Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики
Кафедра физики и химии наноструктур

Направление подготовки / специальность: 03.04.01 Прикладные математика и физика (магистратура)
Направленность (профиль) подготовки: Химическая физика

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

(магистерская диссертация)

Студент:
Хабибрахманов Алмаз Ильдарович



_____
(подпись студента)

Научный руководитель:
Сорокин Павел Борисович,
д-р физ.-мат. наук, доц.



_____
(подпись научного руководителя)

Консультант *(при наличии)*:
_____
_____
(подпись консультанта)

Москва 2020

АННОТАЦИЯ

С. 76, рис. 26, табл. 7, библ. 114

В работе изучено два типа углеродных алмазоподобных наноструктур: нанокластеры алмаза и аморфные алмазоподобные пленки. Для нанокластеров алмаза методом *ab initio* расчетов было проведено исследование атомной структуры и механической жесткости. Предложен подход средней жесткости связей, позволяющий однозначно охарактеризовать механическую жесткость наноразмерных структур, получено, что наноалмазы превосходят монокристалл алмаза по этой величине. Для аморфных алмазоподобных пленок методами классической молекулярной динамики изучен возможный метод их получения из многослойного графена при облучении быстрыми тяжелыми ионами. Также рассмотрена термическая стабильность таких пленок и их структурные свойства.

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Введение 5

1.1 Сверхжесткие углеродные материалы 5

1.2 Трудности в определении жесткости для наноструктур 7

1.3 Облучение ионами как способ модификации наноструктур 9

1.4 Аморфный алмазоподобный углерод 11

Глава 2. Методы исследований 13

2.1 Теория функционала электронной плотности 13

2.1.1 Краткая предыстория метода 13

2.1.2 Теоремы Хоэнберга – Кона 14

2.1.3 Самосогласованные уравнения Кона – Шэма 15

2.1.4 Приближение локальной плотности 18

2.1.5 Приближение обобщенного градиента 19

2.1.6 Алгоритм расчета с помощью теории функционала плотности 20

2.2 Моделирование с использованием эмпирических потенциалов 22

2.2.1 Многочастичный потенциал Терсоффа 22

2.3 Двухтемпературная модель молекулярной динамики 25

Глава 3. Механическая жесткость нанокластеров алмаза 28

3.1 Подходы к описанию жесткости 28

3.1.1 Объемный модуль упругости 28

3.1.2 Средняя жесткость связей 29

3.2 Вычислительный метод и детали расчетов 30

3.3 Алмаз и графен как референсные структуры 30

3.4 Рассмотренные структуры 32

3.5 Рассмотренные определения объема 37

3.6 Неоднозначность объемного модуля упругости 38

3.7 Средняя жесткость связей как однозначная характеристика механической жесткости ковалентных наноструктур 40

3.8 Структуры с дефектами 45
3.9 Выводы к главе 46
Глава 4. Аморфные алмазоподобные пленки 48
4.1 Получение аморфных пленок из многослойного графена при облучении быстрыми тяжелыми ионами 48
4.1.1 Вычислительный метод и выбор межатомного потенциала 48
4.1.2 Параметры двухтемпературной модели 50
4.1.3 Определение подходящего диапазона энергий ионов 52
4.1.4 Влияние числа слоев на структурные изменения в графене 53
4.1.5 Подбор оптимальной дозы облучения 55
4.2 Моделирование атомной структуры и термической стабильности аморфных алмазоподобных пленок нанометровой толщины 57
4.2.1 Методика получения пленок и детали расчетов 57
4.2.2 Моделирование термической стабильности 59
4.3 Выводы к главе 63
Заключение 64
Благодарности 65
Список литературы 66
Приложения 74
П1. Уравнения состояния 74
П2. Соотношения между объемным модулем упругости и средней жесткостью связей 74

ГЛАВА 1 ВВЕДЕНИЕ

1.1 Сверхжесткие углеродные материалы

Поиск сверхтвердых материалов является важной и актуальной задачей современного материаловедения. Повышенный интерес к ним обуславливается их широким применением в технологии, промышленности, космической индустрии [1]. Сверхтвердыми принято называть материалы, чья твердость по Виккерсу (H_V) превышает 40 ГПа [2]. Однако твердость зависит от многих параметров измерения (метод измерения, радиус индентора, нагрузка и др.) и не имеет четкого однозначного определения [1]. Поэтому вместо твердости зачастую оперируют модулями упругости материалов (объемный модуль упругости B, модуль Юнга Y, модуль сдвига G), которые характеризуют их механическую жесткость. Это оправдано тем, что для многих материалов существует корреляция между величинами модулей упругости и твердости [1–3]. По этой причине целесообразно называть материалы, обладающие высокими (сопоставимыми с кристаллом алмаза или больше) модулями упругости, сверхжесткими.

Углеродные материалы занимают особое место среди сверхтвердых и сверхжестких материалов. Благодаря малому размеру атома углерода и его способности образовывать прочные ковалентные связи алмаз является самым твердым и жестким ($B_0 = 442$ ГПа, $G = 576$ ГПа) кристаллом в природе. Уникальное строение электронной оболочки атома углерода позволяет ему образовывать sp-, sp^2- и sp^3-гибридизованные связи, что приводит к большому разнообразию полиморфов углерода. Поэтому среди сверхжестких материалов особенно много углеродных. В качестве наиболее известных примеров можно привести углеродные нанотрубки, графит и графен, все они обладают модулем Юнга $Y \sim 1$ ТПа [4–6]. Стоит также упомянуть структуры на основе полимеризованных фуллеритов [7,8] и аморфный алмазоподобный углерод [9], обладающие высокой износостойкостью.

Помимо этого, в последние 20 лет наблюдался бурный рост экспериментальных исследований нанополикристаллического алмаза, направленных на получение материала, превосходящего алмаз по своей жесткости. В работе [10] сообщалось о получении из графита поликристаллов алмаза с характерным размером зерна 10-20 нм, которые превосходили по твердости монокристаллы алмаза. В 2005 году было обнаружено [11], что агрегированные алмазные нанопровода диаметром 5-20 нм превосходят кристалл алмаза по величине объемного модуля упругости ($B_0 = 491$ ГПа). Позднее, этим же коллективом авторов были получены сферические частицы нанополикристаллического алмаза размером ~10-20 мкм (размер кристаллических зерен при этом составлял менее 50 нм), которые также

демонстрировали повышенные значения объемного модуля упругости [12,13] $B_0 = 489$ и 482 ГПа, соответственно. Наконец, в работах [14,15] был исследован нанополикристаллический алмаз с дефектами двойникования. В статье [14] для этого материала, синтезированного из графита, было показано увеличение упругих констант до 3% по сравнению с монокристаллом алмаза, тогда как в работе [15] сообщалось о превосходстве аналогичного материала, полученного из онионов, над алмазом по величине твердости.

Таким образом, существует ряд экспериментальных свидетельств о том, что нанополикристаллический алмаз может превосходить монокристалл по механической жесткости. В качестве структурных блоков нанополикристаллов можно выделить наноалмазы – изолированные кластеры алмаза размером в несколько нм, поэтому сверхжесткость нанополикристаллов может служить предпосылкой для поиска сверхжесткости у наноалмазов. Однако до недавнего времени механические свойства самих наноалмазов оставались неисследованными, хотя их структурные, электронные и магнитные свойства привлекают к себе заметный интерес и активно изучаются уже не одно десятилетие [16–18]. Тем не менее, последние экспериментальные свидетельства о сверхжесткости наноалмазов [19,20] указывают, что их механические свойства также заслуживают детального исследования. В этих работах по зависимости смещения линий в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) наноалмазов от давления была оценена величина их объемного модуля упругости: $B_0 = 564$ ГПа [19] и $B_0 = 607$ ГПа [20].

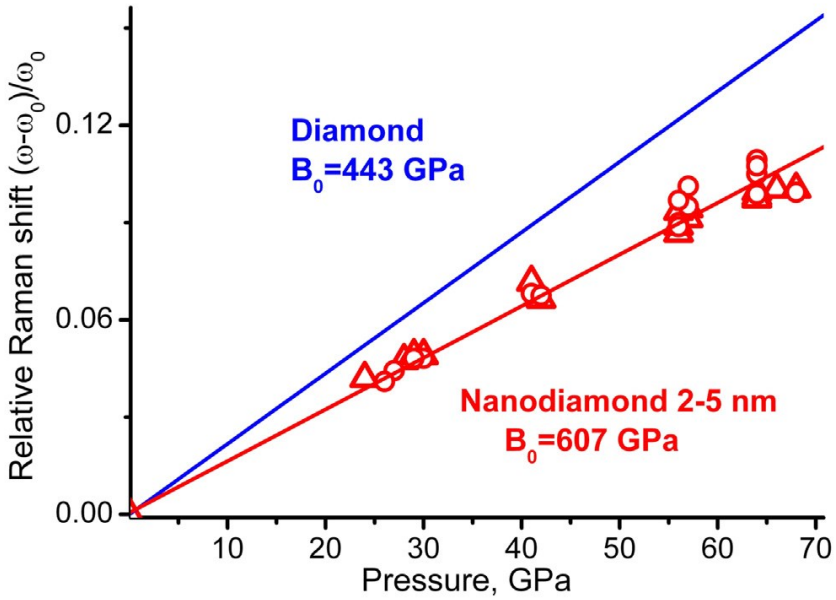


Рис. 1.1. Экспериментальная зависимость относительного смещения линий в спектре КРС от давления для наноалмазов размером 2-5 нм и кристалла алмаза [20].

В работе [20] при участии автора диссертации уже была предложена теоретическая модель, основанная на расчетах методом эмпирических потенциалов, которая позволила

качественно объяснить экспериментально наблюдаемый эффект (представленные в [20] результаты вошли в бакалаврскую работу автора). Однако ясно, что для более корректного описания эффектов реконструкции поверхности, которые должны играть ключевую роль в определении равновесной атомной структуры и механической жесткости наноалмазов, необходимо проведение расчетов из первых принципов. Таким образом, первая часть данной магистерской диссертации (Глава 3) посвящена *ab initio* исследованию жесткости нанокластеров алмаза. Это является логическим продолжением и расширением исследований, которые проводились автором диссертации в бакалавриате.

1.2 Трудности в определении жесткости для наноструктур

Как уже было упомянуто, для объемных материалов в качестве меры жесткости обычно используют модули упругости. По своей размерности (ГПа) эти величины соответствуют отношению упругой энергии к объему – объемной плотности энергии. Однако при переходе к наноразмерным структурам макроскопическое по своей сути понятие объема теряет свой четкий физический смысл. Действительно, затруднительно определить, что такое объем (радиус) одного атома или толщина листа графена моноатомной толщины. Конечно, можно договориться определять такой объем каким-либо выбранным способом (например, брать за радиус атома расстояние, на котором плотность вероятности для валентных электронов в e раз меньше максимального значения), но такой выбор никогда не будет однозначным и более предпочтительным, чем другие возможные определения объема. С точки зрения экспериментального измерения и теоретического расчета упругих модулей эта неустранимая неоднозначность в объеме ведет к аналогичной неопределенности в величинах рассчитанных или измеренных модулей [21]. Дело в том, что как в эксперименте, так и в теории неизбежно приходится нормировать измеренные или рассчитанные напрямую *однозначные* параметры материала на величину его объема. Для большей ясности рассмотрим несколько примеров.

Впервые проблема неопределенности упругих модулей возникла и широко обсуждалась при изучении углеродных нанотрубок, которые фактически были первым подробно исследованным низкоразмерным материалом [22]. Один из наиболее распространенных подходов заключается в проведении аналогии с графитом, в котором атомы углерода также находятся в sp^2-гибридизации. Исходя из этой аналогии, толщина стенки нанотрубки t приравнивается к межслоевому расстоянию в графите t = 3.4 Å, что приводит к модулю Юнга $Y \sim 1$ ТПа (см. работы [23,24] и ссылки в них). Этот же подход часто применяется и в экспериментальных исследованиях [4,25–28], а полученные значения модуля Юнга в основном укладываются в диапазон 0.95 – 1.3 ТПа. Второй подход к

определению толщины стенки нанотрубка и ее модуля Юнга был предложен Якобсоном [29]. В нем нанотрубка моделируется как упругая сплошная оболочка, механические свойства которой полностью характеризуются 3 величинами: плоскостной жесткостью C, изгибной жесткостью D и коэффициентом Пуассона ν, – причем все они могут быть однозначно определены из атомистического моделирования. При помощи классических соотношений $C = Y \cdot t$, $D = Y \cdot t^3/12(1 - \nu^2)$ [29] из теории упругости для упругих оболочек можно формально ввести модуль Юнга Y и толщину стенки t нанотрубки в рамках данной модели. Полученная таким образом величина Y = 5.5 ТПа (толщина стенки при этом оказывается t = 0.066 нм) в 5 раз отличается от экспериментальных и теоретических результатов [16]. Вместе с тем, модель упругой оболочки для нанотрубок является полностью самосогласованной и корректно предсказывает поведение нанотрубок при изгибе даже вне линейного режима деформации [29]. Это противоречие активно обсуждалось и даже получило название «парадокс Якобсона» [16]. Позднее модель Якобсона была обобщена, и было показано [23], что в ее рамках толщина стенки нанотрубки (листа графена) оказывается разной для различных типов деформаций.

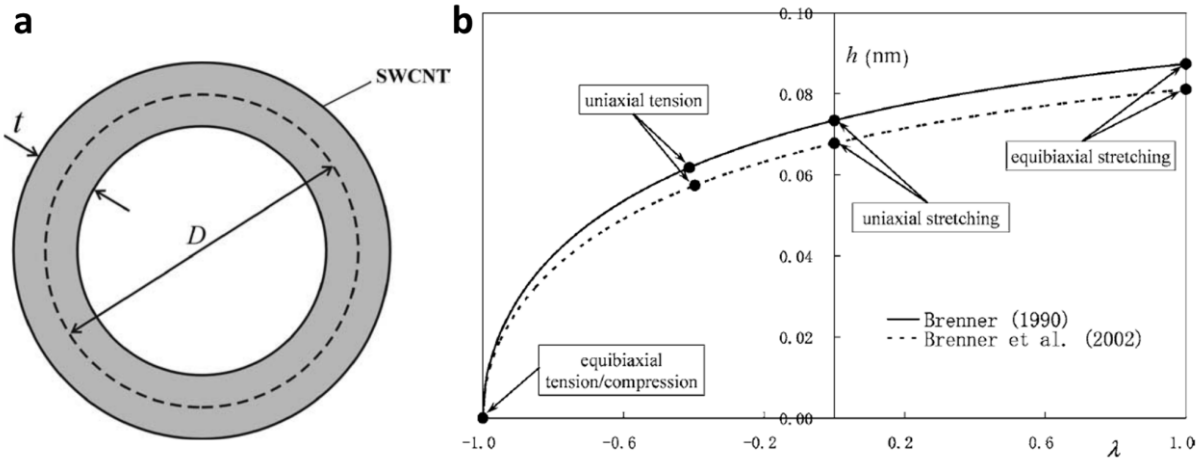


Рис. 1.2. (**a**) Схематичное изображение сечения одностенной углеродной нанотрубки. D – диаметр трубки, t – толщина ее стенки. Изображение заимствовано из работы [30]. (**b**) Зависимость толщины стенки в рамках модели Якобсона от типа деформации нанотрубки [23].

Таким образом, в модели упругой оболочки толщина стенки является лишь варьируемым параметром, а не материальной характеристикой нанотрубки. Помимо описанных, было предложено еще несколько подходов к определению толщины стенки нанотрубки: приравнивание к удвоенной длине связи C–C в нанотрубке (t = 0.282 нм) [31], моделирование методом конечных элементов (t = 0.147 нм) [30], рассмотрение области локализации электронной плотности нанотрубки (t = 0.32 нм) [32]. Все предложенные толщины и соответствующие величины модуля Юнга укладываются в ранее обозначенные

диапазоны 0.066 – 0.34 нм и 0.95 – 5.5 ТПа, при этом их произведение остается примерно постоянным и равным $Y \cdot t \approx 340 – 360$ Н·м$^{-1}$ [24].

Помимо нанотрубок, аналогичная ситуация характерна и для фуллеренов. Впервые их объемный модуль упругости был аналитически оценен в работах Руоффов [33,34] из представления о молекуле C_{60} как о сплошной однородной деформируемой среде, имеющей форму усеченного икосаэдра и обладающей упругими характеристиками графита. Полученные формальные значения $B_0 = 843$ ГПа [33] и $B_0 = 903$ ГПа [34] примерно в 2 раза превосходят величину $B_0 = 442$ ГПа для алмаза. Позднее, в работе [35] в том же приближении для объема C_{60} как объема усеченного икосаэдра из первых принципов была рассчитана величина $B_0 = 874$ ГПа. В то же время, при оценке объема C_{60} как объема сферической оболочки толщиной t, которая также была рассмотрена в работе [35], появляется гиперболическая зависимость $B_0(t)$. В частности, при t = 3.4 Å получается $B_0 = 640$ ГПа [35], что заметно ниже предсказаний, полученных в приближении сплошного объема фуллерена. Вообще говоря, можно получить произвольную величину B_0 для фуллеренов (как и Y для нанотрубок), подобрав соответствующим образом параметр толщины t.

Таким образом, существует неустранимая проблема, связанная с неоднозначностью объема на атомном масштабе, которая приводит к неоднозначности упругих модулей, рассчитанных для наноструктур. Поскольку нет никаких физических соображений, позволяющих выбрать более правильное среди возможных определений толщины (объема) на наноуровне, то принципиально нельзя определить и правильное значение модуля упругости. Поэтому в данной работе предлагается использовать в качестве меры несжимаемости наноструктур среднюю жесткость связей k_0. Эта величина имеет размерность Н·м$^{-1}$ и, в отличие от B_0, не страдает от неопределенности объема, а является однозначной характеристикой, которая позволяет сравнивать ковалентные наноструктуры по жесткости как между собой, так и с объемными кристаллами. Стоит отметить, что константы жесткости связей и ранее часто использовались в исследованиях механических свойств наноструктур, но в основном лишь для пересчета их в упругие модули (для выбранного определения объема). Особенность данной работы, напротив, состоит в том, что k_0 рассматривается как первичная механическая характеристика на наномасштабе.

1.3 Облучение ионами как способ модификации наноструктур

При облучении энергичными частицами в твердых телах, как правило, образуется множество дефектов, и свойства материала ухудшаются. В связи с этим бытует мнение, что облучение материала ионными или электронными пучками может только навредить

материалу. Однако несмотря на ущерб, который наносится структуре на атомном уровне, в целом облучение может оказывать и положительный эффект на мишень. Исторически первым и важным примером такого влияния может служить ионная имплантация в полупроводниках [36]. В последние десятилетия число таких примеров положительного воздействия облучения на вещество активно растет.

Говоря о наноструктурах, стоит прежде всего упомянуть об экспериментах, где под воздействием облучения в электронном микроскопе наблюдалось соединение («сваривание») нанотрубок между собой [37,38] и образование внутри них молекул фуллеренов C_{60} [39]. Хотя эти работы и не имели прямого практического значения, в них была показана возможность модификации материала путем его наноструктурирования. Помимо этого, было обнаружено, что под воздействием электронного облучения и высокой температуры в онионах может происходить алмазообразование [40], а ионное облучение может быть использовано как инструмент для разрезания графена на наноленты [41]. Наконец, совсем недавно было продемонстрировано, что графен может быть наноструктурирован за счет облучения быстрыми тяжелыми ионами [42,43]. В графене при этом формируются поры радиусом в десятки нм, а их упорядоченное расположение может рассматриваться как решетка квантовых антиточек, что позволяет управлять электронными свойствами полученной наноструктуры. Интересно также и то, что края пор в графене при этом тоже оказываются «сваренными» [43]. Это свидетельствует о том, что облучение ионами потенциально может приводить к соединению отдельных графеновых слоев между собой.

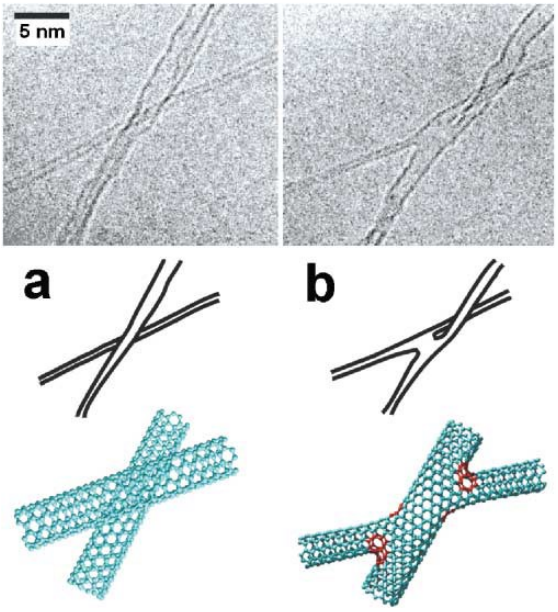


Рис. 1.3. Две скрещенные одностенные углеродные нанотрубки (**a**) до и (**b**) после облучения электронным пучком в течение 60 секунд [38].

Таким образом, на сегодняшний день облучение вещества ионами (электронами) является одним из передовых инструментов для модификации его структуры и свойств на наномасштабе. Высокие энергии ионов приводят к большому выделению тепла в мишени, что потенциально может создавать условия, необходимые для протекания фазовых превращений.

1.4 Аморфный алмазоподобный углерод

Аморфный алмазоподобный углерод (*diamond-like carbon*, DLC) – это метастабильная форма аморфного углерода, содержащая значительную долю sp^3-связей. Благодаря этому по части своих свойств (твердость, упругие модули, химическая инертность, ширина запрещенной зоны) DLC довольно близок к алмазу (Табл. 1), но при этом эти свойства достигаются в однородной разупорядоченной структуре, которая существенно дешевле алмаза в производстве. Это выгодно отличает пленки DLC от других материалов, и поэтому они находят обширное применение в качестве защитного покрытия для оптических окон, магнитных дисков, микроэлектромеханических устройств [9].

