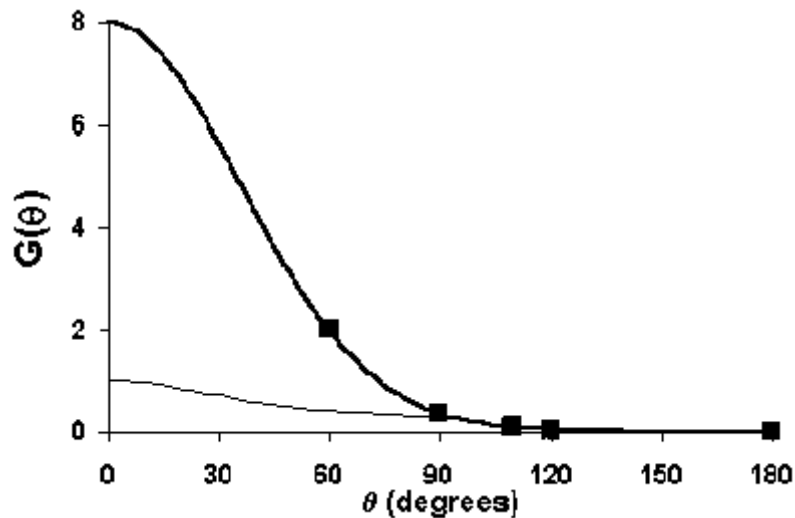


Рис. 2.1. Вид полинома $G_C(\theta)$ (жирная линия) и полинома $\gamma_C(\theta)$ (тонкая линия) [21].

Для описания систем с избыточным или недостаточным числом соседей следует использовать другой полином $\gamma_C(\theta)$. Таким образом, общая

угловая функция в диапазоне углов от 0 до $109,47^\circ$ для i -го атома углерода задается следующим выражением:

$$g_c = G_c(\cos(\theta)) + Q(N_i^t)(\gamma_c(\cos(\theta)) - G_c(\cos(\theta))). \quad (2.12)$$

Функция Q в выражении (2.12) задается в виде:

$$Q_i(N_i^t) = \begin{cases} 1, & N_i^t < 3.2 \\ \frac{1}{2}(1 + \cos(2\pi(N_i^t - 3.2))), & 3.2 < N_i^t < 3.7, \\ 0, & N_i^t > 3.7 \end{cases} \quad (2.13)$$

где N_i^t - координационное число атома i :

$$N_i^t = N_i^C + N_i^H. \quad (2.14)$$

Первый член в (2.6) зависит от полного числа соседей связанных атомов i и j и от функции N_{ij}^{conj} , определяющей, является ли данная связь частью сопряженной системы:

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \left(\sum_{k(\neq i, j)}^{carbon} f_{ik}^C(r_{ij}) F(X_{ik}) \right)^2 + \left(\sum_{l(\neq i, j)}^{carbon} f_{jl}^C(r_{jl}) F(X_{jl}) \right)^2, \quad (2.15)$$

где

$$F(X_{ik}) = \begin{cases} 1, & X_{ik} < 2 \\ \frac{1}{2}(1 + \cos(2\pi(X_{ik} - 2))), & 2 < X_{ik} < 3 \\ 0, & X_{ik} > 3 \end{cases} \quad (2.16)$$

и

$$X_{ik} = N_k^t - f_{ik}^C(r_{ik}). \quad (2.17)$$

Если все атомы углерода связаны в пары, атомы i и j имеют четыре или более соседей, то из уравнений (2.15) - (2.17) будет следовать, что N_{ij}^{conj} равно единице. Таким образом, связь между этими атомами не будет являться частью сопряженной системы. При уменьшении координационных чисел соседствующих атомов значение N_{ij}^{conj} становится больше единицы, показывая, что связь становится частью сопряженной системы. К примеру,

значение N_{ij}^{conj} для связи «углерод-углерод» в графите равно девяти, в то время как для бензола значение функции $N_{ij}^{conj} = 3$.

Последнее слагаемое в (2.6) задается выражением:

$$b_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \left(\sum_{k(\neq i, j)} \sum_{l(\neq i, j)} (1 - \cos(\Theta_{ijkl})) f_{ik}^C(r_{ik}) f_{jl}^C(r_{jl}) \right), \quad (2.18)$$

где

$$\Theta_{ijkl} = e_{jik} e_{ijl}. \quad (2.19)$$

Здесь функция $T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj})$ - трикубический полином, зависящий от координационных чисел связанных атомов N_i^t и N_j^t , а также от значения функции N_{ij}^{conj} , e_{jik} и e_{ijl} - единичные векторы, направленные параллельно векторным произведениям $\vec{R}_{ji} \times \vec{R}_{ik}$ и $\vec{R}_{ij} \times \vec{R}_{jl}$ соответственно, где \vec{R}_{ij} - вектор, соединяющий атомы i и j .

Функция, задающая радиус ковалентного взаимодействия, определяется следующим выражением:

$$f_{ij}^C(r) = \begin{cases} 1, & r < D_{ij}^{\min} \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{r - D_{ij}^{\min}}{D_{ij}^{\max} - D_{ij}^{\min}} \right) \right), & D_{ij}^{\min} < r < D_{ij}^{\max} \\ 0, & r > D_{ij}^{\max} \end{cases}, \quad (2.20)$$

где $D_{ij}^{\max} - D_{ij}^{\min}$ определяет расстояние, на котором функция f_{ij}^C меняется от нуля до единицы.

2.2 Теория функционала электронной плотности (DFT)

Теория функционала электронной плотности (Density Functional Theory – DFT) – это современный метод вычислительного квантово-механического моделирования, применяющийся для исследования электронной структуры многочастичных систем. Данный метод широко используется для квантово-химического моделирования различных структур, описываемых стационарным уравнением Шредингера [22]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.21)$$

Данный метод позволяет приближенно разрешить уравнение Шредингера для задачи многих частиц, в то время как получить точное решение этой задачи аналитически представляется невозможным.

Одной из первых моделей, позволяющих описать энергию квантовой системы, стала модель Томаса – Ферми, появившаяся еще в 1927 году [23]. Ими было предложено рассматривать полную энергию атома как сумму кинетической и потенциальной энергий. Уже в этой модели кинетическая энергия рассматривалась как функционал электронной плотности, а потенциальная энергия складывалась из энергии электрического притяжения электронов к положительно заряженному ядру и энергии взаимного электрического отталкивания между электронами:

$$E = T + (U_{eN} + U_{ee}) \quad (2.22)$$

Данная модель была построена в приближении бесконечного заряда ядра и не учитывала квантовый эффект обменного взаимодействия, выраженный в зависимости энергии системы от её полного спина. Тем самым, данная модель с достаточной точностью описывает полную энергию квантовых систем, однако в вопросах, включающих в себя рассмотрение валентных электронов, теория дает плохие количественные значения. Однако, несмотря на свою простоту, данная теория позволила качественно описывать поведение систем, а идея рассмотрения кинетической энергии как функционала электронной плотности послужила основой для дальнейшего развития DFT.

Строгое теоретическое обоснование DFT-метода стало возможным благодаря работам П. Хоэнберга и У. Кона, сформулировавшим две основные теоремы [24]. Первая теорема позволяет совершить переход от описания системы многих частиц (электронов) к рассмотрению функционала электронной плотности, зависящего от трех координат. Вторая теорема утверждает, что задача нахождения энергии основного состояния системы сводится к поиску минимума данного функционала, как раз определяющего

это состояние. Тем самым, эти 2 теоремы устанавливают взаимно-однозначное соответствие между волновой функцией, внешним потенциалом и электронной плотностью. Как результат, данная теория исключила необходимость в расчете многоэлектронной волновой функции, зависящей от $3N$ координат (где N – число частиц), на котором, к примеру, был основан классический метод Хартри – Фока, и позволила перейти к рассмотрению функционала электронной плотности, зависящего только от трех координат.

В методе функционала электронной плотности полная энергия системы представляется в виде:

$$E = T_e + U_{eN} + U_{ee} + U_{XC} \quad (2.23)$$

где T_e – кинетическая энергия электронного газа; U_{eN} – потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядром; U_{ee} – потенциальная энергия взаимодействия электронов; U_{XC} – обменно-корреляционная энергия, включающая в себя все многочастичные взаимодействия.

Точные выражения для функционалов корреляционной и обменной энергий известны лишь для случая газа свободных электронов. Для других случаев был разработан ряд приближений [25], позволивших рассчитать многие физические величины с высокой точностью. Так, одним из основных приближений стало приближение локальной плотности (Local Density Approximation - LDA), предлагающее считать каждую точку системы изолированной от остальных и, соответственно, вычислять функционал лишь с учетом плотности данной точки. Учет локальной спиновой плотности позволил обобщить данное приближение (LSDA).

Приближение обобщенного градиента (General Gradient Approximation - GGA [26]) является очередным усовершенствованием метода LDA и раскладывает обменно-корреляционный функционал в ряд Тейлора с точностью до членов первого порядка, тем самым увеличивая точность расчета. Помимо этого, был разработан так называемый гибридный метод, совместивший в себе два предыдущих. В нём для лучшего описания системы введены весовые коэффициенты совмещённых методов, вариация которых

позволяет добиться большей точности. Для повышения точности и скорости вычислений в рамках метода GGA также могут применяться компоненты Фурье-разложения (метод PAW-PBE). Для этого при расчете необходимы дополнительные данные (псевдопотенциалы), описывающие взаимодействие для каждого отдельного типа атомов. Общий принцип итерационного алгоритма для метода DFT может быть описан следующей блок-схемой (Рис. 2.2).

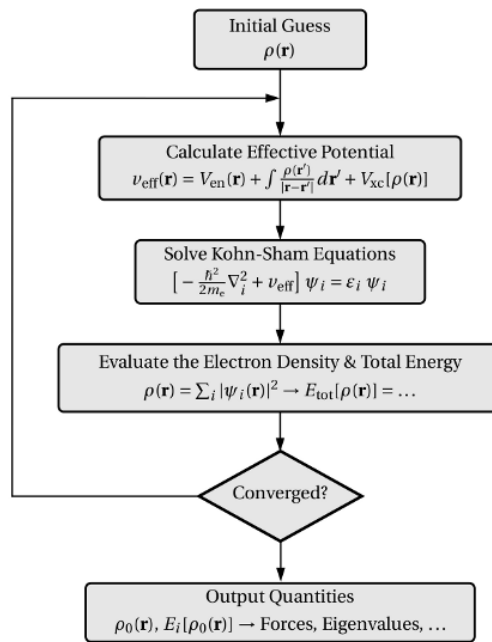


Рис. 2.2. Блок-схема метода DFT.

Используя первоначальное приближение для электронной плотности (“initial guess”), рассчитывается эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы (“calculate effective potential”), затем применяется алгоритм диагонализации для уравнений Кона-Шэма (“solve Kohn-Sham equations” [27]) и, наконец, рассчитываются новое распределение электронной плотности (electron density) и энергия системы (total energy). Далее выполняется проверка установленного критерия сходимости (“converged?”) по межатомным силам и энергии для текущего и предыдущего шага. Если данный критерий сходимости удовлетворяется, то задача минимизации функционала и определения основного состояния системы решена.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ АЛМАЗА

3.1 Объекты исследования

Данная глава посвящена моделированию и исследованию механических свойств нанокластеров алмаза со сжатым ядром. За основу смоделированных структур была взята структура нанокластеров алмаза (НКА), исследованных в работе [16], см. 1.3. Единственное отличие состоит в том, что в данной работе форма внешней оболочки нанокластеров была выбрана кубической.

Дело в том, что при сферической форме НКА структура решетки на поверхности оказывается нерегулярной и зависящей от размера нанокластера, что неизбежно вносит искажения в зависимость объемного модуля упругости от размера НКА. Кроме того, поверхность всех исследованных в данной работе НКА была пассивирована атомами водорода, чтобы все атомы углерода в структурах были sp^3 -гибридизованы. В работе [28] было показано, что для нанокластеров алмаза с гидрированной поверхностью кубическая огранка является наиболее энергетически выгодной.

Грани куба, по которым вырезались НКА, параллельны плоскостям $\langle 100 \rangle$ кристаллического алмаза. Помимо НКА со сжатым ядром из алмаза были смоделированы НКА со сжатым ядром из фуллерита О'Кееffe, которые строились аналогично НКА со сжатым ядром из алмаза (незначительные различия описаны в разделе 3.1.2).

Для того чтобы корректно делать выводы о том, дает ли наличие сжатого ядра повышение значения объемного модуля упругости нанокластера или нет, необходимо сравнивать это значение не с объемным модулем кристаллического алмаза, а с объемным модулем упругости НКА такого же размера, но без сжатого ядра. Поэтому были также исследованы обычные объемные НКА без каких-либо структурных изменений.

3.1.1 Нанокластеры алмаза со сжатым ядром из алмаза

Было смоделированы нанокластеры с тремя разными размерами внешней оболочки d , равными 2,7 нм, 4,8 нм и 5,7 нм. Каждому из этих размеров соответствует множество нанокластеров с различными размерами ядра d_c и степенями его сжатия α . Наконец, для каждой фиксированной тройки параметров d , d_c , α существует 3 разных ориентации ядра n . Таким образом, каждый НКА со сжатым ядром из алмаза однозначно задается 4 параметрами: d , d_c , α , n . Всего было смоделировано 36 таких структур. На Рис. 3.1 изображен общий вид структуры исследованных НКА со сжатым ядром.

В зависимости от d параметр d_c принимал разные значения. К примеру, для нанокластеров размером 2,7 нм d_c менялся от 1,2 до 2,0 нм, а для размера 5,7 нм – от 4,2 до 5,4 нм. Степень сжатия α определялась как (см. 1.3): $\alpha = \Delta/d_c$ и варьировалась независимо от размеров нанокластеров в пределах от 2 до 20 %. Параметр n принимает значения 0, 1 и 2. Значение $n = 0$ соответствует тому, что алмазное ядро вставлено в оболочку без изменения относительной ориентации. Значения $n = 1, 2$ соответствуют двум случайно задаваемым ориентациям ядра относительно оболочки. Случайность ориентации обеспечивалась генерацией набора из 3 псевдослучайных чисел, задающих 3 угла поворота вокруг координатных осей x , y и z , на которые поворачивалось ядро.

3.1.2 Нанокластеры алмаза со сжатым ядром из фуллерита

Структуры данного типа строились аналогично НКА со сжатым ядром из алмаза. Само ядро представляет из себя кубическую суперячейку фуллерита О'Кееffe $2 \times 2 \times 2$. Как следствие, полость внутри нанокластера также вырезалась в форме куба с гранями, параллельными плоскостям $\langle 100 \rangle$, а ориентация ядра не менялась. Таким образом, НКА со сжатым ядром из фуллерита можно однозначно определить всего 2 параметрами: размером внешней оболочки d и степенью сжатия ядра α . Были исследованы НКА с $d =$

2,7, 4,8 и 5,7 нм. Каждому размеру соответствовало 3 степени сжатия: 5, 10 и 15 % для $d = 2,7$ и 4,8 нм, 5, 15 и 25 % для $d = 5,7$ нм. Всего было смоделировано и исследовано 9 структур.

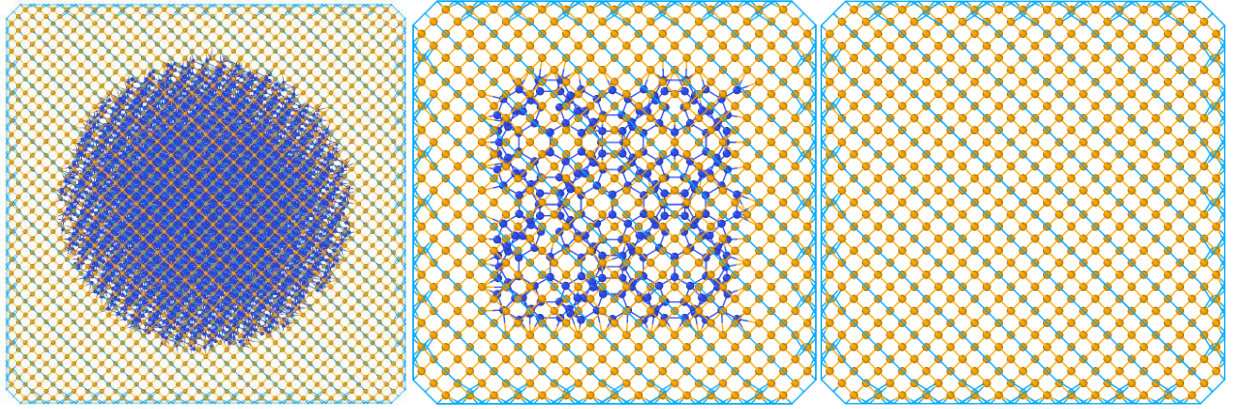


Рис. 3.1. Структуры исследованных в работе НКА в проекции на плоскость (010). Слева направо изображены НКА: со сжатым ядром из алмаза, со сжатым ядром из фуллерита, без сжатого ядра. Оранжевым цветом выделены атомы оболочки, синим – атомы сжатого ядра, голубым – атомы водорода на поверхности.

3.2 Уравнение состояния Берча-Мурнагана

Данное уравнение связывает объем твердого тела с величиной приложенного к нему внешнего давления при постоянной температуре:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.1)$$

Здесь P – давление, V_0 – объем в отсутствие внешнего давления, V – деформированный объем, B_0 – объемный модуль упругости, B'_0 – производная объемного модуля по давлению. Объемный модуль упругости и его производную принято определять как:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (3.2)$$

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (3.3)$$

Проинтегрировав уравнение для давления, можно получить зависимость внутренней энергии E от объема V :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3.4)$$

3.3 Проведение расчетов и определение объемного модуля упругости

Расчеты были проведены с использованием многочастичного потенциала Бреннера, реализованного в программном пакете LAMMPS. При моделировании этим методом удобно использовать периодические граничные условия на границах моделируемой области. Поскольку необходимо было смоделировать изолированные нанокластеры, для устранения взаимодействия между нанокластером и его периодически размноженными изображениями каждый из них был помещен в кубический ящик с ребром 400 Å. Тогда при наибольших размерах самих нанокластеров в 5-6 нм в таком ящике их можно считать изолированными. Далее в LAMMPS запускалась оптимизация исходной структуры. Оптимизация заключается в минимизации потенциальной энергии структуры. В данной работе для минимизации применялся метод сопряженного градиента (conjugate gradient).