Табл. 1. Упругие свойства DLC в сравнении с кристаллом алмаза, измеренные методом рассеяния Мандельштама-Бриллюэна. Данные взяты из обзора [9].

	sp^3, %	Плотность, г/см^3	Y, ГПа	G, ГПа	B_0, ГПа
ta-C	88	3.26	757	337	334
ta-C:H (30% H)	70	2.35	300	115	248
алмаз	100	3.515	1145	534	445

В силу своей разупорядоченности, аморфный углерод (*a*-C) не имеет строго определенной структуры и состава, а включает в себя различные подтипы материалов (сажи, угли, стекловидный углерод и др.), различающиеся по плотности и другим свойствам. Отдельно выделяют аморфный углерод с высокой (более 40%) долей sp^3-связей, который принято называть тетраэдрическим аморфным углеродом (*ta*-C). В случае значительного содержания водорода фазы аморфного углерода sp^2- и sp^3-типа обозначают как *a*-C:H и *ta*-C:H, соответственно, при этом доля sp^3-связей в *ta*-C:H обычно получается ниже, чем в *ta*-C [9]. Таким образом, в терминах приведенной классификации под DLC в первую очередь следует понимать фазы типа *ta*-C и *ta*-C:H (Рис. 1.4a). Также хорошо известно [9,44,45], что степень sp^3-гибридизации аморфного углерода напрямую зависит от его плотности (Рис. 1.4b), поэтому плотность является важной макроскопической характеристикой аморфного углерода.

Состав и структура разных типов *a*-C определяются, прежде всего, методом получения. Основными такими методами являются: распыление графитовой мишени аргоновой плазмой, осаждение из ионных пучков, импульсное лазерное осаждение, усиленное плазмой химическое осаждение из газовой фазы [9]. Таким образом, фактически единственным принципом, положенным в основу этих методик, является осаждение отдельных ионов или молекул, т.е. структура собирается «снизу вверх». Поэтому как с научной, так и с практической точки зрения было бы интересно предложить альтернативный физический принцип, который можно положить в основу новых методов синтеза аморфных углеродных пленок.

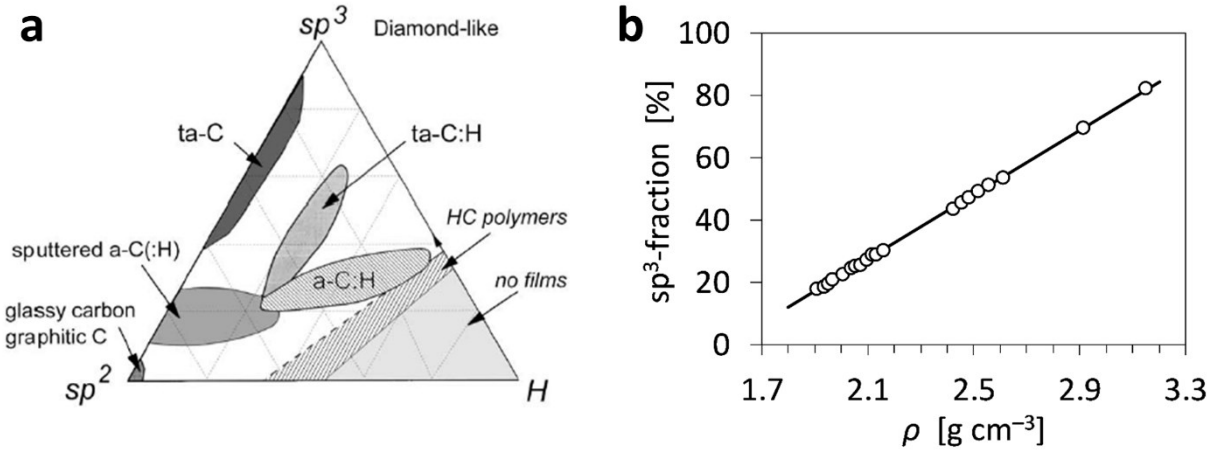


Рис. 1.4. (**a**) Тройная фазовая диаграмма химического связывания в системах аморфный углерод – водород [9]. (**b**) Экспериментальная зависимость доли sp^3-атомов от плотности аморфного углерода [44]. Черной линией изображена аппроксимация линейным законом.

В этой связи, во второй части диссертации (Глава 4) теоретически исследуется возможность получения квазидвумерных пленок DLC из многослойного графена путем его облучения ионами высокой энергии, а также термическая стабильность таких пленок. Как было описано в разделе 1.3, облучение вещества уже достаточно давно и успешно используется для получения наноструктурированных материалов, в частности, графена. При взаимодействии энергичных ионов с мишенью в ней локально создаются экстремальные условия, благодаря чему возможно интенсивное образование дефектов и разупорядочивание исходной структуры. Таким образом, есть все предпосылки для исследования того, реально ли получение равномерно аморфизованных пленок из графена под воздействием ионного облучения. В случае успеха это был бы уникальный метод, позволяющий синтезировать 2D-DLC пленки нанометровой толщины, причем их толщина может легко контролироваться за счет изменения числа слоев в исходной графеновой пленке.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Теория функционала электронной плотности

2.1.1 Краткая предыстория метода

С точки зрения квантовой механики, описание любой системы сводится к решению уравнения Шредингера для нахождения волновой функции основного состояния системы Ψ, заключающей в себе информацию о всех ее свойствах. Для стационарной нерелятивистской N-электронной системы в рамках приближения Борна-Оппенгеймера оно имеет вид (все формулы в данной главе приведены в атомных единицах: $e = \hbar = m_e = 1$):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{2.1}$$

где E – электронная энергия, $\Psi = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ – пространственные и спиновая координаты электрона i, $\hat{H}$ – электронный гамильтониан:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ex} + \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N} V_{ex}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2.2}$$

Здесь $V_{ex}(\mathbf{r}_i)$ – внешний потенциал, действующий на электрон i. В отсутствие внешних полей он обусловлен электростатическим взаимодействием с ядерными зарядами Z_α:

$$V_{ex}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \tag{2.3}$$

Однако точное аналитическое решение уравнения Шредингера возможно лишь для случая атома водорода, поэтому фактически сразу после возникновения квантовой механики люди стали заниматься разработкой приближенных методов, которые позволили бы решать его для многоэлектронных систем. Одним из первых таких приближений стала модель Томаса – Ферми [46,47]. Несмотря на то, что эта модель оказалась слишком грубой для описания реальных систем (к примеру, данная модель даже не предсказывает образование связей в молекулах [48]), в ней впервые была выдвинута важная идея рассмотрения полной энергии атома как функционала электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = N\int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \tag{2.4}$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \tag{2.5}$$

Это позволяет перейти от описания на языке волновых функций, который зависят от $3N$ пространственных переменных, к гораздо более простому описанию в терминах $\rho(\mathbf{r})$ – функции всего лишь 3 переменных. Чуть позже были разработаны методы Хартри

[49] и Хартри – Фока [50], ставшие впоследствии классикой квантовой химии. В подходе Хартри – Фока получила свое развитие концепция самосогласованного поля и одночастичных орбиталей метода Хартри, при этом в явном виде было учтено обменное взаимодействие (корреляционная энергия, однако, по-прежнему не учитывалась). Однако последнее привело к нелинейным относительно орбиталей уравнениям, что сделало их решение крайне затратным (вычислительная сложность растет как $O(N^4)$). Вскоре Слэтер скомбинировал идеи самосогласованного поля и одноэлектронных орбиталей из метода Хартри – Фока и электронной плотности из модели Томаса – Ферми в методе $X\alpha$ [51]. Важным упрощением его подхода была замена точного выражения для обменного потенциала в методе Хартри – Фока на приближенное, что позволило заметно ускорить расчеты. Все эти работы заложили фундамент для теории функционала плотности и явились ее необходимыми предпосылками. Вместе с тем, все еще оставалась проблема учета корреляционной энергии и высокой вычислительной трудности методов, работающих в представлении волновых функций.

2.1.2 Теоремы Хоэнберга – Кона

Основываясь на предыдущих работах, в 1964 году Хоэнберг и Кон разработали теорию функционала плотности – *Density Functional Theory* (DFT) [52]. Основная идея метода заключается в том, что электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ определяет все свойства системы в основном состоянии. Хоэнберг и Кон сформулировали и доказали две теоремы, которые обосновывают данный подход.

Первая теорема гласит, что внешний потенциал $V_{ex}(\mathbf{r})$, в который помещена связанная система взаимодействующих электронов, *однозначно* (с точностью до аддитивной константы) определяется электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ этой системы. В оригинальной формулировке теорема была доказана для невырожденных состояний, однако позже было показано, что требование невырожденности основного состояния легко снимается [48]. Также стоит подчеркнуть, что $V_{ex}(\mathbf{r})$ не ограничивается лишь кулоновским взаимодействием с ядрами, а может включать в себя и другие взаимодействия (например, электромагнитное поле). Поскольку $\rho(\mathbf{r})$ определяет и число электронов N, то из теоремы следует, что $\rho(\mathbf{r})$ полностью определяет гамильтониан и электронные свойства системы в основном состоянии. Таким образом, полную энергию можно представить в виде функционала $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ex}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ex}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad (2.6)$$

где $F_{\text{HK}}[\rho]$ – универсальный функционал Хоэнберга – Кона, не зависящий от вида внешнего потенциала $V_{ex}(\mathbf{r})$:

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{2.7}$$

Вторая теорема Хоэнберга – Кона утверждает, что для любой электронной плотности $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, такой что $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ и $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ справедливо неравенство: $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$, где E_0 – энергия основного состояния. Последнее неравенство определяет вариационный принцип: основное состояние соответствует минимуму функционала энергии (2.6). Для нахождения минимума воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Тогда с учетом (2.5) условие стационарности функционала (2.6) запишется следующим образом:

$$\delta\left\{E[\rho] - \mu\left[\int \rho(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r} - N\right]\right\} = 0 \tag{2.8}$$

что дает уравнение для химического потенциала системы μ:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ex}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{2.9}$$

Уравнение (2.8) является центральным в теории функционала плотности. Если бы был известен точный вид функционала $F_{\text{HK}}[\rho]$, решение этого уравнения дало бы точную электронную плотность для системы в основном состоянии. Однако, к сожалению, точное выражение для функционала (2.7) не известно, и сама теория функционала плотности не дает «рецепта» для его построения. Однако уже тот факт, что данная теория принципиально является точной, дал толчок к развитию вычислительных подходов, позволяющих применить ее к реальным системам.

2.1.3 Самосогласованные уравнения Кона – Шэма

Первым и главным таким подходом стал метод Кона – Шэма [53], окончательно сформировавший DFT в ее современном виде и превративший ее в рабочий инструмент для проведения расчетов. Фактически, Кон и Шэм переформулировали теорию Хоэнберга – Кона в виде, более удобном для практической реализации метода, при этом сама теория осталась точной. Ключевым отличием теории Кона – Шэма по сравнению с моделью Томаса – Ферми стал более корректный метод учета кинетической энергии электронов. Для этого Кон и Шэм ввели в рассмотрение систему невзаимодействующих электронов с гамильтонианом, в котором отсутствуют слагаемые электрон-электронного взаимодействия:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N} V_s(\mathbf{r}_i) \tag{2.10}$$

Основное состояние такой системы точно описывается волновой функцией в виде детерминанта Слэтера:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det\left[\psi_1\psi_2\ldots\psi_N\right] \tag{2.11}$$

где ψ_i – это N низших собственных состояний одноэлектронного гамильтониана $\hat{h}_s$:

$$\hat{h}_s\psi_i = \left[-\frac{\Delta}{2} + V_s(\mathbf{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \tag{2.12}$$

Тогда для кинетической энергии и электронной плотности имеем:

$$T_s[\rho] = \left\langle\Psi_s\middle|\sum\left(-\frac{\Delta_i}{2}\right)\middle|\Psi_s\right\rangle = \sum_{i=1}^{N}\left\langle\psi_i\middle|-\frac{\Delta}{2}\middle|\psi_i\right\rangle \tag{2.13}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N}\left|\psi_i(\mathbf{r})\right|^2 \tag{2.14}$$

Вернемся теперь к системе взаимодействующих электронов. Перепишем универсальный функционал (2.7) в виде:

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \tag{2.15}$$

где $E_{\text{H}}[\rho]$ – функционал Хартри (энергия межэлектронного отталкивания):

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{2.16}$$

и $E_{\text{XC}}[\rho]$ – обменно-корреляционный функционал, который *по определению* равен:

$$E_{\text{XC}}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_{\text{H}}[\rho] \tag{2.17}$$

Тогда уравнение Эйлера (2.9) принимает вид:

$$\mu = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{2.18}$$

где вводится эффективный потенциал Кона – Шэма $V_{eff}(\mathbf{r})$ и обменно-корреляционный потенциал $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ex}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\mathrm{H}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = V_{ex}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r}) \tag{2.19}$$

$$V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{2.20}$$

Далее, нетрудно заметить, что уравнение (2.18) вкупе с условием (2.5) математически эквивалентно уравнению (2.9) для системы *невзаимодействующих* электронов, движущихся во внешнем потенциале $V_{eff}(\mathbf{r})$. Поэтому для заданного потенциала $V_{eff}(\mathbf{r})$ можно получить $\rho(\mathbf{r})$, удовлетворяющую уравнению (2.18), просто решая N одноэлектронных уравнений:

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \tag{2.21}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \left|\psi_i(\mathbf{r})\right|^2 \tag{2.22}$$

Здесь $V_{eff}(\mathbf{r})$ зависит от $\rho(\mathbf{r})$ через (2.20), так что уравнения (2.19), (2.21) и (2.22) должны решаться самосогласованно и называются уравнениями Кона – Шэма. Из функционала полной энергии (2.6) с учетом (2.15), (2.19), (2.20) и (2.21) можно получить выражение для вычисления полной энергии:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\mathrm{XC}}[\rho] - \int V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.23}$$

В качестве краткого анализа стоит отметить, что уравнения Кона – Шэма имеют форму аналогичную уравнениям Хартри за исключением того, что в них входит локальный потенциал $V_{eff}(\mathbf{r})$ более общего вида. Поэтому вычислительные затраты на решение уравнений Кона – Шэма немногим больше, чем для уравнений Хартри, но заметно меньше, чем для уравнений Хартри – Фока, поскольку в последние входит *нелокальный* потенциал. Тем не менее, все три теории: Хартри, Хартри – Фока и Кона – Шэма – описывают многоэлектронную систему как систему невзаимодействующих электронов в самосогласованном эффективном потенциале. При этом важным преимуществом точной теории Кона – Шэма по сравнению с методом Хартри – Фока (принципиально приближенным) является полное включение обменно-корреляционных взаимодействий в уравнения теории.

2.1.4 Приближение локальной плотности

Для проведения расчетов с использованием DFT необходимо, однако, иметь приближение для обменно-корреляционного функционала $E_{XC}[\rho]$, поскольку в общем виде он неизвестен. Таким образом, DFT как теория является точной, но любая практическая реализация метода DFT является по своей сути приближением. Наиболее простым является приближение локальной плотности – *Local Density Approximation* (LDA), которое было предложено в оригинальной работе Кона и Шэма [53]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}\big(\rho(\mathbf{r})\big)d\mathbf{r} \tag{2.24}$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \tag{2.25}$$

Здесь $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ – нормированная на одну частицу обменно-корреляционная энергия *однородного электронного газа* с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Согласно (2.25), она может быть разделена на сумму отдельно обменной энергии ε_x и корреляционной энергии ε_c. Для ε_x известно простое явное выражение:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}\right)^{1/3} = -\frac{C_x}{r_s} \tag{2.26}$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})}\right)^{1/3},\ C_x = \frac{3}{4\pi}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \approx 0.458 \tag{2.27}$$

где r_s – радиус сферы, приходящейся на один электрон (радиус Зейтца). Для ε_c такое явное выражение отсутствует, однако ε_c для разных значений r_s была с хорошей точностью (~1%) рассчитана Сиперли и Элдером (Ceperley, Alder) [54] при помощи квантового метода Монте-Карло. Затем на основе этих значений при помощи интерполяции были получены [55] аналитические выражения (приведены для общего случая спин-поляризованного газа):

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^U(r_s) + f(\zeta)[\varepsilon_c^P(r_s) - \varepsilon_c^U(r_s)] \tag{2.28}$$

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2},\ \zeta = \frac{\rho_\uparrow - \rho_\downarrow}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow} \tag{2.29}$$

$$\varepsilon_c^i(r_s) = \begin{cases} A_i \ln(r_s) + B_i + C_i r_s \ln(r_s) + D_i r_s, & r_s < 1 \\ \dfrac{\gamma_i}{1 + \beta_1^i \cdot \sqrt{r_s} + \beta_2^i \cdot r_s}, & r_s \geq 1 \end{cases} \qquad i = U, P \tag{2.30}$$

Здесь ζ – степень спиновой поляризации, $f(\zeta)$ – интерполирующая функция, а численные коэффициенты в формуле (2.30) представлены в Табл. 2. Индекс $i = U$ (unpolarized)

соответствует неполяризованному ($\zeta = 0$), а $i = P$ (polarized) – полностью поляризованному ($\zeta = 1$) однородному электронному газу.

Табл. 2. Коэффициенты для расчета энергии корреляции (2.30) неполяризованного (U) и поляризованного (P) однородного электронного газа. Значения приведены согласно оригинальной работе [55] в атомных единицах.

	A	B	C	D	γ	β_1	β_2
U	0.0311	–0.0480	0.0020	–0.0116	–0.1423	1.0529	0.3334
P	0.01555	–0.0269	–0.0007	–0.0048	–0.0843	1.3981	0.2611

Таким образом, основная идея LDA заключается в том, что неоднородная электронная система *локально* может быть рассмотрена как однородный электронный газ с такой же плотностью. Из этого следует, что LDA применимо к металлам и системам с медленно меняющейся плотностью, однако нет формальных оснований, оправдывающих его применение для атомов и молекул, где плотность меняется крайне резко. Но практика расчетов показывает, что LDA дает энергии ионизации атомов и энергии связи твердых тел с неплохой точностью (10-20%), как правило, завышая их (*overbinding*). При этом ошибка в определении атомной геометрии составляет всего 1-2%. Все это обусловило широкую популярность метода DFT-LDA.

2.1.5 Приближение обобщенного градиента

Несмотря на простоту LDA, точность этого приближения все же далека от приемлемой для целей вычислительной химии. Дальнейшее развитие DFT привело к возникновению обобщенно-градиентного приближения – *Generalized Gradient Approximation* (GGA). GGA основывается на LDA и представляет собой целое семейство функционалов. Их общей особенностью является то, что при расчете учитывается зависимость обменно-корреляционной энергии не только от плотности $\rho(\mathbf{r})$, но и от ее градиента:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}\left[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}\right] = \int f\left(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}\right) d\mathbf{r} \tag{2.31}$$

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{GGA}} + E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{GGA}} \tag{2.32}$$

Наиболее популярным функционалом GGA является функционал Пердью-Бурка-Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) [56], ставший на сегодняшний день стандартом в приложениях DFT к твердым телам. Корреляционная часть функционала PBE имеет вид:

$$E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{PBE}}\left[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}\right] = \int \left[\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)\right]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{2.33}$$

$$t = \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/6} \frac{s}{\phi(\zeta) r_s^{1/2}}, \quad s = \frac{|\nabla \rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} \tag{2.34}$$

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2}\left[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}\right] \tag{2.35}$$

$$H = \gamma \phi^3 \ln\left\{1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4}\right]\right\} \tag{2.36}$$

$$A = \left(\frac{\beta}{\gamma}\right) \frac{1}{\exp[-\varepsilon_c(r_s, \zeta)/\gamma\phi^3] - 1} \tag{2.37}$$

где $\beta = 0.066725$, $\gamma = 0.031091$, t и s – безразмерные градиенты плотности ρ, $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ – энергия корреляции (2.28) однородного электронного газа.

Обменная часть функционала выражается в более простой форме:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \varepsilon_x(\rho) F_X(s) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.38}$$

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \tag{2.39}$$

где $\kappa = 0.804$, $\mu = 0.21951$, $\varepsilon_x(\rho)$ – обменная энергия однородного электронного газа (2.26). Соответствующий спин-поляризованный обменный функционал находится по правилу:

$$E_X^{PBE}\left[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow\right] = \frac{1}{2}\left(E_X^{PBE}\left[2\rho_\uparrow\right] + E_X^{PBE}\left[2\rho_\downarrow\right]\right) \tag{2.40}$$

В целом, GGA во многом исправляет ошибки LDA: в среднем с меньшей ошибкой описывает энергии связывания молекул и твердых тел, как правило, немного их занижая (*underbinding*); дает более близкие к экспериментальным значения постоянных решетки и объемных модулей [57]. Благодаря этому GGA может рассматриваться как улучшение по сравнению LDA. Вместе с этим, следует понимать, что это улучшение, увы, не является систематическим, так что GGA не заменяет и не вытесняет LDA, а является просто другим приближением, которое часто приводит к более реалистичным результатам.

2.1.6 Алгоритм расчета с помощью теории функционала плотности

На следующей блок-схеме (Рис. 2.1) приведен общий алгоритм расчёта с помощью метода теории функционала плотности.

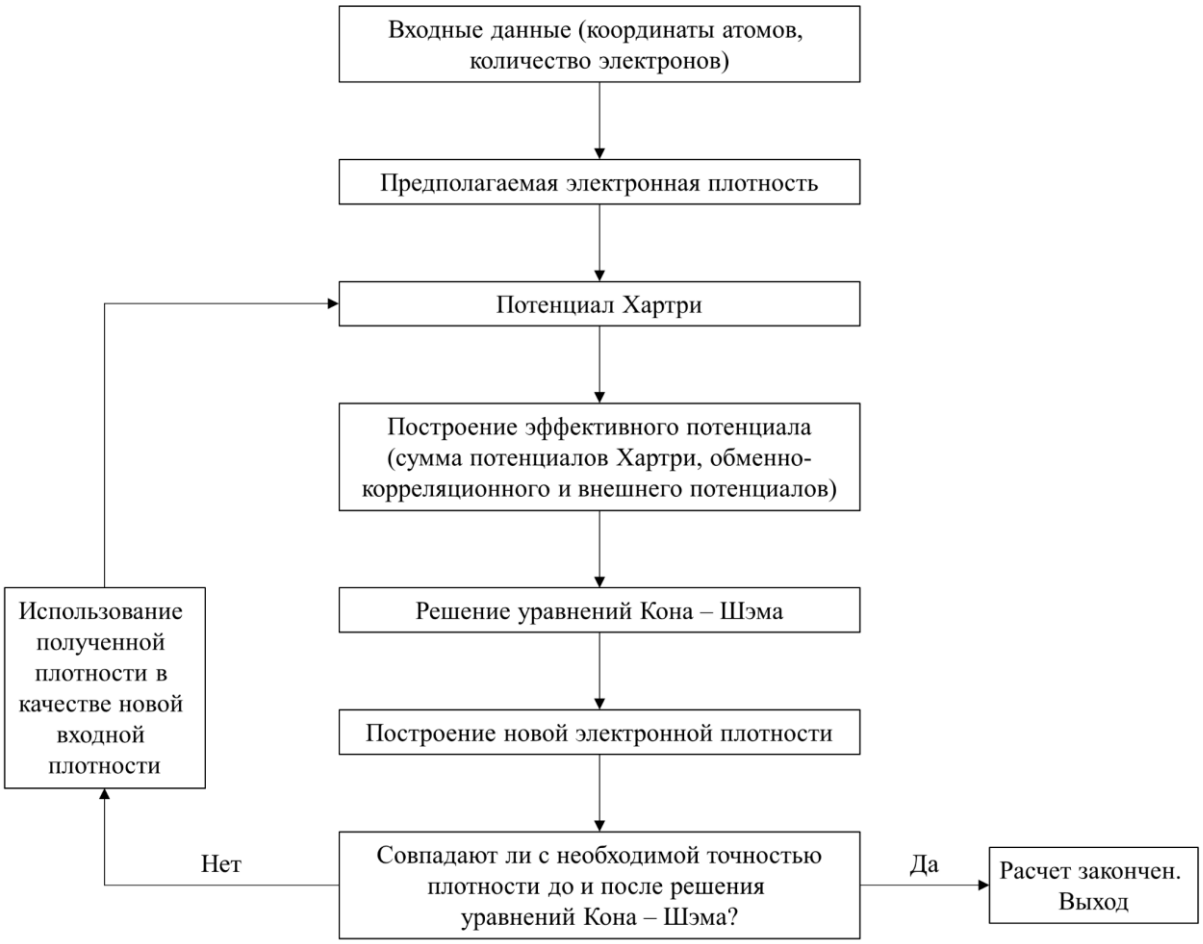


Рис. 2.1. Блок-схема алгоритма расчёта с помощью теории функционала плотности.