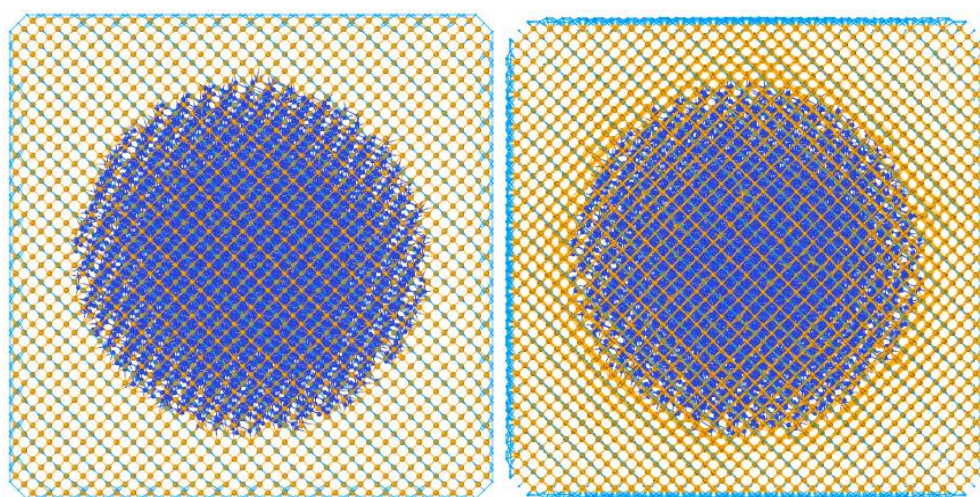


Рис. 3.2. Нанокластер алмаза со сжатым ядром до оптимизации (слева) и после нее (справа). Изображения структур приведены в проекции на плоскость (010).

После оптимизации моделируемая область и находящаяся в ней структура малыми шагами подвергались изотропному гидростатическому

сжатию. После того, как линейное сжатие достигало примерно 7%, оно прекращалось, и начиналось изотропное растяжение ящика и структуры такими же малыми шагами. Растяжение продолжалось до тех пор, пока оно не достигало 7% по сравнению с исходным размером ящика (400 Å). Наконец, после этого вновь начиналось сжатие ящика до той же степени, до которой он был сжат в первый раз. При этом на каждом шаге сжатия/растяжения осуществлялась оптимизация структуры, и сохранялись ее полная энергия и объем.

Таким образом, после завершения описанного расчета структура проходит через 2,5 цикла сжатия/растяжения от -7% до $+7\%$ по величине линейной деформации. Строя после этого зависимость $E(V)$ и аппроксимируя ее по уравнению Берча-Мурнагана (3.4), можно найти значение объемного модуля структуры B_0 .

Здесь стоит отметить, что в данной ситуации не получается ограничиться меньшим числом циклов сжатия/растяжения структуры, поскольку тогда нельзя гарантировать надежного нахождения глобального минимума энергии. Дело в том, что исследованные нанокластеры представляют собой нанокompозитный материал с хорошо выраженной поверхностью раздела между сжатым ядром и оболочкой нанокластера. Причем эта поверхность раздела имеет сложную и нерегулярную атомную структуру. По этой причине существенно усложняется строение поверхности потенциальной энергии нанокластера. В окрестности глобального минимума энергии появляется множество мелких локальных минимумов, соответствующих всевозможным конфигурациям атомов на поверхности раздела.

Таким образом, в ходе оптимизации структуры алгоритм поиска минимума энергии может привести систему не в глобальный минимум (который является целевым), а лишь в один из множества локальных минимумов. Это, во-первых, приводит к искажению самого вида зависимости $E(V)$, а во-вторых, приводит к неправильной оценке для значения V_0 (оно

определяется как объем в точке минимума энергии), которое фигурирует в уравнении Берча-Мурнагана как параметр. Оба этих фактора ведут к ошибке в определении значения объемного модуля упругости нанокластера B_0 .

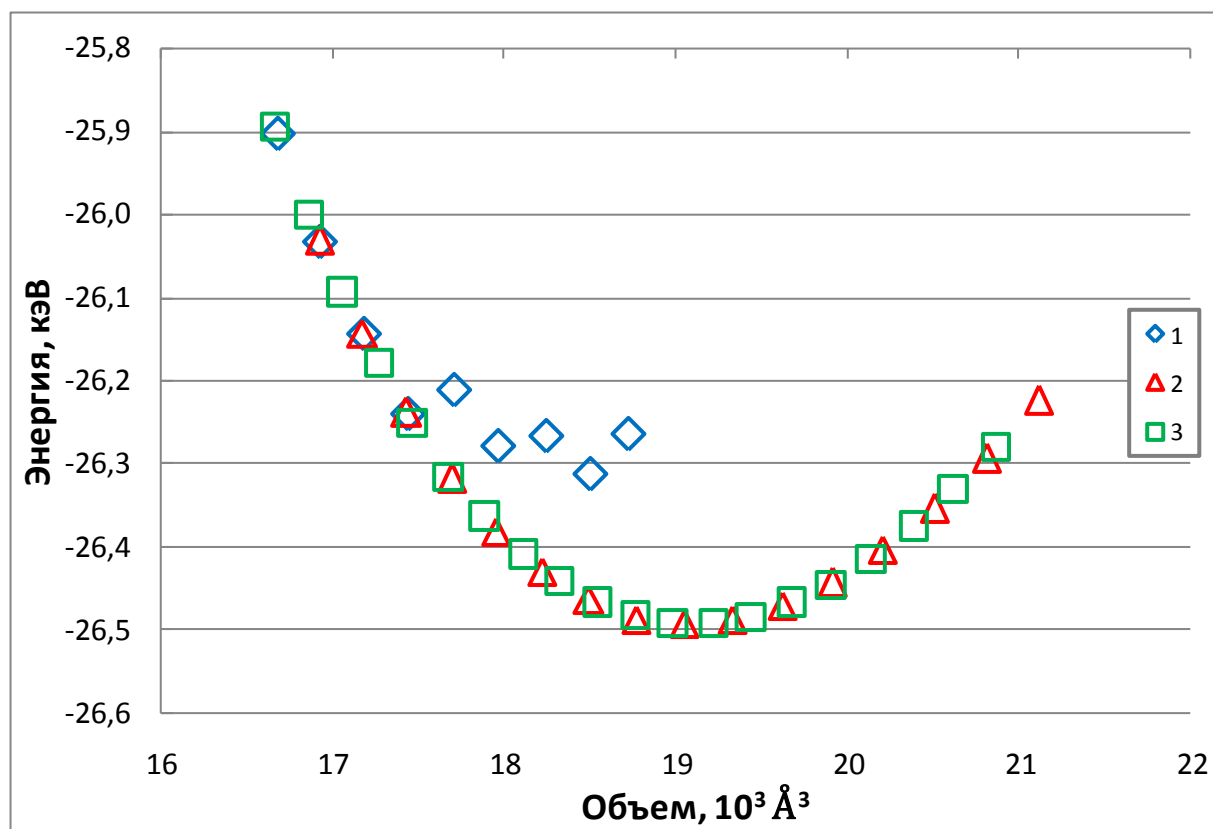


Рис. 3.3. Типичный вид зависимости $E(V)$ для НКА со сжатым ядром. Цифры в легенде обозначают номер цикла сжатия/растяжения, на котором были получены данные.

Проведением тестовых расчетов было установлено, что для исследованных нанокластеров 2,5 цикла сжатия/растяжения структуры позволяют надежно найти минимум энергии структуры. Пример типичной зависимости $E(V)$, получающейся в ходе расчетов, приведен на Рис. 3.3. Дополнительно для верификации расчетов по данной методике был проведен расчет значения объемного модуля упругости для кристаллического алмаза. Полученное значение оказалось равно $B_0 = 442$ ГПа, что превосходно согласуется с литературными данными (442 ГПа [29] и 445 ГПа [30]).

3.3.1 Результаты и их обсуждение

Для всех структур по описанной выше схеме было получено расчетное значение объемного модуля упругости. Для получения референсных величин

B_0 по этой же схеме были проведены расчеты для НКА без сжатого ядра в диапазоне размеров от 1,2 до 5,7 нм. Основные полученные результаты представлены на графике на Рис. 3.4. Со всеми полученными результатами можно ознакомиться в разделе Приложения.

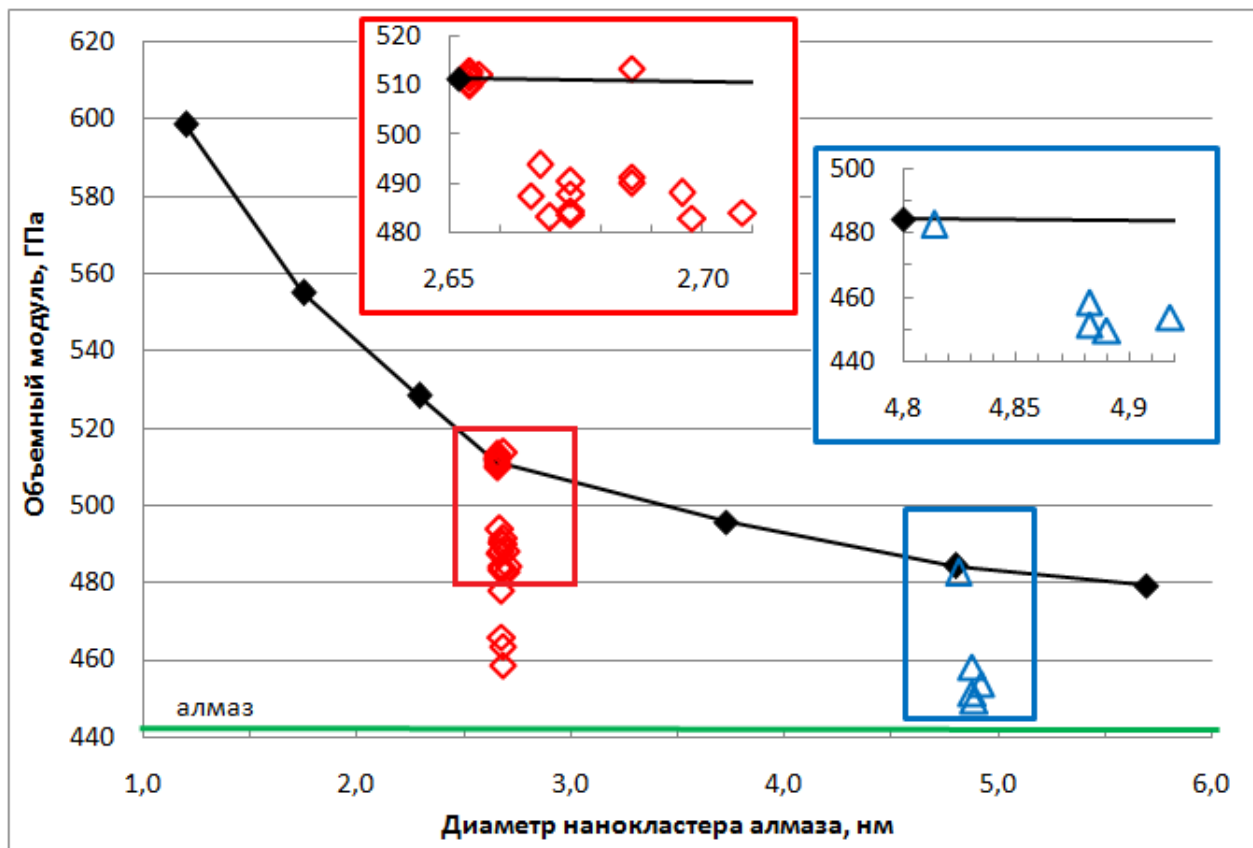


Рис. 3.4. Объемный модуль упругости НКА. Чёрными ромбами нанесены значения объемного модуля упругости для НКА без сжатого ядра. Красными пустыми ромбами и синими пустыми треугольниками обозначены значения объемного модуля упругости для двух разных внешних размеров НКА. На вкладках изображены увеличенные участки графика, выделенные прямоугольниками соответствующего цвета. Зеленой линией на графике обозначен объемный модуль кристалла алмаза.

Красным и синим цветом на Рис. 3.4 отображены значения объемного модуля упругости НКА со сжатым ядром для $d = 2,7$ нм и $d = 4,8$ нм соответственно. При этом размер ядра, его степень сжатия и ориентация меняются в исследуемом диапазоне независимо для каждого значения d . Для большей наглядности на графике также крупным планом изображены области графика вблизи 2,7 и 4,8 нм, а также значение объемного модуля упругости для кристаллического алмаза (442 ГПа).

Из зависимости объемного модуля от размера нанокластеров алмаза (чёрный график на Рис. 3.4) видно, что она монотонно спадает с ростом размера НКА. Из простейших физических соображений ясно, что данная зависимость должна иметь горизонтальную асимптоту при больших d (d – внешний размер нанокластера). Действительно, с увеличением размера нанокластера постепенно уменьшается влияние поверхностных эффектов, ведь площадь поверхности растет как d^2 , а объем – как d^3 . Следовательно, чем больше нанокластер, тем он ближе по своим свойствам к объемной кристаллической фазе, причем этот переход в свойствах должен происходить по закону $1/d$. При устремлении (формальном) размера к бесконечности нанокластер должен быть эквивалентен бесконечному кристаллу. Таким образом, зависимость объемного модуля B_0 НКА (без сжатого ядра) от его размера d должна иметь вид:

$$B_0(d) = \frac{A}{d} + B_d, \quad (3.5)$$

где A – константа, $B_d = 442$ ГПа – объемный модуль упругости кристаллического алмаза.

Для проверки этого предположения строим эту же зависимость в координатах $B_0(1/d)$ (Рис. 3.5). Легко видеть, что график подтверждает гиперболический характер зависимости объемного модуля от размера нанокластера, и даже асимптотическое значение объемного модуля НКА (значение, отсекаемое прямой на оси ординат) $B_{asym} = 446,1$ ГПа с хорошей точностью согласуется с ожидаемым теоретическим значением $B_d = 442$ ГПа.

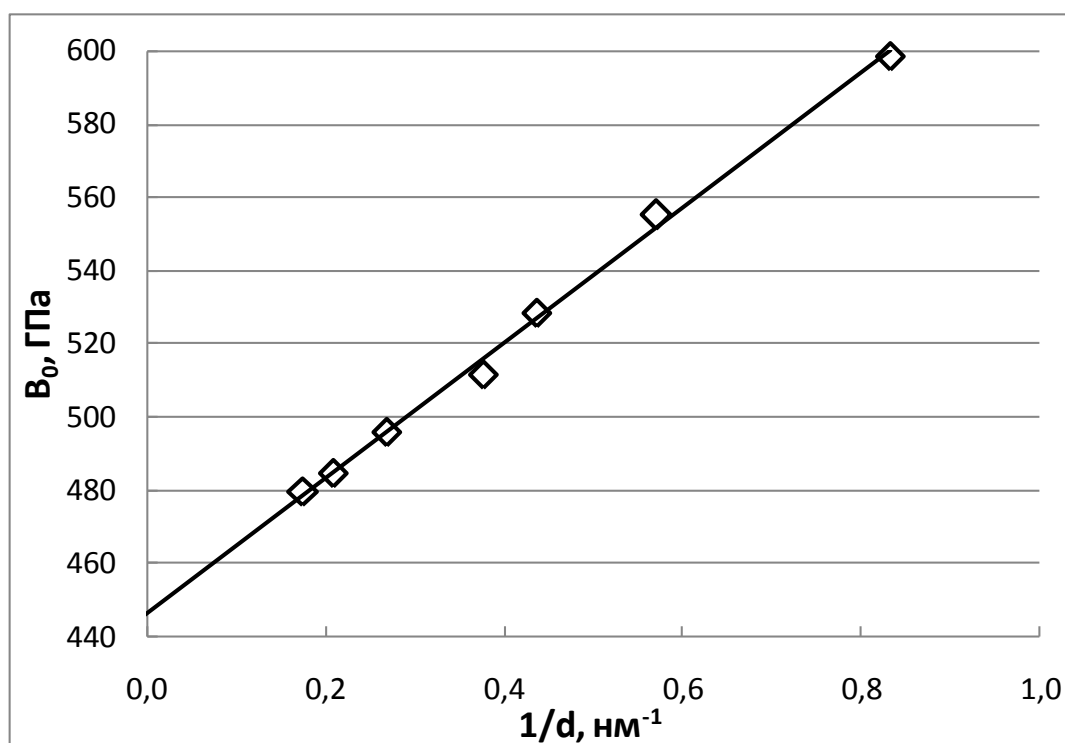


Рис. 3.5. График зависимости расчетного объемного модуля B_0 НКА без сжатого ядра от величины обратного размера $1/d$.

Перейдем к анализу результатов, полученных для НКА со сжатым ядром. Как можно заметить на Рис. 3.4, среди исследованных НКА со сжатым ядром и внешним размером 4,8 нм нет структур, объемный модуль которых превышает объемный модуль нанокластера алмаза без сжатого ядра того же размера. Что касается НКА с внешним размером 2,7 нм, среди них было выявлено 6 таких структур (Табл. 3.1).

Табл. 3.1. НКА со сжатым ядром, объемный модуль которых превышает объемный модуль НКА без сжатого ядра.

Внешний размер, нм	Размер ядра, нм	Степень сжатия ядра, %	Ориентация ядра	Объемный модуль, ГПа
2,7	1,2	15	0	513,6
	1,6	2	0	513,1
	1,2	2	0	512,5
	1,6	6	0	512,4
	1,2	10	0	512,2
	1,6	4	0	511,5
	нет	нет	нет	511,4

Необходимо отметить отсутствие прямой связи между величиной объемного модуля структуры и степенью сжатия ядра. Более того, для большинства структур со степенью сжатия выше 8% рассчитанное значение объемного модуля оказывается ниже, чем для НКА без сжатого ядра (см. Приложения).

Данный эффект можно объяснить следующим образом. Для бесконечной периодической структуры имеют место периодические граничные условия на границах элементарной ячейки, которые «удерживают» сжатое ядро в матрице и не дают ему разжаться [9]. Для нанокластеров таких граничных условий нет, поэтому сжатое ядро может удерживаться лишь атомами оболочки. Начиная с некоторой предельной степени сжатия, оболочка далее не в состоянии удержать ядро, и, как следствие, ядро разжимается вместе со всей структурой в целом. После такой релаксации также искажается правильная алмазная решетка внешней оболочки (см. Рис. 3.2). В совокупности все эти факторы приводят к понижению величины объемного модуля большинства исследованных нанокластеров со сжатым ядром по сравнению с нанокластерами без сжатого ядра.