Входные данные: в качестве входных данных задаются координаты атомов, заряды ядер, полное число электронов. В случае использования метода псевдопотенциалов задаётся также форма псевдопотенциала для всех различных типов атомов в системе. Также задаются все необходимые параметры вычислений: размер и параметры базиса функций (чаще всего используется базис плоских волн либо базис атомных орбиталей), сетка **k**-точек для интегрирования зоны Бриллюэна и др.

Предполагаемая электронная плотность: задаётся первоначальная электронная плотность. Она может быть получена как сумма зарядов заданной первоначальной атомной конфигурации (в предположении о нейтральных атомах) или из предварительных полуэмпирических расчётов.

Построение потенциала Хартри: может быть осуществлено с помощью решения уравнения Пуассона для предполагаемой плотности:

$$\Delta V_{\mathrm{H}}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \tag{2.41}$$

Построение эффективного потенциала: для заданной электронной плотности строится обменно-корреляционный потенциал V_{XC} из (2.20), а затем и эффективный потенциал V_{eff} из (2.19).

Проверка совпадения плотностей до и после решения уравнений КШ: Если интегральная разница между полученной плотностью и плотностью на предыдущей итерации по модулю больше, чем заданное изначально значение, процедура решения повторяется до достижения сходимости.

2.2 Моделирование с использованием эмпирических потенциалов

Даже после появления быстрых алгоритмов, позволяющих реализовать метод DFT с линейной асимптотикой O(N) (стандартные методы для решения уравнений Кона – Шэма масштабируются как O(N^3)), моделирование систем размером порядка ~10^4 атомов и больше из первых принципов (т.е. на уровне решения уравнения Шредингера или его аналогов: уравнений Хартри – Фока, Кона – Шэма) остается практически невозможным. Однако в задачах, возникающих в современном материаловедении и нанотехнологиях, зачастую требуется проведение моделирования именно таких больших систем. При этом часто бывает необходима лишь информация о полной энергии такой большой системы, либо требуется смоделировать эволюцию системы на атомном уровне при заданной температуре (молекулярная динамика). Для таких целей используется метод эмпирических потенциалов, когда взаимодействие между атомами задается функцией потенциальной энергии, подобранной для данного класса систем из каких-то эмпирических соображений. При этом наличие электронов в системе напрямую никак не учитывается.

В общем виде в рамках метода эмпирических потенциалов потенциальную энергию системы из N атомов можно записать следующим образом:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N) = U_0 + U_{pair} + U_{mb} = \sum_i U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \\ + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \ldots \tag{2.42}$$

где U_0 – одночастичный потенциал (может быть обусловлен только внешними полями либо граничными условиями системы), U_{pair} и U_{mb} – парный и многочастичный потенциал, соответственно.

2.2.1 Многочастичный потенциал Терсоффа

Одним из первых многочастичных потенциалов, позволивших с достаточной точностью описать свойства ковалентных кристаллов, стал потенциал [58], первоначально

предложенный Терсоффом (Tersoff) для кремния. В дальнейшем потенциал был параметризован также для углерода, германия и смешанных систем этих трех элементов [59]. Ключевой идеей, позволившей Терсоффу совершить прорыв в разработке межатомных потенциалов, стала концепция порядка связи (*bond order*), которая впервые была предложена Абеллом (Abell) [60]. Терсофф активно развивал данный подход и положил начало разработке целого класса потенциалов BOP (*Bond Order Potentials*), которые сегодня широко используются для моделирования ковалентно-связанных систем.

Потенциал Терсоффа, обобщенный на случай систем, содержащих атомы разных элементов, имеет следующий аналитический вид:

$$U = \sum_i U_i = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} U_{ij}, \quad U_{ij} = f_C(r_{ij})\left[U_R(r_{ij}) + b_{ij}\, U_A(r_{ij})\right]; \tag{2.43}$$

$$U_R(r_{ij}) = A_{ij}\exp(-\lambda_{ij} r_{ij}), \quad U_A(r_{ij}) = -B_{ij}\exp\left(-\mu_{ij} r_{ij}\right); \tag{2.44}$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\left[\frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}}\right], R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \tag{2.45}$$

$$b_{ij} = \chi_{ij}\left(1 + \beta_i^{n_i}\zeta_{ij}^{n_i}\right)^{-1/2n_i}, \quad \zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}),$$
$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{\left[d_i^2 + (h_i - \cos\theta_{ijk})^2\right]}; \tag{2.46}$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}, \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2}, A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}, B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}, R_{ij} = \sqrt{R_i R_j}, S_{ij} = \sqrt{S_i S_j}. \tag{2.47}$$

Здесь i, j, k – индексы атомов в системе, r_{ij} – длина связи (расстояние) между атомами ij, θ_{ijk} – угол между связями ij и jk. Параметры с одним индексом (μ_i, n_i и другие) зависят лишь от типа атома.

По сути, потенциал представляет собой сумму отталкивательного (U_R) и притягательного (U_A) членов (умноженную на функцию обрезания f_C), которые, в свою очередь, представляют собой функции типа потенциала Морзе. Такой выбор функций U_R и U_A автоматически обеспечивает потенциалу гибкость и универсальность с точки зрения описания химического связывания [60]. Важнейшим параметром в данной модели является порядок связи b_{ij}. Порядок химической связи характеризует ее прочность: чем выше порядок связи, тем она прочнее (энергетически выгоднее). Из простых квантово-механических соображений можно показать [60], что чем выше координационное число атома (число ближайших соседей), тем менее прочными являются образуемые связи и тем

ниже их порядок. Вообще говоря, порядок связи сложным образом зависит от атомной геометрии локального окружения. Однако Терсофф показал, что главным параметром является именно координационное число, и его можно использовать в качестве единственного параметра, определяющего порядок связи b_{ij}. В (2.46) этот факт учитывается через параметр ζ_{ij}, который равен сумме эффективных координационных чисел (произведение числа связей атома (за исключением связи ij) на функцию от угла между связями θ_{ijk}). Стоит отметить, что зависимость энергии от угла больше нигде, кроме как через порядок связи, не учитывается. За нее отвечает функция $g(\theta_{ijk})$, ее параметр d определяет, насколько резкой является угловая зависимость, а параметр c – величину углового эффекта. Параметр h по смыслу соответствует косинусу энергетически выгодного угла между связями, но в принципе может принимать значения и вне промежутка от -1 до 1.

Параметры R и S в (2.45) задают внутренний и внешний радиусы обрезания потенциала, соответственно. Функция обрезания f_C, таким образом, осуществляет гладкую интерполяцию от 1 до 0 в промежутке от R до S. Формулы (2.47) задают правила смешения для параметров потенциала, зависящих от типа атома (фактически, производится простая интерполяция между параметрами для элементов, образующих связь). Таким образом, имея в отдельности параметры потенциала для каждого из элементов в системе, можно легко параметризовать потенциал для описания смешанной системы, пользуясь этими простыми правилами. Такая гибкость является еще одним достоинством функциональной формы потенциала, предложенной Терсоффом. Наконец, параметр χ_{ij} отвечает за «химию» связей в системе, увеличивая или уменьшая порядок гетероэлементных связей (усиливая или ослабляя их) относительно величин, полученных просто с интерполированными параметрами (2.47). По определению, $\chi_{ii} = 1$ и $\chi_{ij} = \chi_{ji}$, таким образом, для каждой пары элементов имеется всего один независимый параметр.

Потенциал Терсоффа стал первым потенциалом, позволившим адекватно описывать структуры из элементов, образующих ковалентные связи, в частности, из углерода. Данный потенциал может быть успешно применен для описания энергетики, упругих свойств, дефектов, фононов для различных фаз углерода: кристаллов алмаза и графита [61], чистого и гидрированного аморфного углерода [61,62] и других. В Табл. 3 приведены параметры потенциала для углерода и водорода, а на Рис. 2.2 представлены иллюстрации для потенциала с этими параметрами.

Табл. 3. Параметры потенциала Терсоффа для углерода [59] и водорода [62].

Параметр	C	H
A [эВ]	1393.6	87.193
B [эВ]	346.74	39.520
λ [Å^{-1}]	3.4879	4.0042
μ [Å^{-1}]	2.2119	2.0021
β	$1.5724 \cdot 10^{-7}$	4
n	0.72751	1
c	38049	0
d	4.3484	1
h	–0.57058	1
R [Å]	1.8	0.85
S [Å]	2.1	1.0
$\chi_{C\text{-}H}$	0.889	

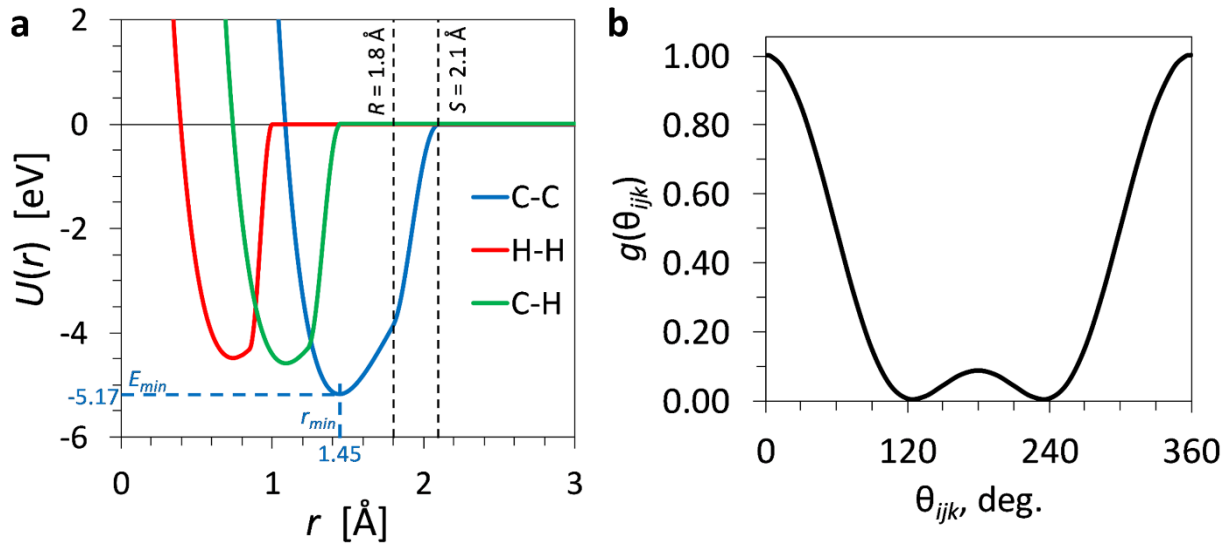


Рис. 2.2. (**a**) Потенциал Терсоффа для димеров C–C, H–H и C–H с параметрами из Табл. 3. Черными пунктирными линиями отмечена область, где происходит интерполяция функцией обрезания f_C. (**b**) Угловая функция $g(\theta_{ijk})$ потенциала Терсоффа для углерода, нормированная на единицу.

2.3 Двухтемпературная модель молекулярной динамики

При воздействии высокой энергии на материал в течение короткого промежутка времени (менее 1 пс) среагировать на него успевает лишь электронная подсистема, а атомная решетка остается в прежнем состоянии. Примерами таких воздействий могут служить короткий лазерный импульс или прохождение через вещество ионов высокой энергии. Вследствие этого в веществе на короткое время формируется неравновесное

двухтемпературное состояние, в котором температура электронной подсистемы T_e может быть на несколько порядков выше температуры решетки T_a. Для моделирования вещества в таких экстремальных условиях может быть использована двухтемпературная модель молекулярной динамики – *Two-Temperature Molecular Dynamics* (TTMD), предложенная в работах [63,64] для моделирования разрушения материалов под воздействием облучения энергичными ионами.

В данной модели атомная подсистема моделируется при помощи классической молекулярной динамики (МД), а электронная рассматривается как непрерывный газ. Вся система разбивается регулярной сеткой на ячейки, и каждая ячейка характеризуется своими температурами T_e и T_a. По сути, электронная подсистема представляется как конечный тепловой резервуар, с которым атомная подсистема обменивается энергией. Это достигается введением в уравнения движения МД дополнительных членов, описывающих взаимодействие атомов с газом электронов, так что получается уравнение типа Ланжевена:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i(t) - \gamma_i \mathbf{v}_i + \widetilde{\mathbf{F}}(t) \tag{2.48}$$

$$\begin{aligned} \gamma_i &= \gamma_p + \gamma_s, \ v_i > v_0 \\ \gamma_i &= \gamma_p, \ v_i \le v_0 \end{aligned} \tag{2.49}$$

Здесь $\mathbf{v}_i$ и m_i – скорость и масса i-го атома, $\mathbf{F}_i(t)$ – консервативная сила, действующая на атом i со стороны других атомов в момент времени t (вычисляется как градиент потенциальной энергии). Потери энергии описываются слагаемым эффективного трения с коэффициентом γ_i, а приращение энергии – при помощи стохастической силы $\widetilde{\mathbf{F}}(t)$ со случайной амплитудой и направлением. Выделяется два вклада в коэффициент трения: γ_s и γ_p. Коэффициент γ_s связан с электронным торможением атомов, которое наблюдается при высоких скоростях (с этим же механизмом связано электронное торможение быстрых ионов в веществе), поэтому это слагаемое учитывается, только начиная с пороговой скорости v_0. При низких скоростях движение атомов скоррелировано, поэтому потери энергии пропорциональны разности электронной и атомной температуры. Таким образом, γ_p соответствует коэффициенту трения из-за электрон-фононного взаимодействия. Величину скорости v_0 авторами [63,64] было предложено находить из условия равенства соответствующей кинетической энергии удвоенной величине энергии связи рассматриваемого вещества.

Для равновесных систем амплитуда стохастической силы связана с коэффициентом трения γ через флуктуационно-диссипационную теорему, и обмен энергией ведет атомную систему к установлению равновесия при температуре T_e:

$$\langle \tilde{\mathbf{F}}(t) \rangle = 0$$
$$\tilde{\mathbf{F}}(t) = \sqrt{\frac{6k_B T_e \gamma_p}{\Delta t}}\, \tilde{\mathbf{R}} \tag{2.50}$$

где $\tilde{\mathbf{R}}$ – вектор, сгенерированный из трех случайных чисел, равномерно распределенных в промежутке [–1, 1], Δt – временной шаг МД. Здесь предполагается, что атомы получают энергию только посредством электрон-фононного взаимодействия, поэтому стохастическая сила здесь зависит именно от коэффициента γ_p. Амплитуда $\tilde{\mathbf{F}}(t)$ определяется локальной электронной температурой T_e, т.е. электронной температурой ячейки сетки, которой принадлежит данный атом. Поэтому данный метод термостатирования атомной системы называется *неоднородным* термостатом Ланжевена.

Эволюция электронной температуры описывается уравнением теплопроводности:

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(\kappa_e \nabla T_e) - g_p(T_e - T_a) + g_s T_a' \tag{2.51}$$

$$g_p = \frac{3Nk_B\gamma_p}{\Delta V m}, \quad g_s = \frac{3N'k_B\gamma_s}{\Delta V m} \tag{2.52}$$

Здесь C_e – электронная теплоемкость, κ_e – электронный коэффициент теплопроводности, g_p и g_s – константа электрон-фононного взаимодействия и константа электронного торможения, ΔV и N – объем ячейки температурной сетки и число атомов в данной ячейке. N' обозначает число атомов в ячейке, чья скорость $v > v_0$, а температура T_a' – температура, рассчитанная из кинетических энергий таких быстрых атомов.

Данный метод, дополненный алгоритмом интегрирования уравнений движения, позволяющим сохранять суммарную энергию электронной и атомной подсистем [65,66], реализован в программном пакете LAMMPS [67], что позволяет свободно использовать его для моделирования.

ГЛАВА 3 МЕХАНИЧЕСКАЯ ЖЕСТКОСТЬ НАНОКЛАСТЕРОВ АЛМАЗА

В данной главе представлены результаты исследования структурных и механических свойств наноалмазов методом теории функционала плотности. Для сравнения были также рассмотрены алмаз, графен и молекулы фуллеренов.

3.1 Подходы к описанию жесткости

В данной работе сравниваются между собой два подхода к описанию жесткости: с точки зрения объемного модуля упругости B_0, как это принято для объемных твердых тел, и в терминах средней жесткости связей k_0, которая применима как к наноструктурам, так и к объемным кристаллам.

3.1.1 Объемный модуль упругости

Как известно, объемный модуль упругости является мерой сопротивления вещества изотропному (гидростатическому) сжатию и определяется следующими формулами:

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = V\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)$$
$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right), \quad B'' = \left(\frac{\partial^2 B}{\partial P^2}\right) \tag{3.1}$$

В равновесных условиях ($P = 0$, $V = V_0$) объемный модуль упругости обозначается как B_0. Объемный модуль упругости и его производные входят в уравнения состояния для вещества, которые описывают зависимость внутренней энергии от давления (объема). Одним из наиболее широко используемых уравнений состояния является уравнение Бирча – Мурнагана [68,69], которое хорошо работает в диапазоне относительно небольших изменений объема ($0.9 < V/V_0 < 1.1$):

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}\right]\right\} \tag{3.2}$$

По своему определению (3.1), нахождение величины B_0 подразумевает расчет объема. Поэтому в связи с неопределенностью объема на наноуровне (см. раздел 1.2 во введении), B_0 является плохо определенной величиной для структур, непериодичных хотя бы в одном направлении.

Для двумерных материалов можно рассмотреть однородную двухосную деформацию α и ввести величины F – силы на единицу длины и плоскостной жесткости γ (также называемой модулем упругости слоя – *layer modulus* [70]) согласно следующим уравнениям:

$$F = -\left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)$$
$$\gamma = -A\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right) = A\left(\frac{\partial^2 E}{\partial A^2}\right) \tag{3.3}$$
$$\gamma' = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial F}\right),\ \gamma'' = \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial F^2}\right)$$

где A – площадь двумерной элементарной ячейки, $\alpha = (A - A_0)/A_0$. Введенные таким образом величины F и γ являются двумерными аналогами давления P и объемного модуля упругости B, соответственно. Аналогично, можно рассмотреть и двумерное уравнение состояния [70]:

$$E(\alpha) = E_0 + 4A_0\gamma_0\left\{\frac{\alpha^2}{2} + \frac{(5-\gamma_0')\alpha^3}{3} + \frac{\left[(1-\gamma_0')(8-\gamma_0') + \gamma_0\gamma_0'' + 18\right]\alpha^4}{6}\right\} \tag{3.4}$$

Величина γ_0 имеет размерность Н·м$^{-1}$ и может быть однозначно определена для двумерного материала. В то же время, для сравнения с объемным кристаллом γ_0 может быть пересчитана в размерность B_0, если ввести толщину двумерного материала t:

$$B_0^{eff} = \gamma_0 / t \tag{3.5}$$

Ясно, однако, что B_0^{eff} в таком случае напрямую зависит от выбранной толщины и потому может использоваться только для иллюстративных целей.

3.1.2 Средняя жесткость связей

Среднюю жесткость связей для ковалентно-связанного материала можно определить следующим образом:

$$k = \frac{1}{N_b}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial l^2}\right) \tag{3.6}$$

Здесь E – полная энергия структуры, N_b и l – количество ковалентных химических связей и их средняя длина, соответственно. Определенная таким образом физическая величина имеет размерность Н·м$^{-1}$ и не требует для своего расчета плохо определенных параметров, таких как толщина моноатомного слоя или объем нанокластера.

Поскольку механические свойства ковалентных твердых тел полностью определяются свойствами их химических связей, объемный модуль упругости и средняя жесткость связей не являются независимыми и связаны следующим соотношением:

$$k = \frac{V_0}{N_b l_0^2}\left[\frac{B}{1+\delta}\left(\frac{\partial \delta}{\partial \varepsilon}\right)^2 - P\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial \varepsilon^2}\right)\right] \tag{3.7}$$

где $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, $\delta = (V - V_0)/V_0$ – это линейная и объемная деформация, соответственно. При нулевом давлении оно переходит в уравнение (3.8), позволяющее оценить объемный модуль упругости через известную среднюю жесткость связей:

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{V_0 \left(\frac{\partial \delta}{\partial \varepsilon}\right)^2_{\varepsilon=0}} \tag{3.8}$$

Вывод соотношений (3.7), (3.8) приведен в приложении П2.

Определение средней жесткости связей (3.6) остается неизменным и для случая 2D-материалов, а ее связь с модулем упругости слоя γ задается формулой, аналогичной (3.7):

$$k = \frac{A_0}{N_b l_0^2}\left[\frac{\gamma}{1+\alpha}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon}\right)^2 - F\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varepsilon^2}\right)\right] \tag{3.9}$$

3.2 Вычислительный метод и детали расчетов

Все расчеты атомных структур в данной работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [52,53] с использованием метода PAW [71,72] в периодических граничных условиях, реализованного в программном пакете VASP [73,74]. Расчеты были проведены в приближении обобщенного градиента с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [56]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 520 эВ для всех расчетов.