3.3.2 Результаты для нанокластеров алмаза со сжатым ядром из фуллерита

Так же, как и для НКА со сжатым ядром из алмаза, для всех структур из раздела 3.1.2 были проведены расчеты величины объемного модуля упругости по схеме, описанной в 3.3. Результаты расчетов представлены в Табл. 3.2.

Отметим, что, несмотря на значительные степени сжатия ядра, величины объемного модуля всех структур оказались ниже, чем у нанокластеров без сжатого ядра. Особенно выделяются НКА размером 2,7 нм, для которых объемный модуль оказался даже ниже, чем для кристаллического алмаза. Это объясняется тем, что при таком размере

оболочка нанокластера содержит недостаточно атомов для того, чтобы удерживать сжатое ядро. При этом нанокластеры размеров 4,8 и 5,7 нм демонстрируют значения объемного модуля, сопоставимые со значениями для НКА со сжатым ядром из алмаза (см. Рис. 3.4, Табл. 3.1, Приложения).

Табл. 3.2. Значения объемного модуля НКА со сжатым ядром из фуллерита и НКА без сжатого ядра тех же размеров.

Внешний размер НКА, нм	Степень сжатия ядра, %	Объемный модуль, ГПа
2,7	нет	511,4
	5	386,2
	10	387,4
	15	403,6
4,8	нет	484,4
	5	463,0
	10	463,9
	15	461,0
5,7	нет	479,4
	5	463,1
	15	463,6
	25	467,7

Тем не менее, в отличие от них, НКА с ядром из фуллерита не превосходят нанокластеры без сжатого ядра по величине объемного модуля даже при высоких степенях сжатия (выше 10%). Одна из возможных причин такого эффекта состоит в том, что плотность алмаза (около 3,5 г/см³) заметно выше плотности фуллерита О'Кееффе (2,65 г/см³, см. Табл. 1.1). Благодаря этому средняя плотность нанокластера в случае ядра из фуллерита оказывается ниже, следовательно, повышение жесткости структуры в таком случае менее вероятно (связи в среднем более длинные, а значит, менее жесткие).

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ОНИОНОВ

4.1 Построение элементарной ячейки структуры

Данная глава посвящена исследованию полимеризованных структур на основе онионов, в том числе изучении их поведения под давлением. Как было упомянуто в литературном обзоре, исследование таких структур представляет особый интерес в связи с недавними экспериментальными данными о наличии на фазовой диаграмме углерода новой области устойчивости онионов [17].

Целью данной части работы является моделирование и исследование sp^3 -гибридизованной полимеризованной структуры, аналогичной фуллериту О'Кееffe, по возможности с наибольшей плотностью. Действительно, чем выше плотность фазы, тем вероятнее ее образование при высоких давлениях (такие фазы становятся более энергетически выгодными).

За основу модели была взята структура двухслойного ониона $C_{60}@C_{240}$, модифицированного добавлением sp^3 -связей между слоями (Рис. 4.1). Данная структура двухслойных онионов со связанными слоями (ДОСС) обладает высокой симметрией, и так же, как и исходный фуллерен C_{60} , относится к точечной группе симметрии I_h .

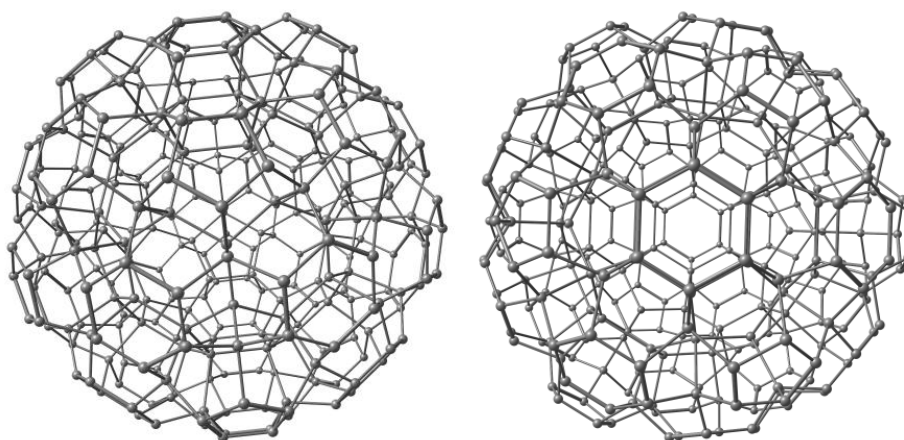


Рис. 4.1. Структура молекул ДОСС. Изображение справа соответствует виду вдоль оси симметрии 6 порядка.

Поэтому по аналогии со структурой O'Keeffe, было выдвинуто предположение о существовании ОЦК структуры, состоящей из молекул ДОСС. В таком случае элементарная ячейка содержит 2 молекулы, связанные между собой вдоль направления $[111]$. Поскольку, в отличие от атомов, молекулы имеют внутреннюю структуру, то для получения структуры недостаточно просто задать положения центров молекул в узлах решетки, необходимо еще определенным образом сориентировать молекулы, входящие в элементарную ячейку, относительно друг друга. В противном случае при периодическом размножении ячейки не получится единой связанной структуры, в которой все атомы были бы sp^3 -гибридизованы.

Первым шагом в построении структуры стало соединение между собой двух молекул ДОСС (Рис. 4.2). Они были соединены вдоль одной из осей 6 порядка для каждой из молекул мостиком из 6 связей длиной около $1,55 \text{ \AA}$ (как в алмазе). Таким образом, полученный димер также имеет ось симметрии 6 порядка. Направление этой оси симметрии должно задавать направление $\frac{1}{2}[111]$ для предполагаемой ОЦК структуры.

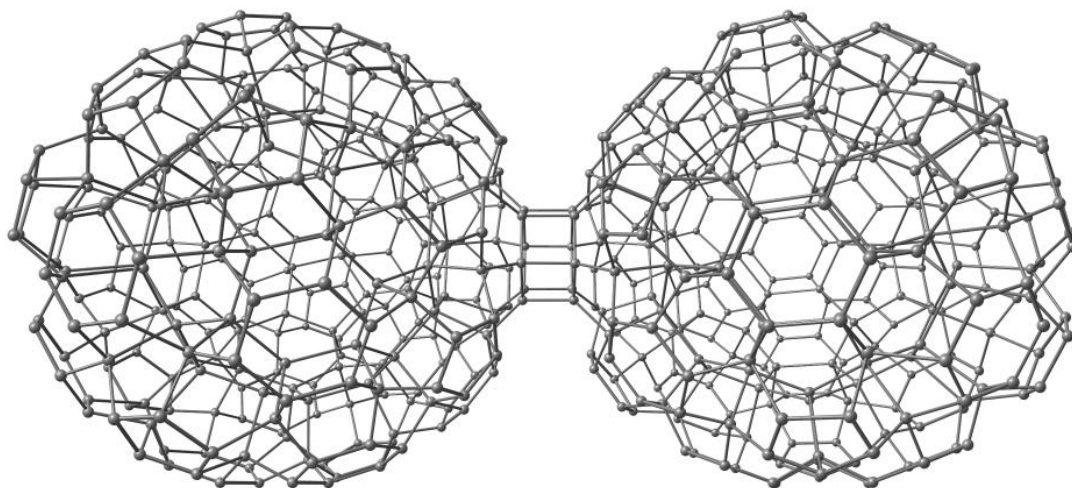


Рис. 4.2. Две молекулы ДОСС, соединенные мостиком из 6 связей.

Построенная элементарная ячейка была размножена в направлениях осей x, y, z для проверки периодичности и «сшивки» между молекулами при трансляциях. Величина постоянной решетки a_0 в первом приближении была рассчитана из расстояния между центрами молекул в димере:

$d = \sqrt{(8,77)^2 + (8,77)^2 + (8,77)^2} = 15,19 \text{ \AA}; \quad a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}}d = 17,54 \text{ \AA}.$ После проверки «сшивки» связей между молекулами и внесения корректировок в величины постоянной решетки и длин связей между молекулами была получена псевдокубическая ячейка структуры: с разными, но близкими параметрами решетки в 3 направлениях и длинами связей между молекулами (Рис. 4.3).

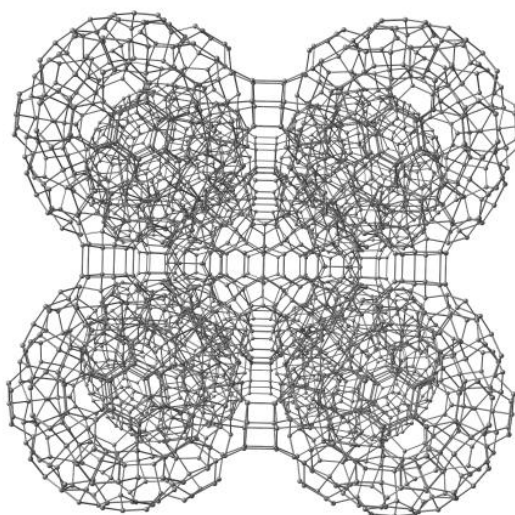


Рис. 4.3. ОЦК структура из молекул ДОСС. Проекция на плоскость (010).