Наноалмазы и фуллерены моделировались как изолированные наночастицы, окруженные вакуумом толщиной не менее 1 нм, чтобы избежать нефизичных взаимодействий между периодическими изображениями структур. Координаты атомов релаксировались до тех пор, пока межатомные силы не становились меньше 0.01 эВ/Å. В случае кристалла алмаза и графена для проведения интегрирования по зоне Бриллюэна было использовано ее разбиение по схеме Монкхорста-Пака [75] Г-центрированными сетками 24×24×24 и 16×16×1, соответственно. Как и в случае наночастиц, расстояние между периодическими изображениями слоя графена составляло не менее 10 Å.

3.3 Алмаз и графен как референсные структуры

Кристалл алмаза и графен были выбраны в качестве реперных точек для расчетов механических свойств как предельные случаи идеальной sp^3- и sp^2-гибридизации атомов углерода. Благодаря этому рассмотрение этих двух аллотропов позволяет покрыть широкий спектр механических свойств, возможных в углеродных материалах.

Мы исследовали механические свойства алмаза и графена в широком диапазоне длин связей C–C (1.3 – 1.8 Å). Полученные данные были аппроксимированы уравнением состояния Бирча 4 порядка (см. приложение П1) для объемных [76] и двумерных [70] материалов, соответственно. Найденные параметры уравнений состояния приведены в Табл. 4. Для кристалла алмаза были также найдены объемный модуль упругости и давление как функции объема (см. приложение П1). Это позволило построить зависимость $B(P)$ (Рис. 3.1a) и сравнить ее с предыдущими теоретическими [77,78] и экспериментальными [79] результатами. Наблюдаемое отличное согласие подтверждает правильность проведенных расчетов и адекватность использованных в расчетах приближений. Затем, используя уравнения (3.7) и (3.9), мы построили зависимость жесткости связи C–C от ее длины (Рис. 3.1b).

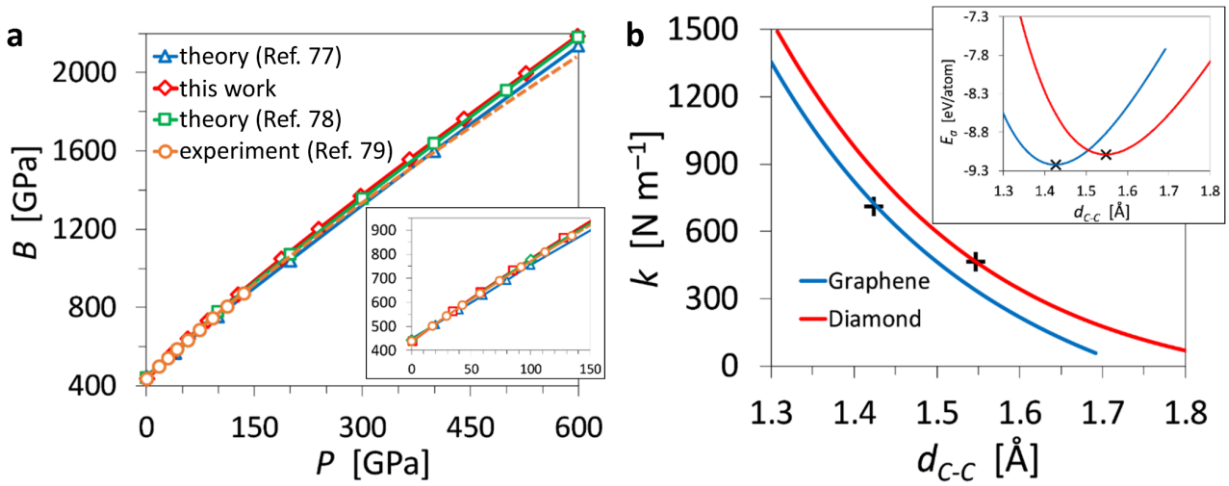


Рис. 3.1. (**a**) Зависимость объемного модуля упругости алмаза от давления. На вкладке более подробно изображена область низких давлений. Кругами (до 140 ГПа) обозначены экспериментальные данные [79] с учетом поправок в шкалу калибровки давления [80]. Штриховой линией изображена экстраполяция этих данных за пределы 140 ГПа по уравнению состояния Вине [80,81]. (**b**) Зависимость жесткость связи от ее длины для графена и алмаза. На вкладке приведены энергетические кривые для этих же фаз углерода. Крестами обозначены равновесные (ненапряженные) состояния.

Хотя величины γ_0 и k_0 удобны для теоретического описания, они не могут быть напрямую измерены экспериментально. Как правило, вместо них из эксперимента удается определить модули упругости. Чтобы провести прямое сравнение наших рассчитанных величин с экспериментом, мы пересчитали значения упругих модулей из литературы, полученные как теоретически, так и экспериментально, в величины γ_0 и k_0 (Табл. 4). Для графена достаточно знать только упругие константы C_{11} и C_{12}, чтобы оценить $\gamma_0 = t \cdot (C_{11} + C_{12})/2$. Здесь t – это толщина листа графена, этот параметр в каждом случае выбирался равным межслоевому расстоянию в графите, сообщаемому в соответствующей цитируемой работе. Затем было найдено значение k_0 из уравнения (3.9) при нулевой деформации: $k_0 = 4A_0\gamma_0/N_b l_0^2 = 2\sqrt{3}\gamma_0$. Для алмаза k_0 напрямую пересчитывалась из объемного

модуля упругости согласно уравнению (3.8): $k_0 = 9V_0B_0/N_bl_0^2 = 3B_0a_0$. Результаты, собранные в Табл. 4, ясно показывают, что наши результаты находятся в хорошем согласии с предыдущими теоретическими и экспериментальными данными.

Табл. 4. Теоретические и экспериментальные данные о структурных и механических характеристиках алмаза и графена. Значения, полученные в данной работе, приведены без верхних индексов. (Модуль упругости слоя γ_0 в Н·м$^{-1}$ и объемный модуль упругости B_0 в ГПа, их первые производные γ_0' и B_0' безразмерные, вторые производные γ_0'' и B_0'' в м·Н$^{-1}$ и ГПа$^{-1}$, соответственно).

	Графен		Алмаз	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент
Постоянная решетки a_0 [Å]	2.468, 2.47[a], 2.446[b]	2.459[c], 2.463[d], 2.462[e]	3.572, 3.572[f], 3.574[g]	3.567[h], 3.566[i], 3.575[j]
Модуль упругости слоя γ_0 графена и объемный модуль упругости B_0 алмаза и их производные	$\gamma_0 = 207.6$ $\gamma_0' = 4.38$ $\gamma_0'' = -0.0398$ $\gamma_0 = 206.6$[a]	$\gamma_0 = 209.4$[d], 209.6[k], 207.7[l]	$B_0 = 434.6$ $B_0' = 3.84$ $B_0'' = -0.0116$ $B_0 = 433$[f]	$B_0 = 442$[m], 442[n], 444.5[i], 438[j]
Жесткость связей k_0 [Н·м$^{-1}$]	719.1, 715.7[a], 724.9[b]	725.4[d], 726.1[k], 719.5[l]	465.7, 464.0[f], 462.1[g]	473[m], 475.5[i], 469.8[j]

[a] Ссылка [70]. [b] Ссылка [82]. [c] Ссылка [83]. [d] Ссылка [5]. [e] Ссылка [84]. [f] Ссылка [85]. [g] Ссылка [86]. [h] Ссылка [87]. [i] Ссылка [88]. [j] Ссылка [79,80]. [k] Ссылка [89]. [l] Ссылка [90]. [m] Ссылка [91]. [n] Ссылка [92].

3.4 Рассмотренные структуры

Были исследованы механические свойства наноалмазов и фуллеренов в широком диапазоне размеров (35 – 1798 атомов). Было рассмотрено 33 структуры наноалмазов различной формы. Все эти структуры были изначально вырезаны из объемного кристалла алмаза, поэтому их поверхности составлены из низкоиндексных кристаллографических плоскостей алмаза. При вырезании из кристалла с поверхности нанокластеров удалялись атомы углерода, образующие лишь одну химическую связь, так что поверхности кластеров целиком состоят из двух- и трехкоординированных атомов углерода. Примеры рассмотренных структур наноалмазов изображены на Рис. 3.2, а полный их список представлен в Табл. 5. Мы также рассмотрели 7 молекул фуллеренов (C_{60}, C_{180}, C_{320}, C_{540}, C_{720}, C_{960}, C_{1500}), относящихся к точечной группе симметрии I_h. В данной работе фуллерены выступают в качестве примера sp^2-гибридизованных нанокластеров углерода, в

противоположность sp^3-гибридизованным наноалмазам. Наконец, для полноты картины также были включены в рассмотрение наноалмазы с гидрированной поверхностью ($C_{268}H_{144}$, $C_{455}H_{196}$, $C_{660}H_{320}$ и $C_{712}H_{352}$). Гидрирование осуществлялось присоединением 1 либо 2 атомов водорода к поверхностным атомам углерода так, чтобы все атомы углерода в структуре имели по 4 ковалентных связи.

Табл. 5. Рассмотренные структуры наноалмазов с чистой поверхностью.

Форма (число структур)	Список структур	Огранка поверхности, % от общей площади		
		{111}	{100}	{110}
октаэдр (8)	C_{35}, C_{84}, C_{165}, C_{286}, C_{455}, C_{680}, C_{969}, C_{1330}	100	0	0
усеченный октаэдр (5)	C_{268}, C_{548}, C_{837}, C_{1198}, C_{1639}	76	24	0
кубоктаэдр (5)	C_{142}, C_{323}, C_{660}, C_{897}, C_{1201}	36	64	0
куб I (9)	C_{75}, C_{239}, C_{387}, C_{568}, C_{577}, C_{812}, C_{920}, C_{1101}, C_{1465}	0	100	0
куб II (6)	C_{54}, C_{259}, C_{509}, C_{712}, C_{1174}, C_{1798}	0	33	67

Все структуры были оптимизированы с помощью метода DFT, как описано в разделе 3.1. При релаксации фуллеренов в их атомных структурах не наблюдалось никаких разительных изменений: все молекулы сохранили свою характерную структуру с 12 пентагонами и икосаэдрической симметрией. При этом с увеличением размера молекул наблюдалось небольшое увеличение длин связей: например, d_{penta} = 1.45 Å, d_{hex} = 1.398 Å для фуллерена C_{60} и d_{penta} = 1.423 Å, d_{hex} = 1.42 – 1.43 Å для фуллерена C_{1500} (d_{penta} и d_{hex} – длины связей в пентагонах и гексагонах фуллеренов, соответственно). Это связано с тем, что при увеличении размера механические напряжения в структуре фуллеренов из-за кривизны поверхности уменьшаются, также на поверхности появляются островки графеновой гексагональной структуры. Таким образом, с увеличением размера фуллерены стремятся к графену по длинам связей, как это и следует из простейших физических соображений.

Также не очень сильно изменились в ходе релаксации и структуры гидрированных наноалмазов. Пассивация поверхности атомами водорода предотвращает реконструкцию

поверхности и позволяет сохранить наноалмазам структуру объемного кристалла почти в неизменном виде. Наблюдаются лишь малые флуктуации в длинах и углах связей вблизи поверхности гидрированных наноалмазов. Поэтому их можно рассматривать как слегка искаженные фрагменты кристалла алмаза, следовательно, их механические свойства также должны быть близки к свойствам кристалла.

Наноалмазы с непассивированной поверхностью, напротив, претерпели значительные структурные изменения в ходе оптимизации атомной геометрии. Наличие оборванных химических связей на поверхности ведет к перестройке атомов на поверхности, и особенности этой реконструкции поверхности сильно зависят от типа поверхности. В частности, для октаэдрических наноалмазов (кроме наименьшего из них C_{35}) наблюдается отслаивание поверхностей {111} и их графитизация. После оптимизации атомной геометрии октаэдрические наноалмазы принимают более округлую форму и представляют собой онионоподобную структуру с маленьким ядром из искаженных sp^3-связей, окруженным концентрическими оболочками (см. «вспученный» октаэдр на Рис. 3.2), которые практически полностью состоят из sp^2-гибридизованных атомов. Такое отслаивание поверхностей {111} хорошо известно и изучено как экспериментально [93], так и теоретически [94,95].

По мере уменьшения доли поверхностей {111} при переходе от октаэдрических наноалмазов к кластерам формы усеченного октаэдра, эффект графитизации поверхности становится менее выраженным. В этих наноалмазах атомы в областях с огранкой {111} так же превращаются из sp^3- в sp^2-гибридизованные, однако атомы на границах раздела {111}/{100} и в областях с огранкой {100} не претерпевают такого превращения. Благодаря этому внешняя оболочка отслаивается не полностью, а только на гранях {111}, тогда как на гранях {100} она остается связанной с ядром структуры. Доля поверхностей {111} еще меньше для кубоктаэдрических наноалмазов, в которых по площади преобладают грани {100}. Это приводит к тому, что в наноалмазах этой формы уже практически не наблюдается графитизации поверхности. Внешняя оболочка остается связанной с ядром даже на гранях {111}, хотя эти связи и удлиняются до 1.6 – 1.75 Å.

Оба рассмотренных семейства кубических наноалмазов не содержат поверхностей {111}, и поэтому в них не наблюдается графитизации или заметного удлинения связей, а имеет место только реконструкция поверхностей {100} и {110}. Реконструкция поверхностей {100} в наноалмазах протекает аналогично реконструкции 2×1 (100) кристалла алмаза [96], главным образом приводя к образованию димерных цепочек с короткими (1.38 – 1.40 Å) связями. Такая реконструкция поверхности наблюдалась во всех

наноалмазах, в которых присутствовали грани {100}, с некоторыми отличиями в упорядочении димеров для кубических наноалмазов типа I (см. Рис. 3.2).

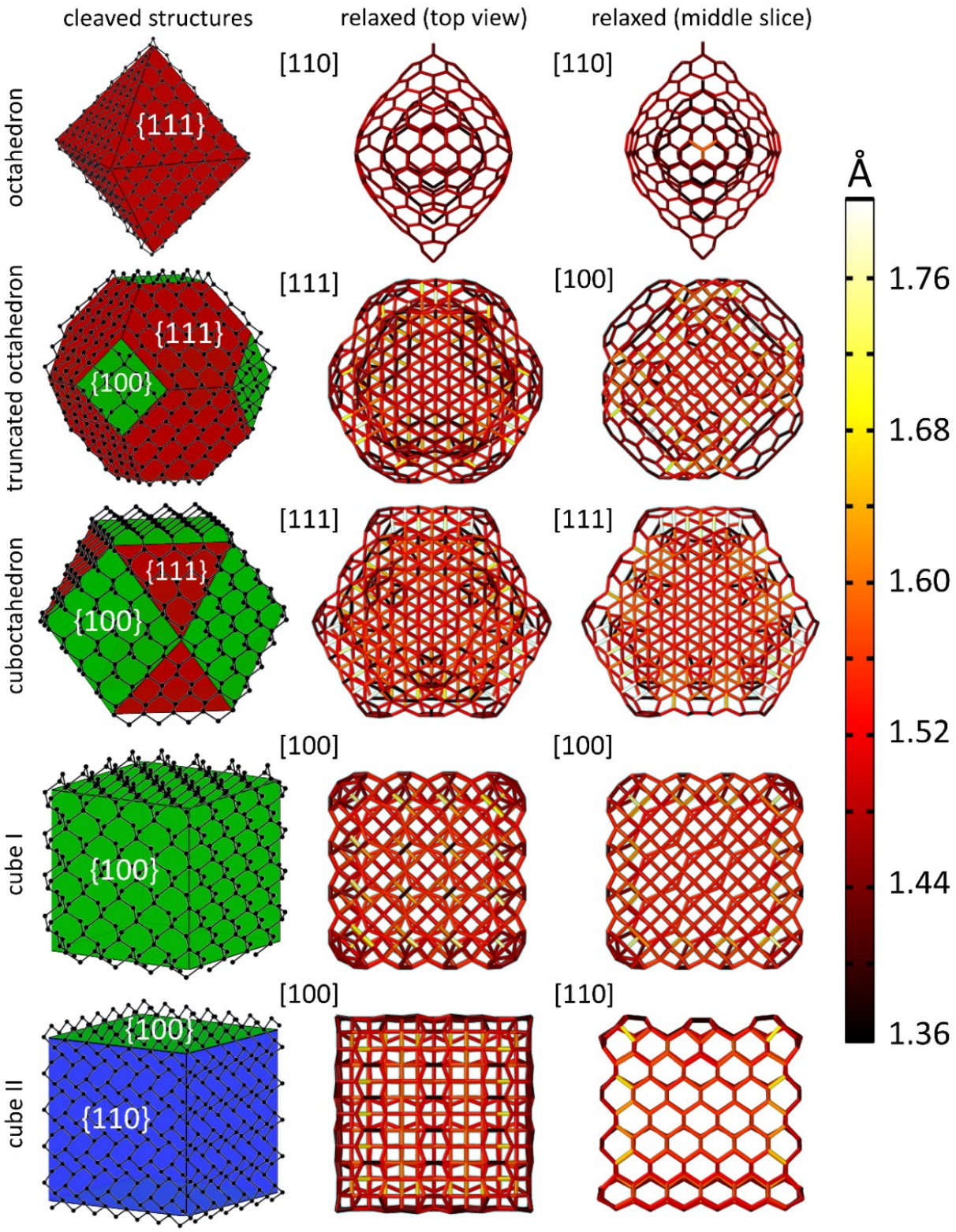


Рис. 3.2. **Левый ряд:** Примеры вырезанных из кристалла алмаза атомных структур наноалмазов, наложенные на эскизы соответствующих геометрических форм: октаэдра, усеченного октаэдра, кубоктаэдра и куба (двух типов огранки). Для наглядности показаны только поверхностные атомы структур. **Средний и правый ряд:** Оптимизированные атомные структуры и цветовая карта распределения длин связей (вид сбоку и центральный срез, соответственно). Направления просмотра указаны на рисунке.

Помимо этой реконструкции, во всех наноалмазах с поверхностями {100}, кроме семейства кубических типа II, также наблюдаются характерные фуллереноподобные «шапочки» [17] в угловых областях структур. Эти шапочки составлены из хорошо выраженных пентагонов с длинами (1.42 – 1.46 Å) и углами (~106 – 109°) связей близкими к величинам в пентагонах фуллеренов (1.45 Å, 108°).

Наименьшие структурные изменения наблюдались в кубических наноалмазах типа II. Помимо вышеописанной реконструкции поверхностей {100} с образованием цепочек димеров, наблюдаются лишь не слишком сильные искажения решетки на поверхностях {110} в полном согласии с протеканием реконструкции поверхности (110) в кристалле алмаза [97]. В целом, полученные в данной работе результаты по структуре наноалмазов находятся в отличном согласии с предыдущими теоретическими исследованиями [94,95], где также можно найти более детальное количественное описание протекающих структурных изменений.

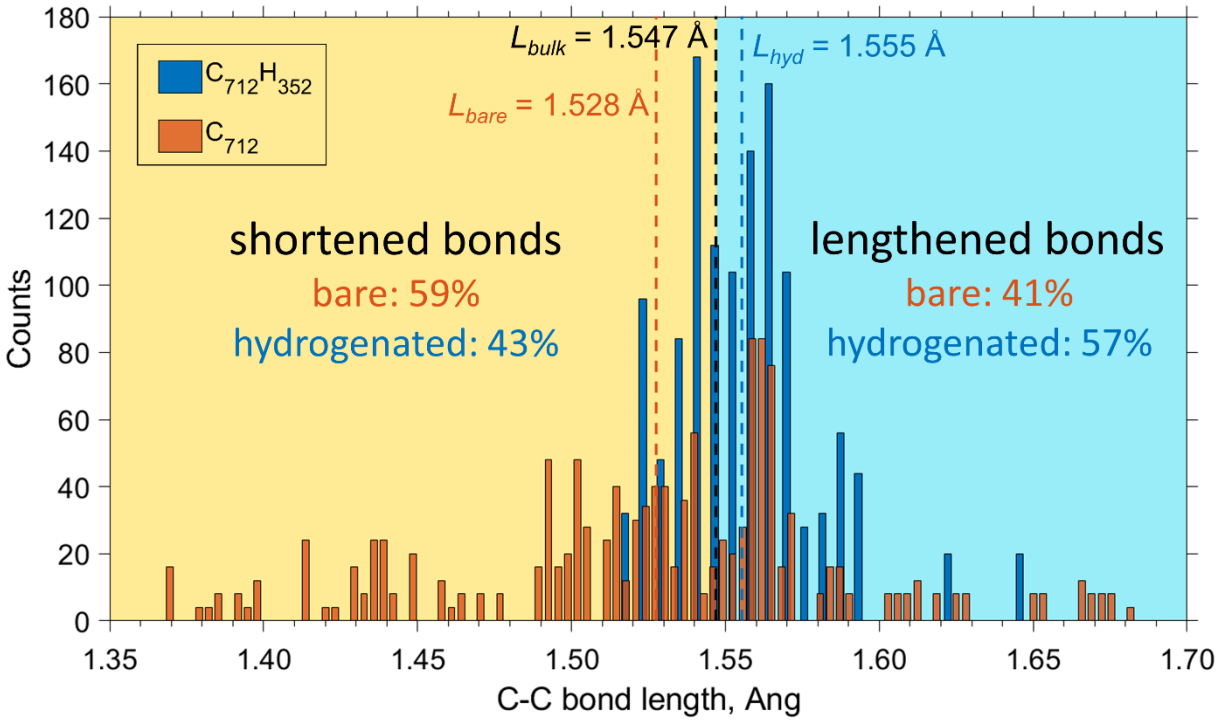


Рис. 3.3. Гистограмма распределения по длинам связей C–C в чистых и гидрированных наноалмазах на примере кубических кластеров C_{712} и $C_{712}H_{352}$. Для сравнения приведены рассчитанные величины средних длин связей L_{bare} и L_{hyd} в этих наноалмазах и в объемном кристалле алмаза L_{bulk}. Представленная статистика показывает, что в чистых наноалмазах преобладают укороченные связи, тогда как в гидрированных наноалмазах больше удлиненных связей.

Обобщая сказанное, можно сделать вывод, что реконструкция поверхности наноалмазов приводит к трансформации значительной доли исходных sp^3-связей алмаза. Часть из них превращаются в sp^2-подобные связи, а другие остаются по своим

геометрическим параметрам ближе к напряженным sp^3-связям. Тем не менее, интересно, что для всех рассмотренных наноалмазов прослеживается общая и явная тенденция к преобладанию укороченных (по сравнению с монокристаллическим алмазом) связей над удлиненными. Это легко увидеть из цветовых карт распределения длин связей, приведенных на Рис. 3.2, и гистограммы распределения по длинам связей на Рис. 3.3. С точки зрения термодинамики укорочение связей в среднем в нанокластерах может быть объяснено стремлением системы минимизировать высокую поверхностную энергию за счет уменьшения площади поверхности. Более глубокое квантово-механическое объяснение опирается на концепцию о порядке связи (см. раздел 2.2.1 и ссылку [60]) и заключается в том, что при уменьшении числа соседей, которое и происходит на поверхности, оставшиеся связи упрочняются (эффективное число электронов на связь увеличивается) и, как следствие, укорачиваются. Наблюдаемый эффект укорочения связей должен оказывать заметное влияние на механические свойства наноалмазов, к обсуждению которых мы и переходим. Отметим, что механические свойства рассчитывались лишь для тех наноалмазов, которые не подверглись графитизации (т.е. для кубических и кубоктаэдрических). Причины этого обсуждаются в конце раздела 3.7.

3.5 Рассмотренные определения объема

Чтобы рассчитать объемный модуль упругости, необходимо знать объем наноструктуры, который можно определить по-разному. В данной работе мы рассмотрели и сопоставили два подхода. В первом атомная структура рассматривается как сплошная среда, ограниченная воображаемой оболочкой из внешних атомов структуры. При этом размер атома игнорируется, и объем структуры непосредственно рассчитывается как объем соответствующей выпуклой оболочки атомов структуры. Эта выпуклая оболочка находилась для каждого нанокластера при помощи алгоритмов триангуляции поверхности, реализованных в программном пакете MATLAB R2019b. Координаты атомов в структуре рассматриваются как набор точек в пространстве, для которых алгоритм находит выпуклую оболочку (Рис. 3.4а). Для фуллеренов этот подход к расчету объема как объема сплошной фигуры, ограничивающей молекулу, был использован в работах Руоффов [33,34]. В дальнейшем в тексте мы будем называть объем, рассчитанный по данному методу, объемом в приближении сплошной среды (V^{solid}).

Во втором подходе учитывается конечность размера атомов, которая, однако, может быть учтена по-разному. Для случая наноалмазов мы учитывали это, рассчитывая для них объем ван-дер-Ваальса (V^{vdW}). В данном подходе атомы рассматриваются как сферы некоторого радиуса, которые могут пересекаться и перекрываться друг с другом (т.е. эти

сферы не являются твердыми шарами). V^{vdW} затем вычисляется как суммарный объем, занимаемый множеством таких сфер в пространстве (Рис. 3.4b). Для проведения расчетов V^{vdW} мы использовали программу ASV [98], а радиус атомов углерода (ван-дер-ваальсов радиус) был выбран равным r_C = 1.7 Å, следуя работе Бонди [99].

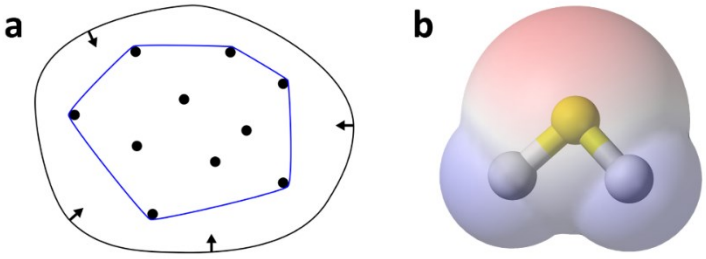


Рис. 3.4. (**a**) Пример выпуклой оболочки (синяя линия) для множества точек на плоскости. (**b**) Объем ван-дер-Ваальса на примере молекулы H_2S.

Для фуллеренов конечный размер атома учитывался иначе. Был рассчитан объем упругой оболочки (V^{shell}) как объем полой сферы с толщиной стенки t. Это определение очень удобно для таких полых структур, поскольку позволяет проводить простые аналитические оценки и напрямую сравнивать эти структуры по механическим свойствам с листом графена (как с пределом фуллереновой структуры при бесконечном размере), которому приписана та же толщина t. Поскольку в литературе встречается большой разброс значений t = 0.66 – 3.4 Å для углеродных нанотрубок (см. раздел 1.2), для фуллеренов мы варьировали толщину стенки в тех же пределах, поскольку фуллерены и нанотрубки весьма близки по характеру химического связывания атомов углерода в них.

3.6 Неоднозначность объемного модуля упругости

Для расчета механической жесткости оптимизированные структуры наноалмазов были подвергнуты малым изотропным деформациям с последующей оптимизацией геометрии. Ввиду отсутствия периодических граничных условий на поверхности наночастиц, поверхностные атомы углерода, имеющие менее 4 ближайших соседей, были заморожены в ходе этой оптимизации, чтобы предотвратить возврат структуры в релаксированное (ненапряженное) состояние. Всем остальным атомам в ходе оптимизации геометрии было разрешено двигаться.

Объемный модуль упругости был рассчитан для разных определений объема: объема сплошной среды (B_0^{solid}) и объема ван-дер-Ваальса (B_0^{vdW}) в случае наноалмазов и объема сплошной среды (B_0^{solid}) и объема упругой оболочки (B_0^{shell}) в случае фуллеренов. Вычисления проводились по следующей методике: построенные при помощи DFT зависимости энергии от объема были аппроксимированы уравнением Бирча – Мурнагана

(3.2), из которого находилось значение B_0. Расчеты напряженных структур проводились при величинах линейной деформации $\varepsilon = \pm 0.015, \pm 0.03$, поскольку при проведении тестовых расчетов было установлено, что 5 точек уже достаточно для получения надежных результатов для B_0 из уравнения Бирча – Мурнагана. Результаты представлены на Рис. 3.5a.

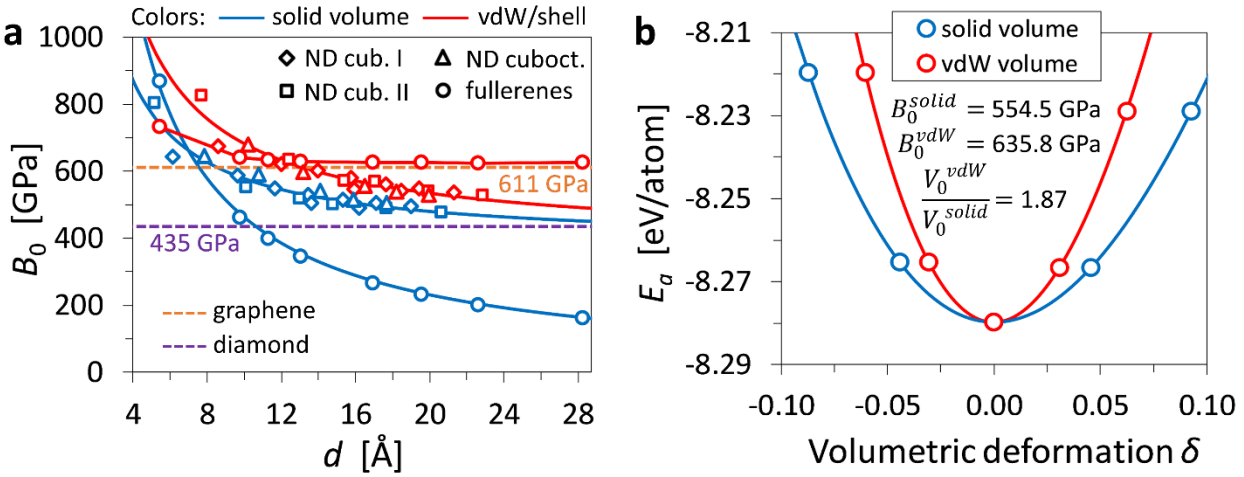


Рис. 3.5. (**a**) Зависимость объемного модуля упругости B_0 рассмотренных структур от размера для различных определений объема (показаны разными цветами, см. легенду). Семейства наноалмазов и фуллерены обозначены маркерами, значения для алмаза и графена – штриховыми линиями. Аппроксимация зависимостей гиперболическим законом показана сплошной линией соответствующего цвета (красная линия для фуллеренов просто соединяет точки). Размер d наноструктур определялся как кубический корень из их объема. (**b**) Типичная кривая энергия – деформация на примере наноалмаза C_{259}. Приведены данные для обоих рассмотренных определений объема. Сплошные линии соответствуют аппроксимации точек по уравнению Бирча – Мурнагана.

Прежде всего, наблюдается заметное увеличение объемного модуля упругости наноалмазов по сравнению с кристаллическим алмазом, причем качественно эффект одинаковый для обоих рассмотренных определений объема. Данный эффект может быть объяснен присутствием сжатых (а следовательно, более жестких) связей в наноалмазах (см. Рис. 3.2). Более того, было установлено, что зависимость их объемного модуля от размера хорошо описывается гиперболическим законом (см. аппроксимацию на Рис. 3.5a), что также косвенно отражает вклад от поверхностных атомов.

Тем не менее, количественно результаты для разных определений объема отличаются. Для всех наноалмазов величина B_0^{vdW} оказалась больше, чем B_0^{solid}. Действительно, объемные деформации, соответствующие V^{vdW}, оказываются существенно меньше, чем деформации, рассчитанные для V^{solid}, что приводит к более крутым кривым $E(\delta)$ (см. Рис. 3.5b) и, как следствие, к более высоким расчетным значениям B_0. Более того, для фуллеренов разные определения объема приводят к полностью противоположным зависимостям от размера. С одной стороны, B_0^{shell} стремится к постоянной величине, близкой к значению эффективного объемного модуля упругости (3.5) для графена:

B_0^{eff} = 611 ГПа (при t = 3.4 Å). Но с другой стороны, для B_0^{solid} наблюдается монотонное уменьшение по гиперболическому закону. Это связано со значительным объемом полости внутри фуллерена, который учитывается при вычислении V^{solid} и не учитывается в определении V^{shell}. Произвол в величине B_0 становится еще более очевидным, если обратиться к Рис. 3.6, который иллюстрирует масштабируемость B_0^{shell} с изменением толщины оболочки t: формально можно получить любое значение в диапазоне 0.6 – 3.5 ТПа.

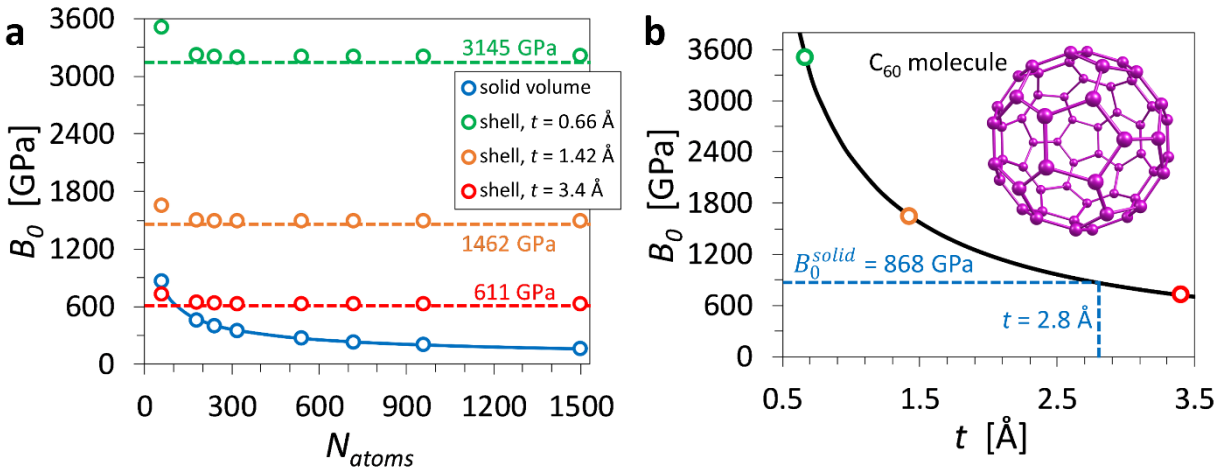


Рис. 3.6. (**a**) Объемный модуль упругости фуллеренов B_0^{shell} при значениях толщины оболочки t = 0.66, 1.42 и 3.4 Å. Штриховыми линиями показаны величины B_0^{eff} для графена с такой же толщиной. Также для сравнения приведены рассчитанные значения B_0^{solid}. (**b**) Гиперболическая зависимость B_0^{shell} от толщины для фуллерена C_{60}. Величина B_0^{solid} = 868 ГПа численно совпадает с B_0^{shell} при t = 2.8 Å.

3.7 Средняя жесткость связей как однозначная характеристика механической жесткости ковалентных наноструктур

Таким образом, разные подходы к вычислению объема приводят к различным значениям объемного модуля упругости, и заранее неясно, какие из полученных значений B_0 действительно характеризуют жесткость структуры. Чтобы преодолеть эту неоднозначность, мы предлагаем альтернативный подход, предполагающий расчет средней жесткости связей k_0 (3.6) вместо привычного объемного модуля упругости. На наш взгляд, k_0 является более предпочтительной величиной, поскольку для ее вычисления не требуется находить объем структуры. Благодаря этому величина k_0 является хорошо определенной и вполне однозначной даже для наноразмерных структур.

Для вычисления k_0 на каждом шаге деформации были построены распределения длин связей в структурах, были найдены число связей N_b и их средняя длина l и затем из уравнения (3.6) рассчитывалась величина k_0. Полученные результаты представлены на Рис. 3.7. Как легко видеть, значения k_0 распределены в диапазоне между значениями жесткости

связей в алмазе и графене. Отметим, что все исследованные структуры наноалмазов без пассивации поверхности превосходят кристалл алмаза по средней жесткости связей, которая для них растет с уменьшением размера. В то же время значения k_0 для гидрированных наноалмазов ниже, чем значения k_0 для кристалла, и не демонстрируют какой-либо зависимости от размера. Это еще один аргумент, свидетельствующий в пользу нашей гипотезы о том, что механическая жесткость наноалмазов полностью определяется их атомной геометрией, а конкретно, наличием укороченных химических связей на поверхности. Что касается фуллеренов, с увеличением размера их средняя жесткость связей стремится к величине k_0 для графена (см. Табл. 4). Таким образом, величина k_0 корректно описывает основные физические закономерности и предельные случаи для механической жесткости исследованных наноструктур.

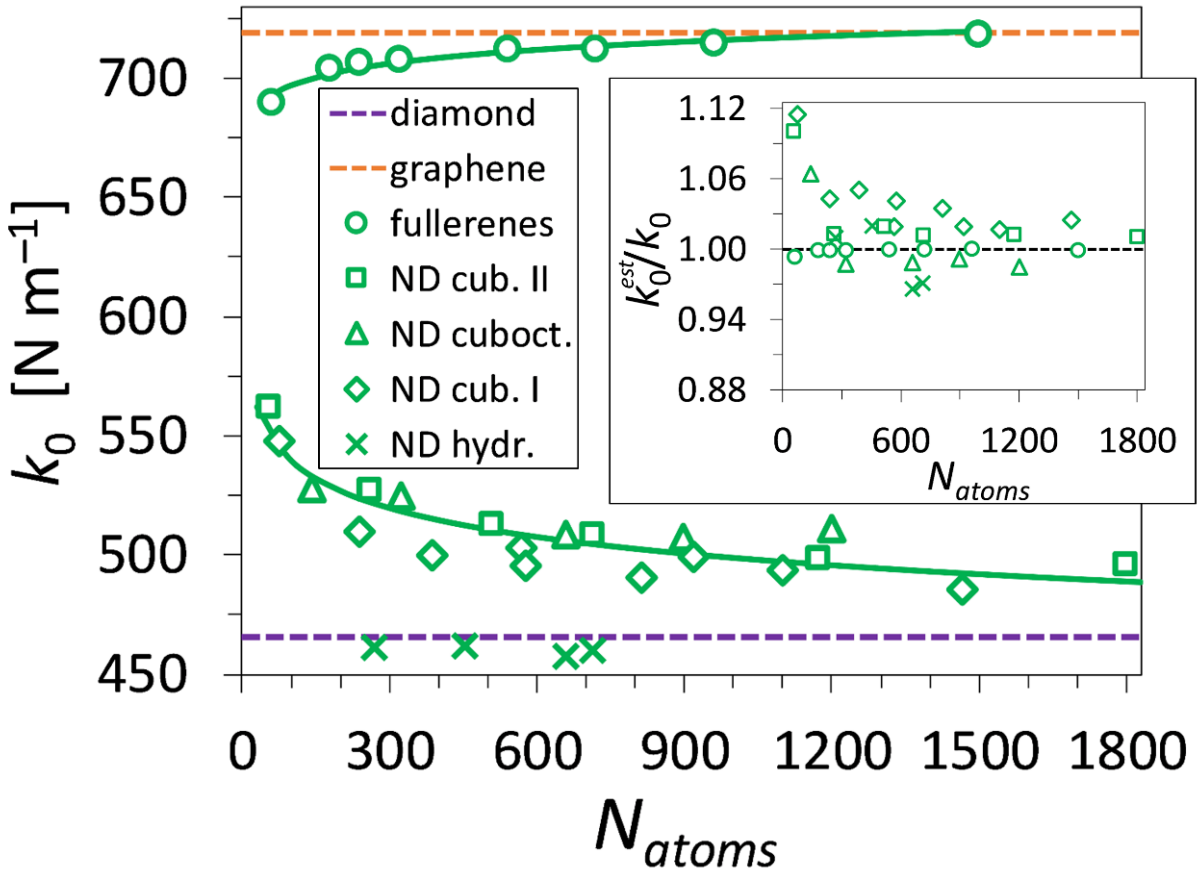


Рис. 3.7. Средняя жесткость связей k_0 в зависимости от числа атомов в структуре N_{atoms}. Фиолетовая и оранжевая штриховые линии обозначают жесткость связей в алмазе и графене, соответственно. Для наглядности, сплошными линиями показаны аппроксимации данных для фуллеренов и наноалмазов степенной зависимостью. На вкладке: отношение средней жесткости связей, оцененной из распределения длин связей, k_0^{est} к величине k_0, рассчитанной напрямую по уравнению (3.6). Черная штриховая линия обозначает отношение, равное единице, и приведена для удобства.

Полученные нами результаты для k_0 и B_0 могут быть сопоставлены с более ранними теоретическими и экспериментальными данными (Табл. 6). Экспериментально измеренные значения объемного модуля наноалмазов попадают в диапазон, предсказанный нашими

первопринципными расчетами. Поскольку экспериментальные данные по сжимаемости отдельных молекул фуллеренов не известны, мы сравнили наши результаты для C_{60} с другими теоретическими работами и вновь обнаружили отличное согласие (Табл. 6).

Табл. 6. Величины B_0 и k_0 для наноалмазов и фуллерена C_{60}.

	Наноалмазы		Фуллерен C_{60}	
	данная работа	эксперимент	данная работа	теория
Объемный модуль B_0 [ГПа]	480 – 670	564[a], 607[b]	868	826[c], 874[d]
Средняя жесткость связей k_0 [Н·м$^{-1}$]	485 – 562	–	689.9	672[c], 691[d]

[a] Ссылка [19]. [b] Ссылка [20]. [c] Ссылка [34]. [d] Ссылка [35].

Далее, мы оценили величину средней жесткости связей как взвешенную сумму по константам жесткости отдельных связей: $k_0^{est} = \sum k_i / N_b$. Применимость данного подхода обусловлена локализованным характером ковалентного связывания в углеродных материалах (за исключением графита и онионоподобных структур, где присутствует ван-дер-ваальсовое связывание между слоями). Это позволяет представить полную энергию структуры в виде суммы энергий отдельных связей $E = \sum E_i$ и ассоциировать с каждой связью константу жесткости. Похожая концепция локального объемного модуля упругости была успешно использована в работах [100,101] по исследованию жесткости нанокристаллов кремния, а также в наших предыдущих работах по механической жесткости полимеризованных фуллеренов [102].

Исходя из числа соседей, значений длин и углов связей, мы сопоставили каждой связи в структуре наиболее близкий по этим параметрам тип гибридизации: sp^2 либо sp^3. Для этой цели были введены следующие метрики, характеризующие близость данной связи к связям sp^2- либо sp^3-типа:

$$M_{sp^2} = \frac{|l - l_{sp^2}|}{l_{sp^2}} + \frac{1}{m}\sum_i^m \frac{|\alpha_i - \theta_{sp^2}|}{\theta_{sp^2}} + \frac{1}{n}\sum_i^n \frac{|\beta_i - \theta_{sp^2}|}{\theta_{sp^2}}$$
$$M_{sp^3} = \frac{|l - l_{sp^3}|}{l_{sp^3}} + \frac{1}{m}\sum_i^m \frac{|\alpha_i - \theta_{sp^3}|}{\theta_{sp^3}} + \frac{1}{n}\sum_i^n \frac{|\beta_i - \theta_{sp^3}|}{\theta_{sp^3}} \quad (3.10)$$

Здесь l – длина связи между атомами A и B, m и n – число ближайших соседей A и B, α_i и β_i – углы, примыкающие к связи AB со стороны атома A и B, соответственно. Параметры $l_{sp^2} = 1.424$ Å, $\theta_{sp^2} = 120°$ и $l_{sp^3} = 1.547$ Å, $\theta_{sp^3} = 109.47°$ соответствуют длинам и углам связей в графене и кристалле алмаза, которые были определены из наших DFT расчетов. Радиус обрезания для определения числа ближайших соседей был выбран равным 1.8 Å. Величины M_{sp^2} и M_{sp^3} вычислялись для каждой связи и затем сравнивались. Связь AB

считалась sp^3-гибридизованной, если $M_{sp}^2 > M_{sp}^3$, и относилась к sp^2-гибридизованным в противном случае. Далее, используя зависимость жесткости связи от длины и типа гибридизации (см. Рис. 3.1b), была вычислена жесткость k_i каждой связи в структуре, а затем и величина k_0^{est}. Полученные результаты (см. вкладку на Рис. 3.7) демонстрируют хорошее согласие между величинами k_0^{est} и k_0 с ошибкой, которая в большинстве случаев составляет менее 5% и уменьшается с увеличением размера структур. Тот факт, что величина k_0 может быть восстановлена как взвешенная сумма констант жесткости отдельных связей, говорит о том, что эффект ужесточения наноалмазов может быть полностью описан и объяснен путем рассмотрения химических связей в структуре. Более того, это позволяет с хорошей точностью оценивать механическую жесткость структуры, исходя из одной только равновесной атомной геометрии, что является важным преимуществом метода с вычислительной точки зрения. Наконец, хорошее согласие величин k_0^{est} и k_0 подтверждает применимость метода прямого расчета B_0 и k_0, в котором поверхностные атомы структуры замораживались для задания механического напряжения.