Оказалось, что в полученной структуре мостики связей между молекулами являются напряженными: внутри одного мостика различаются длины и углы связей. Оптимизация атомной геометрии структуры была проведена методом теории функционала электронной плотности в программном пакете VASP, что требовало выделения из имеющейся псевдокубической ячейки примитивной, с минимальным числом атомов в ячейке. Для определения векторов трансляции примитивной ячейки, по аналогии с правильной ОЦК структурой, необходимо найти векторы, соединяющие молекулу в центре куба по 3 диагоналям с тремя молекулами в вершинах куба (Рис. 4.4). В результате были получены следующие вектора трансляции для примитивной ячейки: $\mathbf{a} = a \cdot (-0,579; -0,569; 0,584);$ $\mathbf{b} = a \cdot (-0,578; 0,586; 0,568);$ $\mathbf{c} = a \cdot (-0,576; 0,570; -0,586),$ где $a = 13,73 \text{ \AA}.$ Видно, что решетка представляет собой искаженную ОЦК структуру.

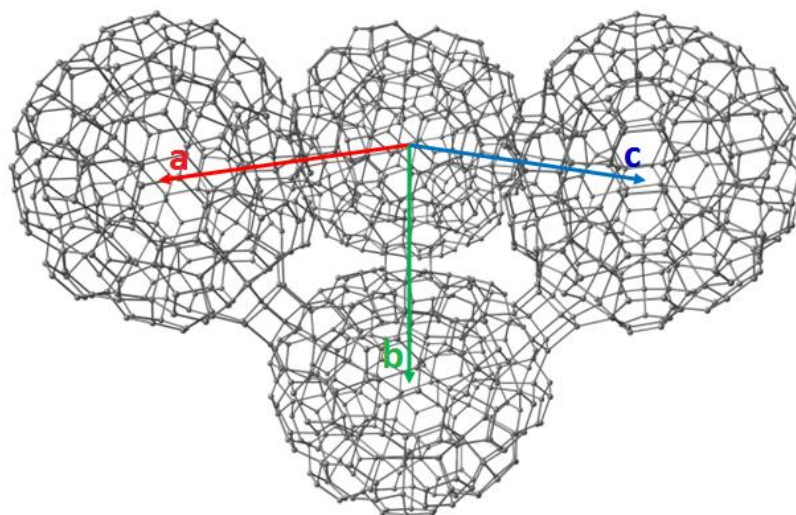


Рис. 4.4. Определение векторов трансляции для примитивной ячейки структуры. Вектора трансляции соединяют молекулу в центре кубической ячейки с тремя молекулами в ее вершинах. Для наглядности остальные молекулы кубической ячейки удалены.

В полученной структуре C_{300} имеются полости значительного размера (около 5-6 Å в диаметре), которые понижают плотность всей структуры (см. Рис. 4.4). Для получения структуры высокой плотности необходимо заполнение данных полостей дополнительными атомами. В данной работе для этой цели был выбран фуллерен C_{38} , хорошо подходящий по размерам и геометрии. На Рис. 4.5 изображена схема внедрения дополнительных атомов в структуру.

Помимо соответствия размеров полости и фуллерена C_{38} , важно было получить после внедрения атомов структуру, содержащую максимальное число sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Поэтому дополнительно в структуру C_{300} внедрялись не все 38 атомов фуллерена, а лишь 16 из них. В качестве остальных 22 атомов, достраивающих в полости эти 16 атомов до 38, выступали sp^2 -гибридизованные атомы на поверхности молекул ДОСС, не задействованные в образовании мостика связей между молекулами. В результате описанных манипуляций в структуру C_{300} было дополнительно внедрено 96 дополнительных атомов, которые вместе с атомами на поверхности молекул ДОСС образуют 6 структур типа фуллеренов C_{38} , заполняя имеющиеся полости (Рис. 4.5, справа). Таким образом, была получена элементарная ячейка C_{396} .

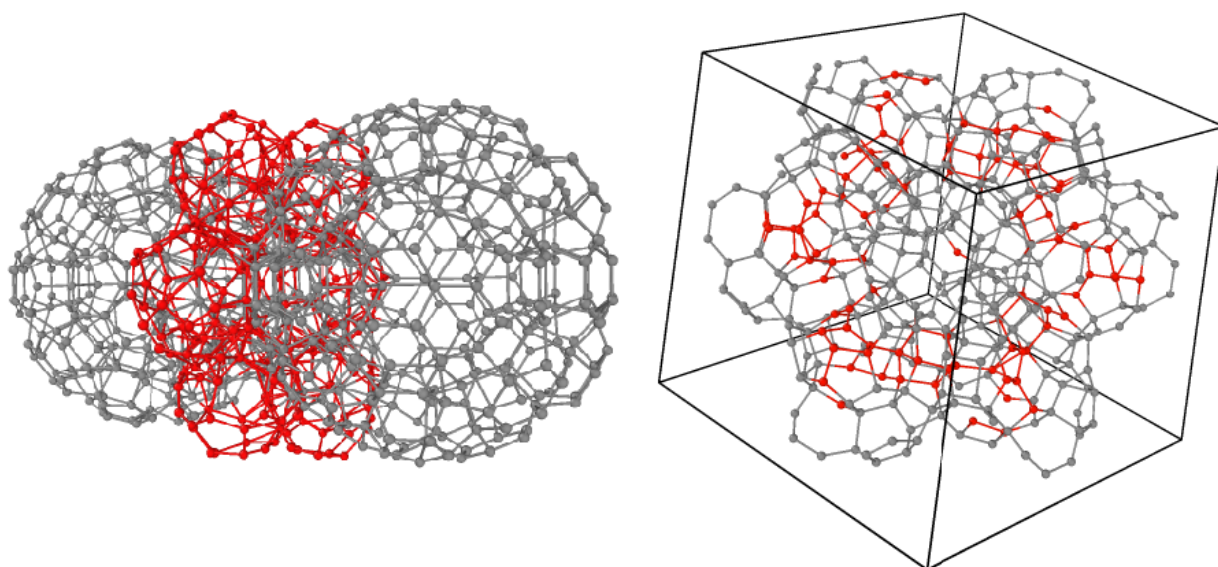


Рис. 4.5. Схема добавления дополнительных атомов в полости структуры. Для наглядности слева показаны 2 молекулы ДОСС, соединенные друг с другом, и внедряемые фуллерены C_{38} (их атомы выделены красным цветом). Справа показана примитивная ячейка, получающаяся после добавления дополнительных атомов.

В ходе оптимизации в полученную структуру C_{396} были добавлены 2 дополнительных атома, превратив один из малых фуллеренов из C_{38} в C_{40} (иначе структура этого малого фуллерена размыкалась). Помимо этого, выяснилось, что молекулы ДОСС являются неустойчивыми внутри данной структуры. Согласно результатам расчетов по методу DFT, фуллерену C_{60} , образующему внутренний слой молекулы ДОСС, энергетически выгоднее разойтись на 12 отдельных пятиугольников, которые связываются с фуллереном C_{240} изнутри (Рис. 4.6).

Вследствие развала молекулы C_{60} внутри молекулы ДОСС образуется большая полость (около 8 Å в диаметре), что снова не позволяет получить структуру с высокой плотностью. Для повышения плотности в образовавшуюся внутреннюю полость был вставлен фуллерен C_{60} . Выбор был обусловлен соображениями симметрии и размера полости. Исходя из них, были отсеяны 2 кандидата: C_{60} и двухслойный онион со связанными слоями меньшего размера $C_{20}@C_{80}$ (обе молекулы относятся к точечной группе симметрии I_h).

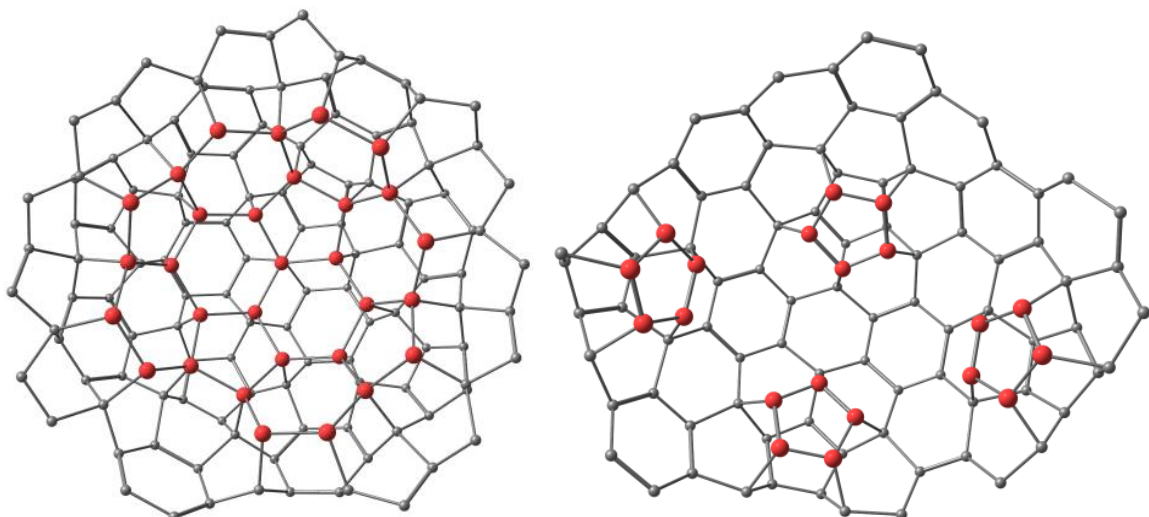


Рис. 4.6. Вид в разрезе на молекулу ДОСС до оптимизации (слева) и после нее (справа). Для наглядности часть атомов удалена. Атомы, изначально образующие фуллерен C₆₀, выделены красным цветом. Ориентации структур на изображениях не совпадают.

Однако расчеты со структурой C₂₀@C₈₀ в полости привели к расширению исследуемой структуры в целом: молекула C₂₀@C₈₀ оказалась чуть больше, чем это было нужно. Внедрение C₆₀, напротив, не привело к расширению структуры в целом. Следовательно, плотность при этом возрастает. После такого внедрения вся структура в целом оказывается основанной не на молекуле ДОСС C₆₀@C₂₄₀, а на ее трехслойной модификации C₃₆₀ (Рис. 4.7).

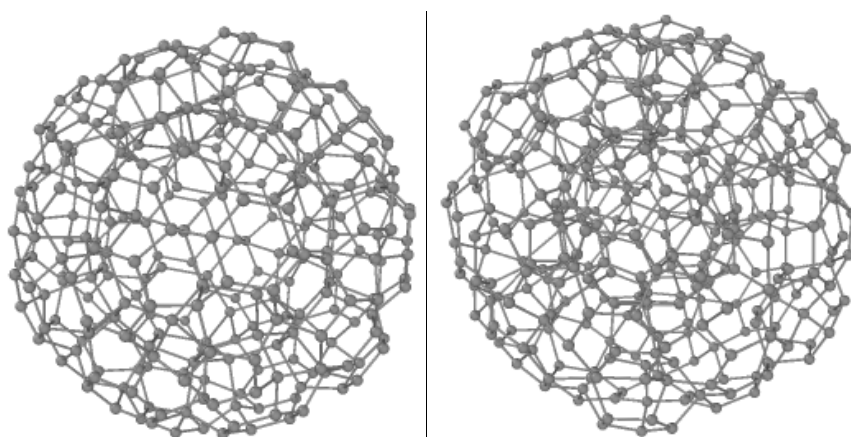


Рис. 4.7. Структуры молекул ДОСС C₆₀@C₂₄₀ (слева) и ее трехслойной модификации C₃₆₀ (справа).

Таким образом, после описанных выше построений и модификаций из исходной структуры C₃₀₀ была получена структура C₄₅₈. После оптимизации

данная структура трансформировалась в триклинную ячейку (Рис. 4.8). Вектора трансляции триклинной ячейки: $\mathbf{a} = a \cdot (-0,577; 0,587; 0,567)$; $\mathbf{b} = b \cdot (-0,576; -0,567; 0,590)$; $\mathbf{c} = c \cdot (0,574; -0,574; 0,584)$, где $a = 16,16 \text{ \AA}$, $b = 15,95 \text{ \AA}$, $c = 16,07 \text{ \AA}$.

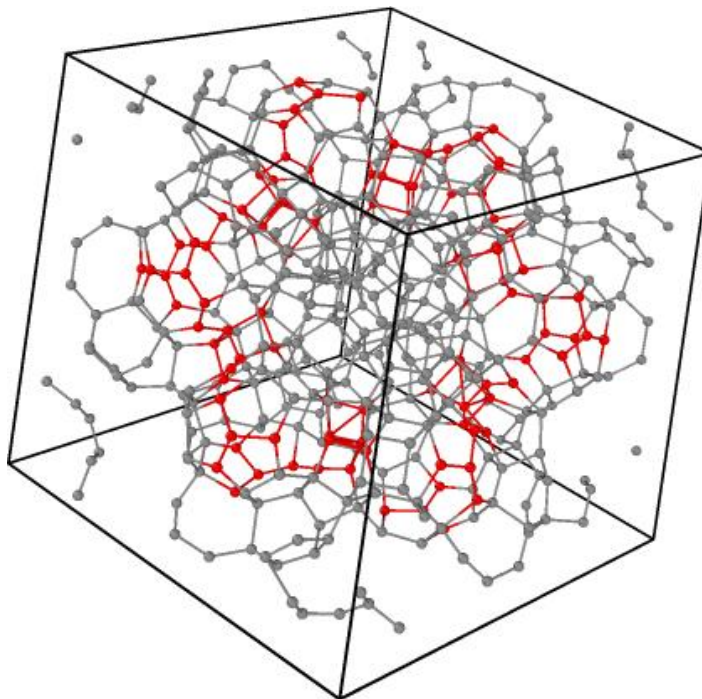


Рис. 4.8. Триклинная элементарная ячейка конечной структуры C_{458} после оптимизации.

Плотность полученной структуры:

$$\rho = \frac{N \cdot m(C)}{(a, b, c)} = \frac{458 \cdot 12 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}}{3163,1 \text{ \AA}^3} = 2,9 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

Таким образом, предложенная структура заметно превосходит по плотности полимер О'Кееffe и другие полимеризованные структуры на основе фуллеренов (Табл. 1.1). Предложенная структура не является единственно возможной, возможно существование структур и с большей плотностью. Поэтому исследования в данном направлении будут продолжены.

Для выполнения квантово-химических расчетов был использован программный пакет VASP, позволяющий проводить моделирование из первых принципов методом DFT. Расчет проводился методом обобщенного градиента (GGA) с использованием псевдопотенциала Perdew – Wang 91,

описывающего обменно-корреляционное взаимодействие между электронами. Энергия обрезания плоских волн была установлена по умолчанию в POTCAR-файле (файл, описывающий потенциал взаимодействия ядер) равной величине $ENCUT = 286,744$ эВ.

Важным параметром расчета является также число k-точек, которые являются узлами сетки, на которую разбивается зона Бриллюэна. Данное разбиение необходимо для численного решения задачи методом DFT в VASP. Чем выше плотность разбиения зоны, тем точнее будет определена энергия системы, но тем дольше будет происходить расчет. Таким образом, одной из первых задач при моделировании *ab initio* является определение оптимального числа k-точек (узлов сетки), при котором будет соблюден баланс между точностью и скоростью вычислений.

Для этой цели было проведено 2 расчета по оптимизации структуры C_{458} с разным количеством k-точек: с 1 k-точкой в первом и 64 k-точками во втором. Полученные результаты оказались практически идентичными. К примеру, плотность структуры при первом расчете оказалась равной $2,92$ г/см³, при втором – $2,90$ г/см³. Приведенные чуть выше вектора трансляции и значение плотности соответствуют второму расчету с 64 k-точками. Однако, как было установлено, для практических целей при расчете ячеек такого размера вполне достаточно ограничиться лишь Γ -точкой в центре зоны Бриллюэна, что обеспечивает приемлемую точность расчета, но заметно уменьшает время, затрачиваемое на него.

4.2 Исследование зависимости плотности полимера от внешнего давления. Сравнение с кристаллическим алмазом.

Предложенная структура C_{458} оказалась плотнее, чем ранее предложенные полимеры из фуллеренов [13–15], но всё же менее плотной, чем алмаз. Было изучено поведение атомной структуры C_{458} под давлением.

Была проведена серия расчетов по оптимизации структуры, но каждый раз элементарная ячейка изотропно сжималась на некоторую величину. В

процессе оптимизации этот заданный объем ячейки поддерживался постоянным. Было вычислено внешнее давление, которое нужно приложить к системе, чтобы добиться заданного объема ячейки. После каждого расчета в серии определялась плотность структуры после оптимизации. Таким образом, можно построить зависимость плотности от внешнего давления, см. Рис. 4.9. Получено, что плотность C_{458} растет с увеличением давления быстрее, чем для алмаза, т.е. структура склонна к уплотнению под воздействием внешнего давления. Более того, в области давлений около 1 ТПа расчетные значения плотностей этих 2 структур выравниваются, а при более высоких давлениях уже C_{458} становится более плотной структурой, чем алмаз.

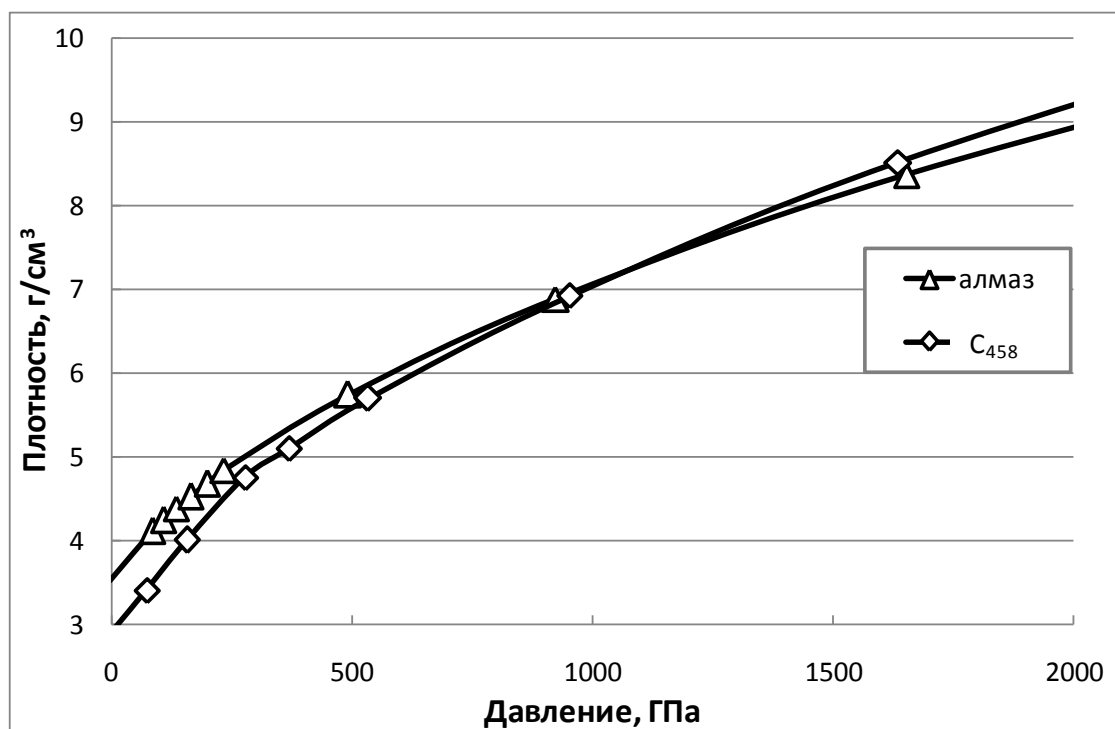


Рис. 4.9. Зависимость плотности структуры C_{458} и алмаза от внешнего давления.