Таким образом, k_0 является удобной и надежной характеристикой механической жесткости структуры на локальном уровне. Чтобы найти связь между k_0 и B_0, который должен описывать жесткость структуры как целого, можно использовать уравнение (3.8). Для различных определений объема и, следовательно, для различных соотношений $\delta(\varepsilon)$ мы имеем (вывод этих соотношений см. в приложении П2):

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{9V_0^{solid}} \tag{3.11}$$

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{9V_0^{vdW}} \cdot \left(1 + \frac{2r_C}{a_0}\right)^2 \tag{3.12}$$

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{4V_0^{shell}} \tag{3.13}$$

Результаты оценок объемного модуля упругости по соотношениям (3.11) – (3.13) приведены на Рис. 3.8. Из них следует, что уравнение (3.11) дает слегка завышенные значения объемного модуля упругости наноалмазов. Тем не менее, разница между B_0^{est} и B_0 не превышает 8%, и эта ошибка уменьшается с увеличением размера наноалмазов, а для фуллеренов и вовсе наблюдается идеальное согласие B_0^{est} и B_0. Уравнение (3.12), напротив, занижает значения объемного модуля упругости, и в целом наблюдается больший разброс значений B_0^{est} с максимальной ошибкой в 14%. Однако эта ошибка так же уменьшается с увеличением размера кластеров, и точность метода в целом является приемлемой. Что

касается модели сферической оболочки для фуллеренов (3.13), в ней отношение B_0^{est}/B_0 быстро стремится к 1 с увеличением размера фуллеренов. Для наименьшего фуллерена C_{60} расхождение между B_0^{est} и B_0 составляет 14%, что объясняется сопоставимостью величин t (3.4 Å) и $2R$ (7.1 Å). Для остальных фуллеренов модель дает хорошие оценки для объемного модуля упругости с точностью не хуже 5%. Отметим, что уравнения (3.11) – (3.13) являются приближенными, и в принципе, исходя из тех же соображений, можно получить более точные соотношения. Однако для получения оценок этого не требуется, особенно учитывая, что объемный модуль упругости по своей сути является неоднозначной величиной на наноуровне. Поэтому мы считаем, что представленные результаты дают как качественное, так и количественное понимание о связи объемного модуля упругости и средней жесткости связей.

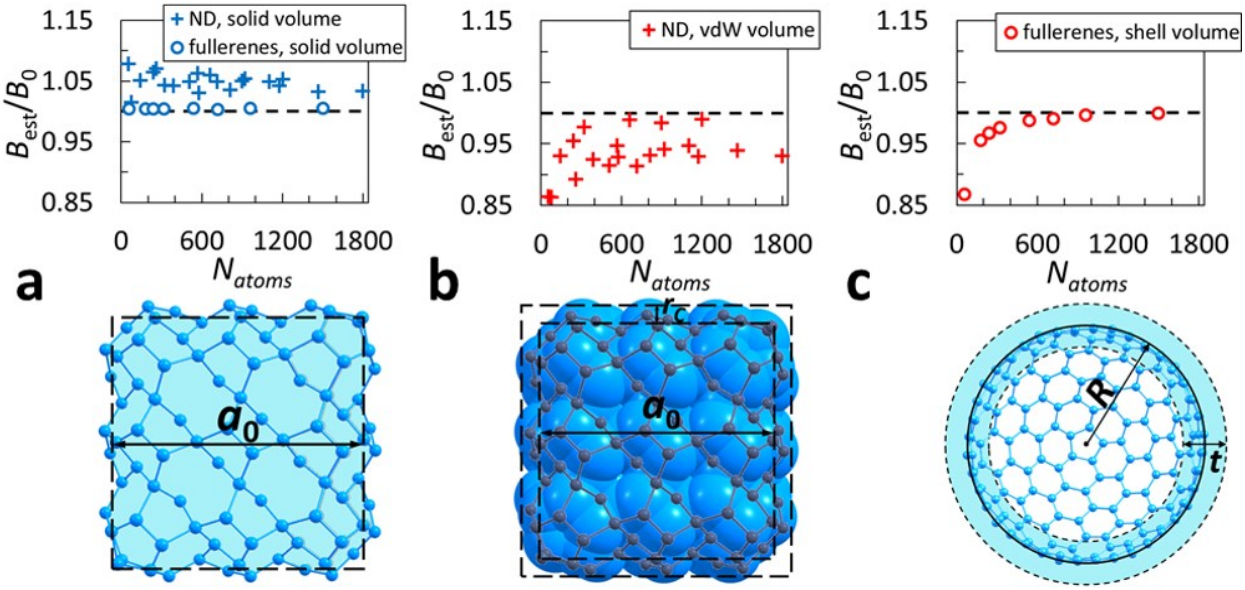


Рис. 3.8. Отношение B_0^{est} к величине B_0, рассчитанной напрямую, для различных определений объема: (**a**) объем сплошной среды, (**b**) объем ван-дер-Ваальса, (**c**) объем упругой оболочки. Схематические иллюстрации к рассмотренным определениям объема представлены в нижнем ряду.

Однако, несмотря на все свои преимущества, средняя жесткость связей как характеристика несжимаемости также имеет свои границы применимости. По своему определению (3.6), в котором неявно подразумевается локализованное распределение упругой энергии по всем химическим связям в структуре, величина k_0 может применяться для описания только ковалентных структур. Например, k_0 не может быть корректно использована в качестве характеристики механической жесткости слоистых наноструктур (графит, онионоподобные структуры), где между слоями вместо ковалентного связывания имеет место ван-дер-ваальсовое взаимодействие. Действительно, из общефизических соображений ясно, что при приложении внешнего давления к таким структурам следует ожидать деформации лишь внешнего слоя, поскольку слабое ван-дер-ваальсово

взаимодействие не должно привести к передаче упругих напряжений на внутренние слои материала, которые останутся практически недеформированными. Так как из-за этого средняя длина связи при деформациях будет меняться очень слабо, рассчитанное значение средней жесткости связей будет сильно завышенным и не будет иметь физического смысла.

Как раз по этой причине в данной работе не рассматривалась жесткость графитизованных алмазных нанокластеров. Фактически, упругие свойства таких оболочечных структур будут близки к свойствам внешней фуллереноподобной оболочки. Но поскольку прямое моделирование только лишь внешних оболочек (без внутренних атомов) было бы практически аналогично моделированию фуллеренов, мы посчитали возможным ограничиться последним. Таким образом, результаты, полученные для фуллеренов, можно использовать для качественного предсказания жесткости графитизованных наноалмазов.

3.8 Структуры с дефектами

Также была исследована применимость подхода средней жесткости связей для характеристики сжимаемости алмаза и графена, содержащих точечные дефекты. Для этого были проведены дополнительные DFT расчеты. Были рассмотрены сверхъячейки алмаза 2×2×2 и графена 6×6×6, содержащие одну вакансию. В случае графена дополнительно был рассмотрен также дефект Стоуна – Уэйлса (Stone – Wales, SW) в той же сверхъячейке (Рис. 3.9). Параметры расчетов были оставлены без изменений (см. раздел 3.2).

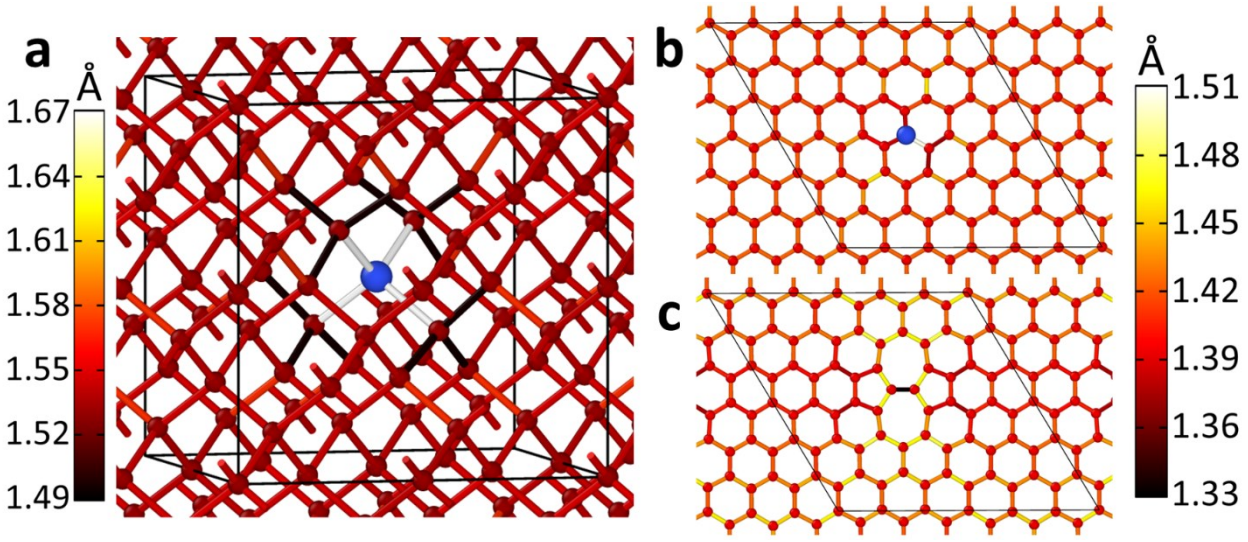


Рис. 3.9. Оптимизированные атомные структуры (**a**) кристалла алмаза с вакансией и графена с вакансией (**b**) и дефектом Стоуна – Уэйлса (**c**). Связи окрашены в соответствии со шкалами слева (a) и справа (b, c**)**. Сверхъячейки, использованные в расчетах, показаны черными линиями. Синие атомы в сегментах (a) и (b) символизируют фиктивные атомы, для наглядности внедренные на место вакансии (после оптимизации структуры).

После оптимизации геометрии данные структуры были подвергнуты изотропным деформациям для вычисления механической жесткости. Из соответствующих уравнений состояния, были найдены объемный модуль упругости дефектного алмаза и плоскостная жесткость дефектного графена. Результаты, представленные в Табл. 7, свидетельствуют, что наличие вакансии привело к существенному уменьшению жесткости алмаза и графена, тогда как в случае дефекта SW наблюдается лишь незначительное ухудшение.

Далее мы попытались найти среднюю жесткость связей k_0 для данных структур. В случае дефекта Стоуна – Уэйлса это можно корректно сделать, не модифицируя метод расчета, поскольку фактически присутствие этого дефекта не меняет числа ковалентных связей, а приводит лишь к локальным искажениям гексагональной решетки. Однако в случае вакансий это уже не так, и для оценки k_0 необходимо слегка модифицировать метод.

Табл. 7. Механическая жесткость идеального и дефектного графена и алмаза. Значения B_0 и γ_0 рассчитаны напрямую из уравнений состояния, B_0^{est} и γ_0^{est} вычислены через k_0 согласно уравнениям (3.8), (3.9).

Величина	Графен			Алмаз	
	идеальный	с вакансией	с дефектом SW	идеальный	с вакансией
k_0 [Н·м$^{-1}$]	719	638.2	713.5	465.6	444.0
γ_0 [Н·м$^{-1}$] и B_0 [ГПа]	207.6	181.8	202.2	434.6	412.2
γ_0^{est} [Н·м$^{-1}$] и B_0^{est} [ГПа]	207.6	184.4	205.5	434.6	414.0

На месте вакансии можно рассмотреть фиктивный атом (Рис. 3.9) и приписать этому атому фиктивные связи с атомами вблизи вакансии. За счет этого корректируется общее число связей, но фиктивные связи не вносят вклада в энергию. Таким образом, эти связи имеют эффективную нулевую жесткость. Поскольку фиктивные связи будут длиннее, чем связи в бездефектном кристалле, средняя длина связи так же корректируется в сторону увеличения. Таким образом, в рамках нашей простой модели косвенно учитывается отталкивание неспаренных электронов вблизи вакансии, и величины k_0, рассчитанные после такой модификации метода, находятся в хорошем согласии с B_0 и γ_0, рассчитанными напрямую из уравнений состояния.

3.9 Выводы к главе

1) Исследована механическая жесткость наноалмазов и фуллеренов, а также кристалла алмаза и графена. Рассмотрены два подхода к описанию механической жесткости: с помощью объемного модуля упругости B_0 и константы средней жесткости связей k_0.

2) Показано, что B_0 является неоднозначной величиной для рассмотренных нанообъектов в связи с неопределенностью их объема, поэтому характеристики механической жесткости на наномасштабе следует рассматривать среднюю жесткость связей k_0, которая является однозначной величиной как для объемных кристаллов, так и для наноструктур.

3) Получено, что нанокластеры алмаза по своей механической жесткости могут превосходить монокристалл алмаза, что подтверждает последние экспериментальные данные. Получено, что жесткость нанокластеров алмаза падает с увеличением размера, в то время как для фуллеренов наблюдается обратная тенденция, связанная с приближением свойств фуллеренов к свойствам графена при увеличении размера молекул.

4) Предложен метод, позволяющий оценить k_0 напрямую из равновесной атомной геометрии структуры. Получены соотношения, позволяющие при необходимости пересчитать k_0 в объемный модуль упругости B_0 для заданного определения объема наноструктуры. Также продемонстрировано, что средняя жесткость связей может быть успешно применена в качестве характеристики жесткости и для кристаллов, содержащих точечные дефекты. В принципе, предложенный подход может быть применен для изучения любых ковалентно связанных углеродных наноструктур (нанопроводов, нанолент и др.). Более того, нет ограничений на расширение данного метода на исследование наноструктур, составленных из других химических элементов, способных формировать ковалентные связи (например, Si, Ge, BN).

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в журнале Carbon [103].

ГЛАВА 4 АМОРФНЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ

В данной главе теоретически исследована возможность получения аморфных алмазоподобных пленок нанометровой толщины из многослойного графена при облучении быстрыми тяжелыми ионами. Рассмотрено влияние энергии ионов, дозы облучения и числа слоев графена на атомную структуру пленок. Также изучена термическая стабильность таких пленок как без пассивации поверхности, так и после функционализации поверхности атомами водорода.

4.1 Получение аморфных пленок из многослойного графена при облучении быстрыми тяжелыми ионами

Эта часть работы выполнялась в сотрудничестве с коллегами-экспериментаторами из Института физики полупроводников им. Ржанова СО РАН. Наша задача заключалась в предсказании подходящих условий эксперимента для протекания фазового превращения с тем, чтобы затем возможно было экспериментально проверить это и попытаться получить аморфные алмазоподобные пленки нанометровой толщины.

4.1.1 Вычислительный метод и выбор межатомного потенциала

Было проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса облучения графеновых структур с разным числом слоев (от 2 до 8), что примерно соответствует экспериментальному диапазону (4 – 10 слоев). Предсказание возможных структурных модификаций в облученном графене с помощью атомистического моделирования требует надлежащего рассмотрения обмена энергией между электронной и атомной подсистемами в облученной системе. Поэтому моделирование состояло из двух этапов. На первом этапе проводилась короткая (1 пс) двухтемпературная молекулярная динамика (см. раздел 2.3), в ходе которой б*о*льшая часть энергии электронной подсистемы успевает перейти в ионную подсистему (Рис. 4.1а). На втором этапе проводилось более длительное моделирование (5 пс) с помощью классической молекулярной динамики, во время которой происходило остывание облученного графена. Полученные после этого этапа атомные структуры использовались для дальнейшего анализа.

Расчеты были проведены с использованием периодических граничных условий в программном пакете LAMMPS [67]. Размеры графеновых листов составляли около 30×30 нм^2 в периодических направлениях *y* и *z*, в то время как вдоль оси *x* задавался вакуум толщиной не менее 50 Å, чтобы не ограничивать атомы вдоль этого направления. Межслоевое расстояние в графене составляло 3.4 Å. Временной шаг для молекулярной динамики составлял 0.1 фс. Также для правильного моделирования процессов отвода тепла

от ионного трека в ходе обоих этапов моделирования на периодических границах ячейки (в слое толщиной 15 Å) скорости ионов перенормировались так, чтобы температура на границах поддерживалась равной 300 К. Это позволяет промоделировать диссипацию энергию по всему образцу и избежать паразитных волн давления в ячейке, формирующихся при отражении на периодических границах.

При моделировании аморфного углерода большую роль может играть выбор эмпирического потенциала межатомного взаимодействия, поскольку в основном для их параметризации используются данные об упорядоченных и высокосимметричных фазах – графите и алмазе. Вследствие этого потенциалы, дающие схожие результаты для графита и алмаза, могут сильно различаться в описании свойств аморфных фаз. Эта проблема переносимости потенциалов для углерода на аморфные системы была подробно рассмотрена в недавних работах [104,105]. Одним из важнейших критериев, определяющих применимость конкретного потенциала для описания аморфного углерода, является воспроизводимость экспериментальной зависимости степеней sp-, sp^2-, sp^3-гибридизации от плотности материала, поскольку в конечном счете преобладающий тип гибридизации определяет и свойства структуры. Такая зависимость согласно работам [104,105] приведена на Рис. 4.1b для разных потенциалов, описывающих углерод. Из этих данных следует, что лучше всего описывают аморфный углерод потенциалы EDIP, GAP и Extended Tersoff, стандартный потенциал Терсоффа (см. раздел 2.2.1) приспособлен к этому чуть хуже, а наиболее популярный углеродный потенциал AIREBO и вовсе выглядит малопригодным для такой задачи. Однако на практике при выборе потенциала приходится руководствоваться и другими соображениями, поскольку идеального, универсального потенциала не существует. К примеру, проведение расчетов с использованием потенциала GAP, основанного на машинном обучении, с вычислительной точки зрения более чем в 1000 раз более затратно, чем в случае стандартного потенциала Терсоффа [105], а при более детальном моделировании аморфного углерода потенциалом Extended Tersoff было обнаружено, что увеличение внешнего радиуса обрезания потенциала до S = 2.45 Å приводит к нефизичной нуклеации алмаза [106]. Потенциал EDIP не имеет таких явных недостатков, однако он на сегодняшний день не является общедоступным, и нам, к сожалению, не удалось связаться с его авторами, чтобы получить от них соответствующий программный код для LAMMPS. В таких обстоятельствах стандартный потенциал Терсоффа выглядит разумным компромиссом: он является общедоступным, одним из самых вычислительно быстрых и хорошо проверенным на многих системах. Поэтому несмотря на неидеальное описание свойств аморфного углерода в качестве межатомного

потенциала взаимодействия в данной работе был выбран именно потенциал Терсоффа (раздел 2.2.1).

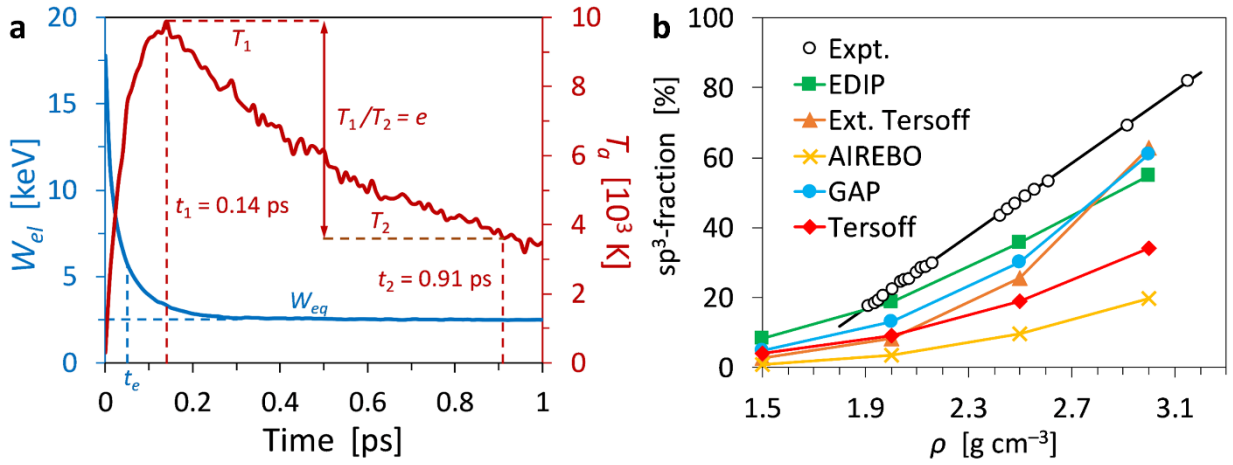


Рис. 4.1. (**a**) Зависимости тепловой энергии электронной подсистемы W_{el} и температуры атомной подсистемы в области ионного трека T_a от времени на первом этапе моделирования. За t_e = 50 фс энергия электронной подсистемы уменьшается в e раз относительно равновесного значения W_{eq}. Через t_1 = 140 фс температура T_a достигает максимума около 10^4 К и затем падает с характерным временем $t_2 - t_1$ = 770 фс. (**b**) Зависимость степени sp^3-гибридизации аморфного углерода для различных межатомных потенциалов в сравнении с экспериментальными данными. Все данные приведены согласно работе [105].

4.1.2 Параметры двухтемпературной модели

В рамках данной модели эволюция температуры в электронной подсистеме описывается в соответствии с уравнением теплопроводности:

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(\kappa_e \nabla T_e) - g_p(T_e - T_a) + g_s T_a' \qquad (4.1)$$

Электронная теплоемкость графена была взята из работы [42], и ее зависимость от температуры была аппроксимирована в следующей форме:

$$C_e(T_e) = C_0 + \exp(-(AX)^2) \cdot \sum_{n=0}^{4} a_n X^n,\ X = T_e/1000 \qquad (4.2)$$

Важным параметром модели является электронная теплопроводность графена. Поскольку вследствие ударов быстрых тяжелых ионов температура электронной подсистемы может достигать ~ 50000 К, экспериментальные данные о величине κ_e отсутствуют. Поэтому в рамках данной модели κ_e можно рассматривать как свободный параметр, не зависящий от температуры. Это соответствует подходу, описанному в работе [42], где было показано, что при κ_e = 1 Вт/(м · К) правильно воспроизводится экспериментальный порог электронных потерь энергии ионов (S_e^{min} = 3.57 кэВ/нм), при которой в графене начинают образовываться

дефекты. Результаты наших тестовых расчетов подтвердили данный вывод, поэтому для дальнейших исследований мы так же использовали постоянное значение κ_e = 1 Вт/(м · К).

Параметр g_p может быть выражен как $g_p = m/\tau_p$, где τ_p – характерное время для потерь энергии из-за электрон-фононных взаимодействий, m – масса атома углерода. Для графена характерное время релаксации, обусловленное взаимодействием с оптическими фононами, составляет $\tau_p \sim 150$ фс [107], поэтому величину g_p можно оценить как 80 г/(моль·пс). Следуя работе [42], где также моделировалось облучение графена быстрыми тяжелыми ионами, параметром g_s мы здесь пренебрегаем.

Основным механизмом передачи энергии от ионов высоких энергий к облучаемому материалу является потеря энергии вследствие неупругих столкновений с электронами среды (ионизационные, или электронные потери). Величина электронных потерь S_e для различных ионов в графите рассчитывалась с использованием пакета SRIM [108].

На основе величины S_e и электронной теплоемкости графена рассчитывался начальный профиль электронной температуры T_e, который подавался на вход двухтемпературной модели в качестве начального условия для уравнения теплопроводности. Сначала определялся нормировочный коэффициент b:

$$b \cdot \int_0^{r_m} F(r) \cdot 2\pi r \, dr = S_e \tag{4.3}$$

где $F(r)$ – функция Валигорски радиального распределения поглощенной дозы в веществе [109], r_m – пробег выбиваемых в материале дельта-электронов в направлении, перпендикулярном треку иона (также может быть оценена при помощи SRIM). Затем для каждой ячейки температурной сетки находилась величина T_e как решение нелинейного алгебраического уравнения:

$$\int_{300\ K}^{T_e} C_e(T)\, dT = b \cdot F(R_0) \tag{4.4}$$

где R_0 – расстояние от центра данной ячейки до центра трека. Пример рассчитанного начального профиля электронной температуры приведен на Рис. 4.2b. Таким образом, сам быстрый тяжелый ион напрямую не участвует в моделировании, а его воздействие на систему имитируется посредством задания начального профиля температуры в области ионного трека.

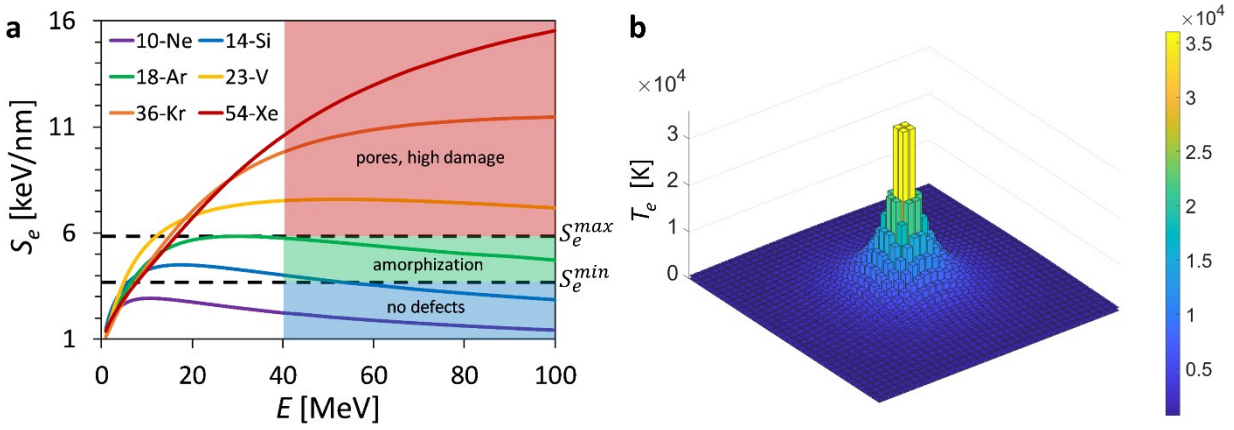


Рис. 4.2. (**a**) Зависимость ионизационных потерь S_e для различных ионов в графите в зависимости от энергии, рассчитанная в SRIM. Нижняя и верхняя штриховые линии обозначают порог образования дефектов (S_e^{min}) и порог формирования пор (S_e^{max}) в графене, соответственно (подробности см. в тексте). Правая часть графика схематично разделена на области значений S_e в зависимости от меры воздействия на графеновую мишень. (**b**) Начальный профиль электронной температуры T_e, заданный на дискретной пространственной сетке, для случая облучения графена ионами Ar с энергией 40 МэВ. Приведенный профиль соответствует плоскости *y*-*z*, перпендикулярной ионному треку.

4.1.3 Определение подходящего диапазона энергий ионов

Для ионов, облучение которыми доступно в эксперименте (Ne 25 МэВ, Ar 40 МэВ, V 60 МэВ, Kr 110 МэВ, Xe 26 МэВ), были рассчитаны величины электронных потерь S_e (Рис. 4.2a). Поскольку электронные потери для ионов Ne ниже порога образования дефектов в графене S_e^{min} = 3.57 кэВ/нм [42], облучение данным типом ионов не моделировалось. Вместо этого был рассмотрен случай ионов Si 6 МэВ, для которых $S_e = S_e^{min}$. Для исследования влияния величины S_e на структурные изменения в мишени был промоделирован процесс облучения 4-хслойного графена пятью названными ионами (Рис. 4.3). Как и ожидалось, в случае иона Si наблюдалось лишь образование точечных дефектов в структуре, а тяжелые ионы Xe и Kr привели к выкипанию атомов из графена и формированию пор на месте ионных треков. Формирования структуры типа DLC при облучении этими ионами ожидать не приходиться, поэтому далее они были исключены из рассмотрения. Наиболее равномерно аморфизованная структура в области трека была получена для случая ионов Ar. Похожая, но более «рыхлая» структура наблюдается и после моделирования прохождения иона V 60 МэВ. Далее представлен подробный анализ влияния других параметров эксперимента на конечную структуру при облучении этими двумя типами ионов.

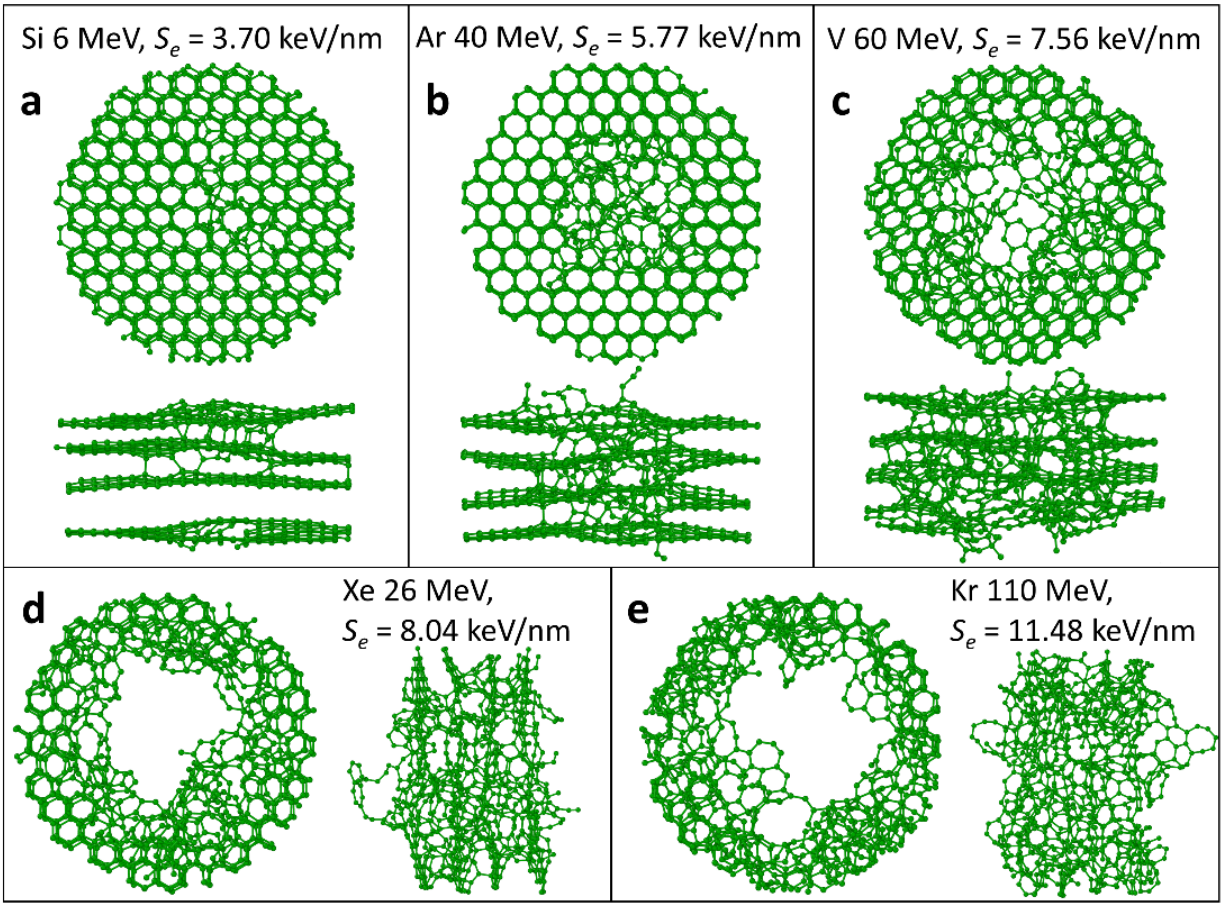


Рис. 4.3. Атомные структуры в области прохождения ионов, полученные после моделирования облучения 4 слоев графена ионами: (**a**) Si 6 МэВ, (**b**) Ar 40 МэВ, (**c**) V 60 МэВ, (**d**) Xe 26 МэВ, (**e**) Kr 110 МэВ. Также приведены значения электронных потерь S_e, рассчитанные в SRIM. Представлены виды на структуру сверху и сбоку.

4.1.4 Влияние числа слоев на структурные изменения в графене

Далее было систематически исследовано влияние количества графеновых слоев на итоговую структуру (Рис. 4.4). Оказалось, что в случае двухслойного графена ионы V формируют поры. По этой причине значение S_e = 7.56 кэВ/нм для иона V 60 МэВ было принято за порог формирования пор S_e^{max} в графене (верхняя штриховая линия на Рис. 4.2a).

В целом, с увеличением числа слоев наблюдается тренд на повышение устойчивости графеновой мишени к разрушению и более равномерную однородную структуры в области трека. Для более детального анализа полученных структур было определено число атомов углерода в состоянии sp-, sp^2-, sp^3-гибридизации (2, 3 или 4 ближайших соседа, соответственно) в области ионного трека внутри цилиндра радиусом 15 Å. Радиус обрезания для определения числа ближайших соседей был выбран равным 1.85 Å, следуя работам [104,105]. Представленный анализ локального окружения атомов проводился при помощи программы OVITO [110], которая также использовалась для построения всех приведенных в данной главе изображений атомных структур.

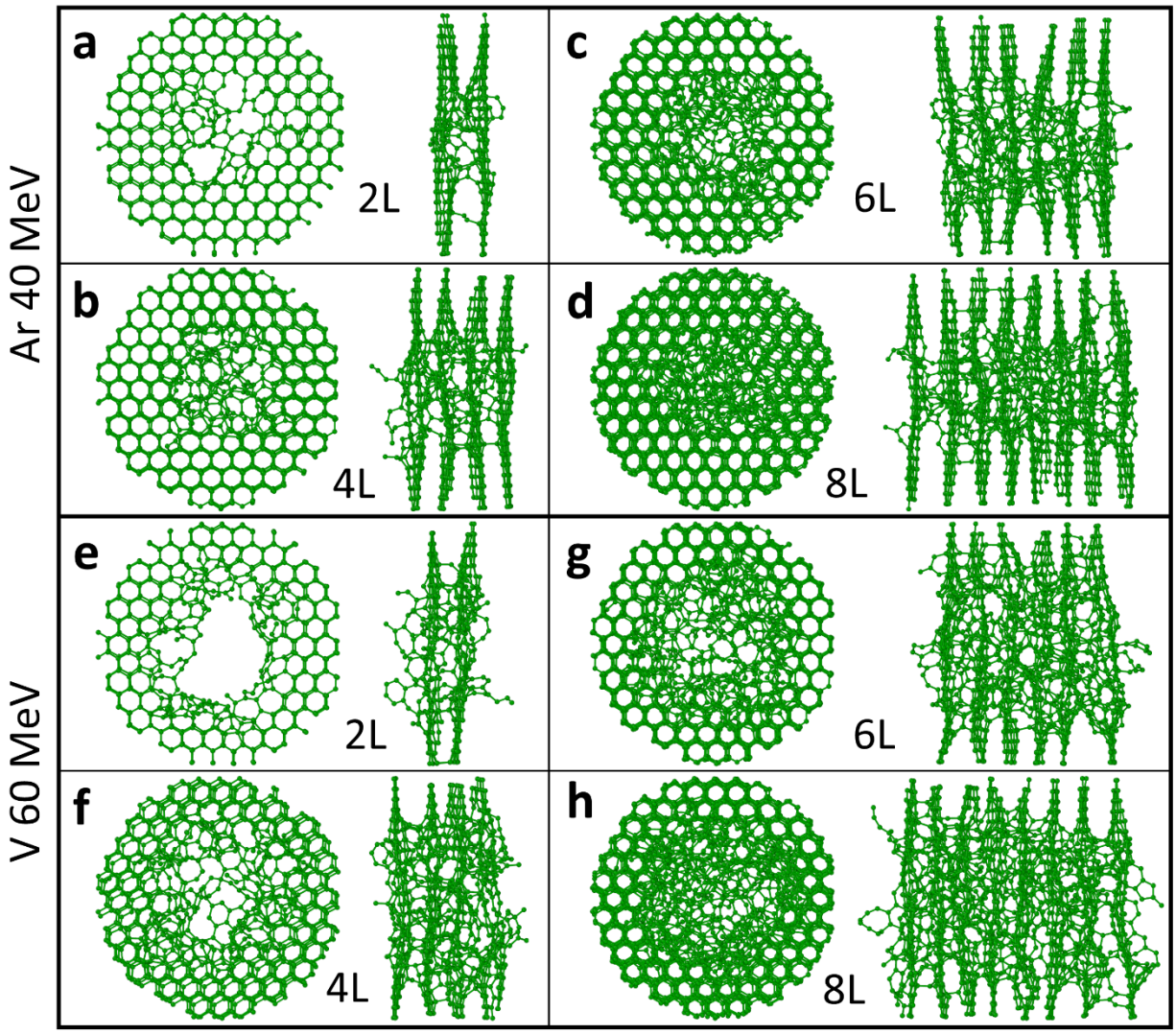


Рис. 4.4. Атомные структуры в области ионных треков, полученные при моделировании облучения 2 – 8 слоев графена ионами Ar 40 МэВ (**a-d**) и V 60 МэВ (**e-h**). Приведены виды на структуру сверху и сбоку.

Из результатов, представленных на Рис. 4.5, следует, что доля sp^2-атомов остается наибольшей: более 90% после облучения ионами Ar и более 80% после облучения ионами V, – и не зависит от числа слоев. В случае иона Ar 40 МэВ с увеличением числа слоев монотонно растет с 1 до 4 % доля sp^3-атомов, тогда как вклад sp-гибридизованных атомов заметно уменьшается при числе слоев больше $n = 2$. В случае иона V 60 МэВ с увеличением числа слоев наблюдается уменьшение доли двухкоординированных sp-атомов, а доля sp^3-гибридизованных атомов выходит на постоянное значение около 4% уже при числе слоев $n = 4$. Таким образом, в целом при увеличении числа графеновых слоев степень sp^3-гибридизации также растет, однако этот незначительный рост происходит в основном за счет уменьшения доли sp-гибридизованных атомов (линейных цепочек). Это легко понять, ведь такие цепочки легче всего образуются на поверхности, доля атомов которой падает с увеличением числа слоев. Однако по абсолютной величине доля sp^3-атомов, тем не менее, остается наименьшей, и при любом числе слоев от 2 до 8 структуры в области ионных

треков фактически представляют собой аморфный sp^2-гибридизованный углерод, а не DLC пленку с высоким содержанием sp^3-связей, как хотелось бы.

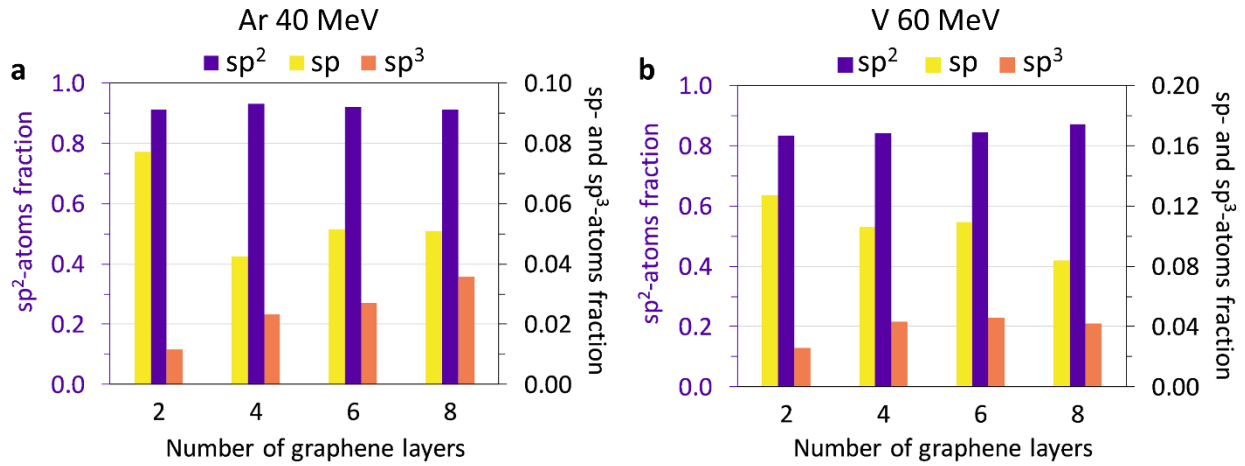


Рис. 4.5. Доля атомов углерода с различной гибридизацией в области прохождения ионов 40 МэВ Ar (**a**) и 60 МэВ V (**b**) в зависимости от числа графеновых слоев в мишени. Следует обратить внимание, что данные для sp- и sp^3-гибридизации построены по правой шкале, а доля sp^2-гибридизованных атомов – по левой.

4.1.5 Подбор оптимальной дозы облучения

Результаты предыдущего пункта относятся к облучению ячейки графена одиночными ионами, что соответствует очень низкой дозе f = 1 ион / 900 нм^2 ≈ $1.11 \cdot 10^{11}$ ионов/см^2. В то же время, варьирование дозы облучения может заметно влиять на атомную структуру материала мишени, поэтому было также промоделировано облучение 4-хслойного графена ионами Ar 40 МэВ и V 60 МэВ при различной дозе. Для этого моделировалось последовательное воздействие 9 одинаковых ионов на графеновую мишень, причем их треки образовывали правильную квадратную маску, имитируя тем самым облучение разной дозы (Рис. 4.6). Доза рассчитывалась как $f = 1/a^2$, где a – расстояние между центрами соседних треков. Было смоделировано облучение, соответствующее значениям доз $f_1 = 1.55 \cdot 10^{13}$, $f_2 = 3.48 \cdot 10^{13}$ и $f_3 = 13.9 \cdot 10^{13}$ ионов/см^2. Как и до этого, взаимодействие иона с электронной подсистемой моделировалось при помощи двухтемпературной молекулярной динамики на протяжении 1 пс с последующей релаксацией структуры в течение 10 пс в рамках *NVE* ансамбля, после чего моделировалось прохождение следующего иона и т.д.

Полученные конечные структуры представлены на Рис. 4.6. Эти результаты демонстрируют, что при малой дозе треки от разных ионов никак не взаимодействуют между собой, а при слишком высокой дозе они фактически сливаются в один, и происходит разрушение структуры с образованием поры. Формирование равномерно аморфизованной квазидвумерной пленки, согласно нашим расчетам, возможно при дозе облучения $f_2 = 3.48 \cdot 10^{13}$ ионов/см^2.

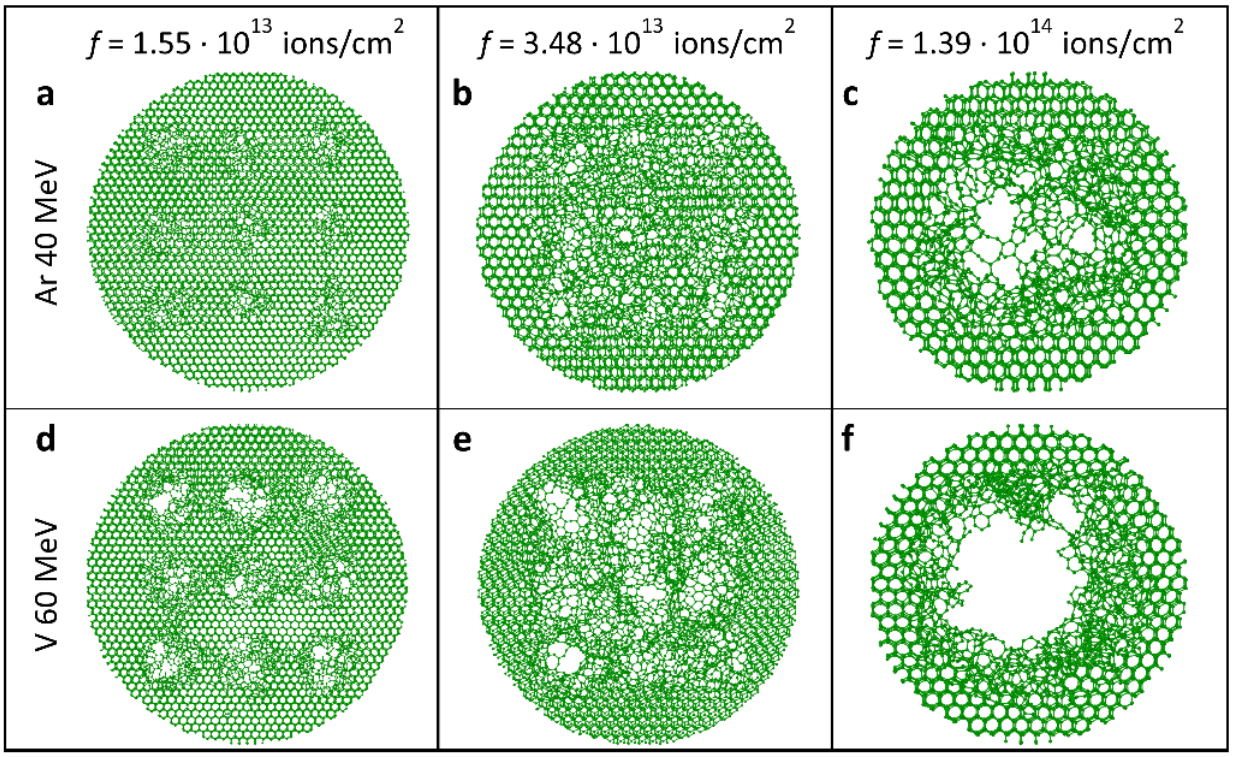


Рис. 4.6. Изменение атомной структуры 4-хслойного графена в зависимости от поглощенной дозы облучения *f* при облучении ионами Ar 40 МэВ (**a-c**) и V 60 МэВ (**d-f**). Расчетные значения доз приведены на рисунке.