Поскольку экспериментально устойчивость структуры алмаза при давлениях в несколько сотен ГПа изучена недостаточно хорошо [31–33], данный результат можно рассматривать только как оценочный. Тем не менее, он указывает на принципиальную возможность существования структур, более плотных, чем алмаз, при высоких давлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Была изучена теория функционала электронной плотности и освоен программный пакет VASP, позволяющий применять данную теорию для решения различных задач.
- Были освоены основы моделирования с использованием эмпирических потенциалов и программный пакет LAMMPS, позволяющий решать данным методом множество задач.
- Были смоделированы нанокластеры алмаза со сжатым ядром из алмаза, со сжатым ядром из фуллерита C_{60} , а также нанокластеры без сжатого ядра с различными параметрами.
- Для нанокластеров алмаза без сжатого ядра была исследована зависимость величины объемного модуля упругости от размера. Полученная зависимость совпала с теоретическими предсказаниями.
- Для нанокластеров алмаза со сжатым ядром была исследована зависимость объемного модуля упругости от параметров нанокластеров: внешний размер, размер и степень сжатия ядра, его ориентация. Было получено, что при определенных значениях этих параметров нанокластеры алмаза со сжатым ядром из алмаза превосходят по величине объемного модуля упругости нанокластеры алмаза без сжатого ядра.
- Была предложена модель кристаллической структуры на основе молекул двухслойного ониона $C_{60}@C_{240}$ со связанными слоями. Плотность предложенной структуры составила $2,9 \text{ г/см}^3$, что превосходит плотность всех ранее предложенных полимеризованных структур углерода на основе фуллеренов.
- Для предложенной структуры была исследована зависимость плотности от приложенного внешнего давления. Было установлено, что данная структура увеличивает плотность под внешним давлением, при этом при определенных давлениях ее плотность превышает плотность алмаза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Искренне хочу поблагодарить своего научного руководителя д.ф.-м.н. Сорокина П.Б., внесшего неоценимый вклад при написании данной работы. Также выражаю благодарность всем сотрудникам лаборатории теоретического моделирования новых материалов ФГБНУ ТИСНУМ за их ценные советы и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirsch A. The era of carbon allotropes // *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9, № 11. P. 868.
2. Blank V.D. et al. Ultrahard and superhard carbon phases produced from C₆₀ by heating at high pressure: structural and Raman studies // *Phys. Lett. A.* 1995. Vol. 205, № 2–3. P. 208–216.
3. Blank V.D. et al. Phase transformations in solid C₆₀ at high-pressure-high-temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerites // *Phys. Lett. A.* 1996. Vol. 220, № 1–3. P. 149–157.
4. Blank V.D. et al. Structures and physical properties of superhard and ultrahard 3D polymerized fullerites created from solid C₆₀ by high pressure high temperature treatment // *Carbon.* 1998. Vol. 36, № 5–6. P. 665–670.
5. Blank V.D. et al. Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from solid C₆₀ by high-pressure-high-temperature treatment // *Appl. Phys. A.* 1997. Vol. 64, № 3. P. 247–250.
6. Blank V.D. et al. High-pressure polymerized phases of C₆₀ // *Carbon.* 1998. Vol. 36, № 4. P. 319–343.
7. Blank V.D. et al. Elastic properties of ultrahard fullerites // *J. Exp. Theor. Phys.* 1998. Vol. 87, № 4. P. 741–746.
8. Blank V. et al. Ultrahard and superhard phases of fullerite C₆₀: comparison with diamond on hardness and wear // *Diam. Relat. Mater.* 1998. Vol. 7, № 2–5. P. 427–431.
9. Kvashnina Y.A. et al. Toward the Ultra-incompressible Carbon Materials. Computational Simulation and Experimental Observation // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 11. P. 2147–2152.
10. Kvashnina Y.A. et al. Fullerite-based nanocomposites with ultrahigh stiffness. Theoretical investigation // *Carbon.* 2017. Vol. 115. P. 546–549.
11. O’Keeffe M. C₆₀ zeolites? // *Nature.* 1991. Vol. 352, № 6337. P. 674.
12. Berber S., Osawa E., Tománek D. Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70, № 8. P. 085417.
13. 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. Vol. 65, № 22. P. 224208.
14. Okada S., Saito S., Oshiyama A. New Metallic Crystalline Carbon: Three Dimensionally Polymerized C₆₀ Fullerite // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83, № 10. P. 1986–1989.
15. Burgos E. et al. New Superhard Phases for Three-Dimensional C₆₀-based Fullerites // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85, № 11. P. 2328–2331.
16. Johnson D.F., Mullin J.M., Mattson W.D. High-Velocity Collisions of Nanodiamond // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, № 2. P. 1140–1145.
17. Blank V.D. et al. Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds // *Nanotechnology.* 2018. Vol. 29, № 11. P. 115603.

18. Gust W.H. Phase transition and shock-compression parameters to 120 GPa for three types of graphite and for amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 1980. Vol. 22, № 10. P. 4744–4756.
19. Stavrou E. et al. Synthesis of Ultra-incompressible sp^3 -Hybridized Carbon Nitride with 1:1 Stoichiometry // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 19. P. 6925–6933.
20. Tersoff J. New empirical model for the structural properties of silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56, № 6. P. 632–635.
21. Brenner D.W. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, № 4. P. 783–802.
22. Белоусов Ю.М. Курс квантовой механики. Нерелятивистская теория. М.: Московский физико-технический ин-т (гос. ун-т), 2006. 408 с.
23. Займан Д. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
24. Kohn W. Электронная структура вещества - волновые функции и функционалы плотности // *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
25. Ziesche P., Kurth S., Perdew J.P. Density functionals from LDA to GGA // *Comput. Mater. Sci.* 1998. Vol. 11, № 2. P. 122–127.
26. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
27. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
28. Barnard A.S., Zapol P. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121, № 9. P. 4276–4283.
29. McSkimin H.J., Bond W.L. Elastic Moduli of Diamond // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 105, № 1. P. 116–121.
30. Cohen M.L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids // *Phys. Rev. B*. 1985. Vol. 32, № 12. P. 7988–7991.
31. Yin M.T., Cohen M.L. Will Diamond Transform under Megabar Pressures? // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 50, № 25. P. 2006–2009.
32. Zhao J.-J. et al. Elasticity and mechanical instabilities of diamond at megabar stresses: Implications for diamond-anvil-cell research // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75, № 4. P. 487–488.
33. Ruoff A.L., Luo H. Pressure strengthening: A possible route to obtaining 9 Mbar and metallic diamonds // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70, № 4. P. 2066–2070.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Табл. П1. Значения объемного модуля упругости НКА со сжатым ядром из алмаза.

Внешний размер НКА d , нм	Размер ядра d_c , нм	Степень сжатия ядра α , %	Ориентация n	Объемный модуль B_0 , ГПа
2,7	1,2	10	0	512,3
			1	493,8
			2	498,0
		15	0	513,6
			1	490,3
			2	491,3
		20	0	484,1
			1	482,9
			2	488,2
	1,6	2	0	513,1
			1	478,1
		4	0	511,5
			1	483,7
		6	0	512,4
		10	0	510,1
			1	472,2
			2	488,1
		15	0	466,4
			1	472,3
			2	472,6
		20	0	472,6
			1	449,0
			2	457,9
	2,0	2	0	510,5
			1	458,6
4,8	3,4	10	2	453,9
	3,8	5	1	458,4
	4,0	4	1	451,5
			2	449,6
4,8	4,6	5	0	482,6
		10	2	427,8
		15	0	408,6
5,7	4,2	10	2	448,5
	5,4	5	2	440,3
		10	1	426,3
		15	0	419,0

Табл. П2. Значения объемного модуля упругости НКА со сжатым ядром из фуллерита.

Внешний размер НКА d , нм	Степень сжатия ядра α , %	Объемный модуль B_0 , ГПа
2,7	5	386,2
	10	387,4
	15	403,6
4,8	5	463,0
	10	463,9
	15	461,0
5,7	5	463,1
	15	463,6
	25	467,7

Табл. П3. Значения объемного модуля упругости НКА без сжатого ядра.

Внешний размер НКА d , нм	Объемный модуль B_0 , ГПа
1,2	598,7
1,8	555,1
2,3	528,4
2,7	511,4
3,7	495,7
4,8	484,4
5,7	479,4