Для более детального исследования влияния дозы облучения на атомную структуру был проведен координационный анализ и определены доли атомов с разными типами гибридизации. Для этого использовалась та же методика, что в предыдущем пункте. Представленные на Рис. 4.7 результаты показывают, что при увеличении дозы в основном растет доля sp-гибридизованных атомов. При этом процент sp^3-атомов также увеличивается, но незначительно, а доля sp^2-атомов уменьшается на 5-7%.

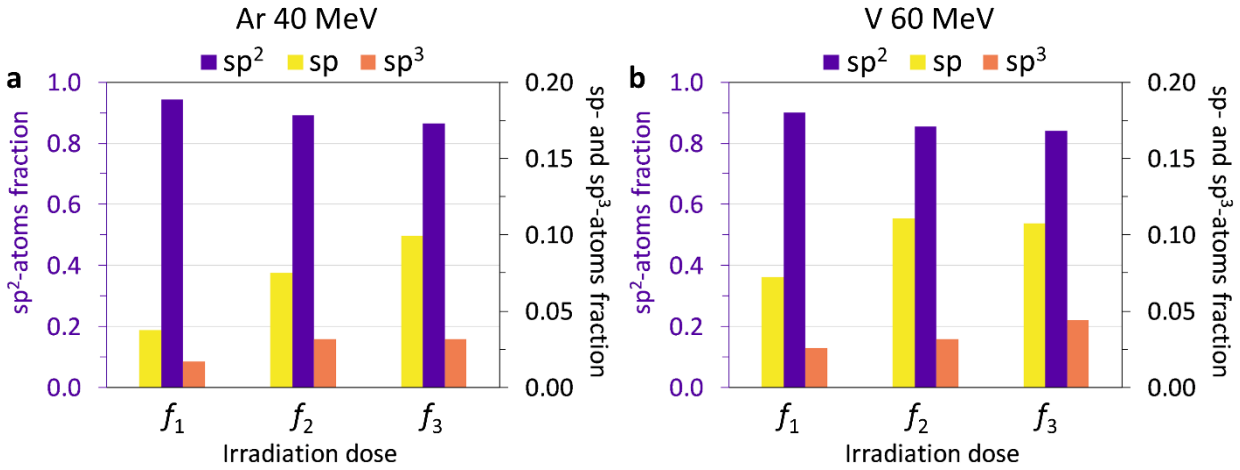


Рис. 4.7. Доля атомов углерода с различной гибридизацией в области прохождения ионов 40 МэВ Ar (**a**) и 60 МэВ V (**b**) в зависимости от дозы облучения *f*. Следует обратить внимание, что данные для sp- и sp^3-гибридизации построены по правой шкале, а доля sp^2-гибридизованных атомов – по левой.

Таким образом, несмотря на существенное влияние дозы облучения на атомную структуру графеновой мишени, с точки зрения химического связывания полученная аморфная пленка все равно является преимущественно sp^2-гибридизованной.

4.2 Моделирование атомной структуры и термической стабильности аморфных алмазоподобных пленок нанометровой толщины

Результаты предыдущего раздела позволяют утверждать, что получение двумерных аморфных пленок с высокой долей sp^3-связывания путем облучения многослойного графена быстрыми тяжелыми ионами, по всей видимости, напрямую трудно осуществимо. Однако это вовсе не означает, что такое невозможно в принципе. Как было показано выше, можно подобрать энергию ионов и дозу облучения так, чтобы добиться однородной аморфизации по всей площади пленки. Для достижения цели – получения 2D-DLC остается лишь добиться перехода значительной части sp^2-связей в связи типа sp^3. Теоретически можно рассмотреть разные подходы к решению этой задачи. Однако предварительно нужно иметь уверенность в том, что такие пленки в принципе могут существовать и быть стабильными. С этой целью методом классической молекулярной динамики нами было проведено исследование термической стабильности 2D-DLC пленок в зависимости от их толщины и доли sp^3-гибридизованных атомов. Поскольку изучалась принципиальная возможность существования таких пленок, в качестве теоретических моделей их атомной структуры можно взять слои заданной толщины, вырезанные из структуры объемного DLC, который хорошо исследован. Дополнительно было также рассмотрено влияние функционализации поверхности 2D-DLC пленок на их стабильность на примере покрытия их атомами водорода.

4.2.1 Методика получения пленок и детали расчетов

Структура объемного DLC была получена следующим методом (Рис. 4.8а). Была задана сверхъячейка 32×32×32 простой кубической решетки из атомов углерода (т.е. всего 32768 атомов). Затем все атомы в сверхъячейке были смещены в случайном направлении на расстояние 0.2 Å, и была задана начальная температура 100 К. Полученная в результате структура является крайне нестабильной и расплавляется, что приводит к быстрому росту температуры, как показано на Рис. 4.8а. Спустя 0.25 пс проведения моделирования в рамках *NVE* ансамбля была начата стабилизация температуры системы к заданному значению в 8000 К для получения равновесного жидкого углерода. Температура контролировалась при помощи термостата Бусси [111] с временем релаксации температуры 0.1 пс. Временной шаг составлял молекулярной динамики 0.1 фс, а время формирования равновесной жидкости –

5 пс. Затем жидкий углерод быстро (за ~1 пс) охлаждался с 8000 до 300 К и моделировался на протяжении 5 пс для получения равновесной структуры аморфного углерода. Характерный вид функции радиального распределения аморфной фазы, полученной в результате, приведен во вкладке на Рис. 4.8a.

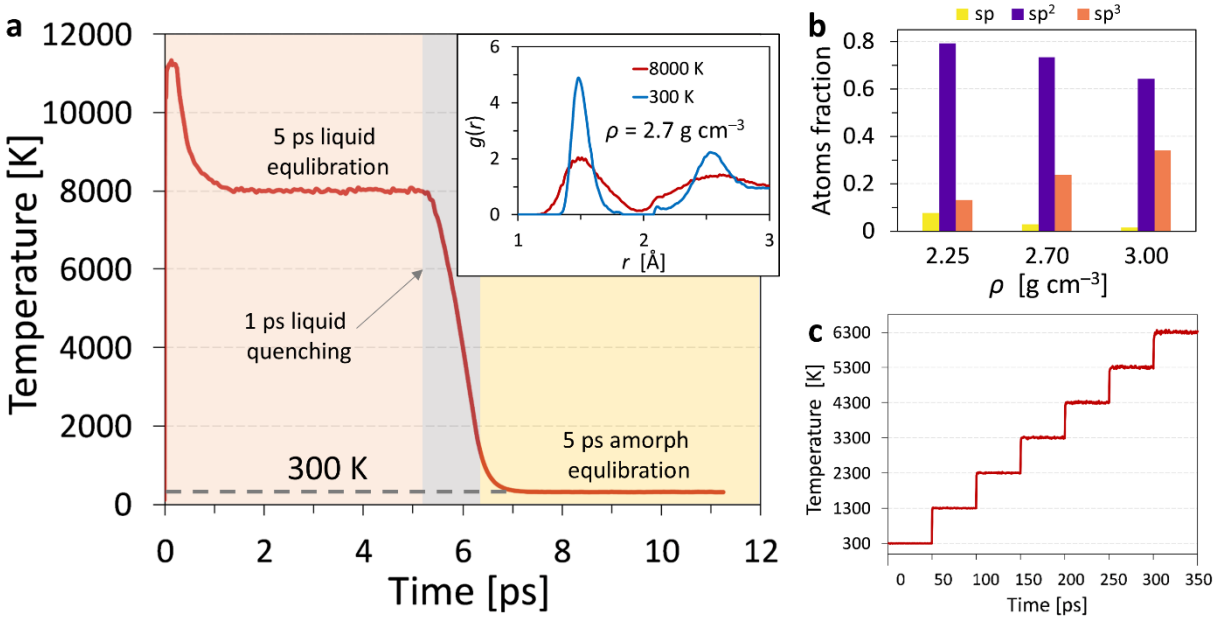


Рис. 4.8. (**a**) Профиль температуры в ходе получения структуры объемного аморфного углерода из жидкого углерода (при 8000 К) путем быстрого охлаждения до 300 К. Во вкладке изображен характерный вид функции радиального распределения $g(r)$ для аморфной структуры при 300 и 8000 К. (**b**) Диаграмма распределения типов гибридизации атомов углерода в зависимости от плотности полученной аморфной структуры. (**c**) Профиль изменения температуры в ходе исследования термической стабильности полученных аморфных углеродных пленок. Каждые 50 пс температура системы увеличивалась на 1000 К.

Поскольку для объемного аморфного углерода существует линейная зависимость доли sp^3-связей от плотности материала, для изучения влияния степени sp^3-гибридизации структуры на свойства пленок были созданы пленки трех разных плотностей: 2.25, 2.7 и 3.0 г/см^3, что соответствует 13, 24 и 34% sp^3-гибридизованных атомов в структуре (см. Рис. 4.8b). Для каждого значения плотности были вырезаны пленки 4 разных толщин: 0.68, 1.0, 3.0 и 6.0 нм, – при этом атомы углерода с координацией меньше 2 были удалены с поверхности пленок. Радиус обрезания для определения координации атомов углерода здесь и далее в этом разделе был выбран равным 1.85 Å. Для исследования стабильности 2D-DLC пленок с функционализированной поверхностью полученные структуры были покрыты водородом (прогидрированы). Для этого к каждому атому углерода на глубине менее 2 Å от поверхности, имеющему менее 4 соседей, было присоединено число атомов водорода, дополняющее их до 4. Взаимодействие между атомами в структурах описывалось с помощью многочастичного потенциала Терсоффа для гидрированного аморфного

углерода [59,62] (см. параметры в Табл. 3). Расчеты были проведены в программном пакете LAMMPS [67] с использованием периодических граничных условий вдоль направлений *y* и *z*, при этом вдоль оси *x* был задан вакуум толщиной 50 Å и непериодические граничные условия, чтобы атомы могли свободно покидать поверхность пленок и не возвращались искусственно в ячейку после того, как покинули ее пределы вдоль оси *x*.

4.2.2 Моделирование термической стабильности

Профиль температуры в ходе моделирования термической стабильности 2D-DLC пленок приведен на Рис. 4.8c. Пленки выдерживались при фиксированной температуре, которая менялась с шагом в 1000 К каждые 50 пс. На Рис. 4.9 показаны атомные структуры чистых и гидрированных пленок при разных температурах.

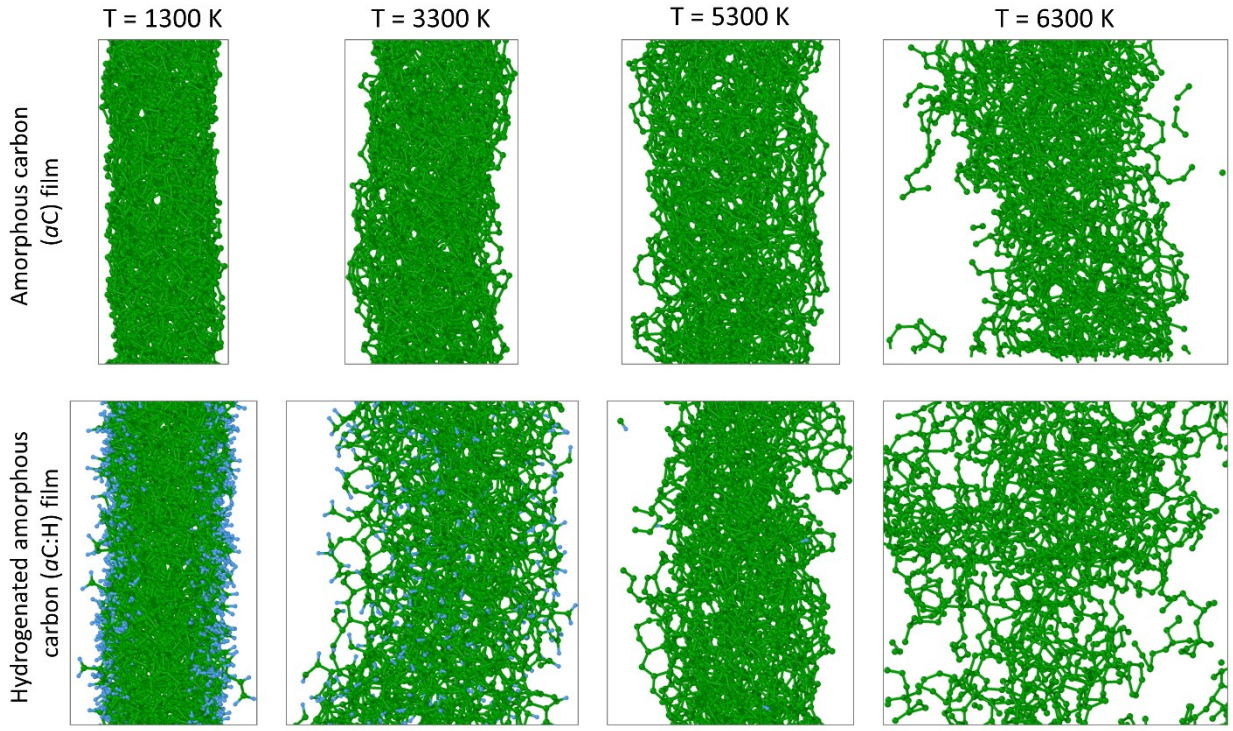


Рис. 4.9. Эволюция чистой (**верхний ряд**) и гидрированной (**нижний ряд**) аморфной пленки толщиной 1 нм и плотностью 2.7 г/см^3 при увеличении температуры согласно графику на Рис. 4.8c. Зеленым и голубым цветами показаны атомы углерода и водорода, соответственно.

При температурах 300 и 1300 К не наблюдалось никаких заметных структурных изменений как в чистых, так и в гидрированных пленках. Однако уже при T = 2300 К наблюдается интенсивный отрыв атомарного и молекулярного водорода, а также молекул простых углеводородов (или их фрагментов), таких как этилен и бензол, с поверхности гидрированных пленок. Как показано на Рис. 4.9, при T = 3300 К число атомов водорода в пленке уже становится заметно меньше, а при T = 5300 К водород практически полностью отсутствует. Об испарении атомов из пленок можно наглядно судить и по графикам на Рис. 4.10, где изображено, как меняется в ходе моделирования отношение количества

испарившихся атомов к начальному количеству атомов определенного элемента в структуре. Таким образом, значение $\Delta N/N_0 = 1$ соответствует полному испарению атомов конкретного элемента (углерода либо водорода) из материала. При T = 4300 К атомы водорода полностью испаряются из пленок толщиной 0.68 и 1 нм. Атомы углерода испаряются медленнее, однако следует помнить, что и изначально атомов данного элемента в пленке гораздо больше. Это испарение атомов из гидрированных пленок сопровождается постепенным разрыхлением и разрушением структуры, а при T = 6300 К эти пленки полностью перестают существовать как твердые тела (см. Рис. 4.9).

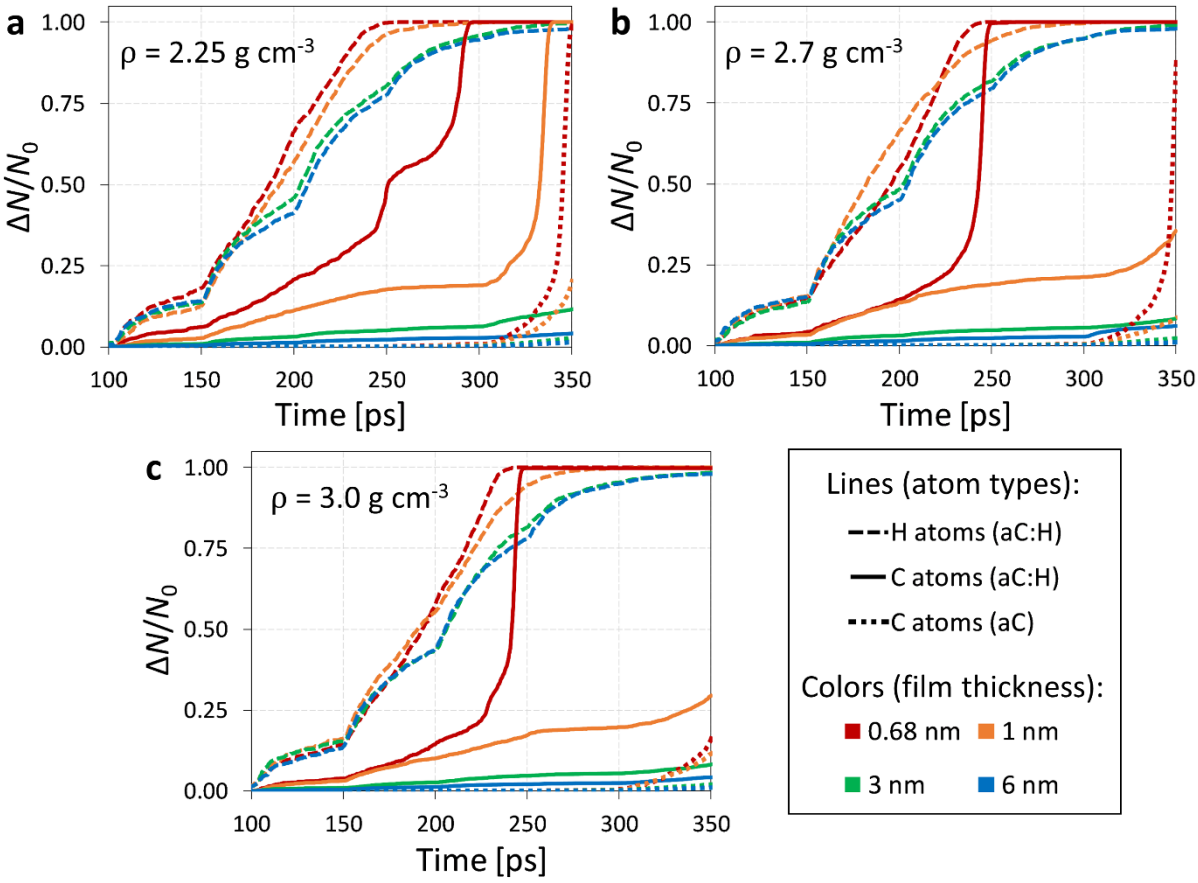


Рис. 4.10. Графики изменения числа атомов в 2D-DLC пленках в ходе исследования термической стабильности при плотности: (**a**) 2.25 г/см^3, (**b**) 2.7 г/см^3, (**c**) 3.0 г/см^3. Значения цветов и типов линий приведены на легенде. Зависимость температуры от времени моделирования см. на Рис. 4.8c.

Что касается чистых пленок, здесь существенное испарение атомов начинается лишь при очень высокой температуре T = 6300 К. До этой отметки наблюдаются лишь интенсивные тепловые колебания атомов в структуре, приводящие к испарению отдельных атомов.

Подытоживая, отметим, что гидрированные пленки оказались менее стабильными, чем чистые. Получается, что атомы водорода на поверхности 2D-DLC пленок ведут не к стабилизации структуры, а наоборот, способствуют испарению материала при нагреве. С химической точки зрения это можно объяснить тем, что в ходе эволюции системы на

некоторых участках гидрированных пленок может быть энергетически выгодно образование молекул углеводородов, у которых давление насыщенных паров гораздо выше, чем у чистых полиморфов углерода.

Похожее поведение – выделение молекул водорода и углеводорода из гидрированного аморфного углерода – наблюдалось и в эксперименте [112–114]. Однако температуры, при которых наблюдалась эффузия газовых молекул, оказывались в этих экспериментах существенно ниже (~500 – 800 К, в зависимости от способа синтеза образцов), чем величина, полученная нами при моделировании (2300 К). Мы считаем, что это расхождение может быть главным образом обусловлено двумя причинами. Во-первых, основным принципом экспериментального получения гидрированных аморфных углеродных пленок является осаждение из газовой фазы продуктов распада молекул простых углеводородов (ацетилен, бензол, метан и др.) вследствие экстремального воздействия (например, формирования плазмы или короткого импульса лазера). В результате получается материал, в котором водород более-менее равномерно распределен по всему объему, тогда как в данной работе моделировались пленки, прогидрированные лишь в тонком (2 Å) поверхностном слое (модель гидрирования пленок, изначально полученных без водорода). Таким образом, различие в температурах начала эффузии может быть связано с разницей в концентрации водорода в материале. Во-вторых, используемый в данной работе потенциал Терсоффа не совсем корректно описывает температуру плавления углерода, завышая ее значение примерно на 1700 К по сравнению с экспериментом [61], что может вносить систематическую ошибку и в величину температуры начала испарения атомов.

Что касается зависимости стабильности от толщины пленок, здесь прослеживается монотонность: чем толще пленка, тем она стабильнее. В то же время, зависимость быстро выходит на плато: результаты для толщин 3 и 6 нм практически неразличимы как для случая гидрированных, так и чистых 2D-DLC пленок (см. Рис. 4.10). Наконец, для изученных пленок не наблюдается существенной зависимости скорости испарения атомов от начальной плотности.

Помимо испарения атомов, при нагреве также происходит графитизация пленок. Для детального анализа этого процесса на каждом шаге моделирования определялась доля атомов определенного типа гибридизации, как было описано в предыдущем разделе. Результаты, представленные на Рис. 4.11, свидетельствуют о том, что вне зависимости от начальной плотности пленок процесс графитизации везде протекает примерно одинаково. Таким образом, в отличие от объемного аморфного углерода, где от плотности напрямую

зависит доля sp^3-связей и степень графитизации при нагреве [104,105], в случае пленок плотность практически ни на что не влияет. Это легко понять, ведь двумерные пленки ничем не ограничены вдоль одной из осей, что позволяет им беспрепятственно расширяться при нагреве. С другой стороны, скорость графитизации заметно отличается для тонких (0.68 и 1 нм) и более толстых пленок (3 и 6 нм). Разница между кривыми на Рис. 4.11 для пленок 3 и 6 нм уже незначительна, что позволяет предсказать отсутствие сильной зависимости свойств 2D-DLC пленок от их толщины при ее бо́льших значениях (10 нм и более). Наконец, полученные данные по графитизации пленок подтверждают вывод о меньшей стабильности гидрированных пленок по сравнению с чистыми (без водорода).

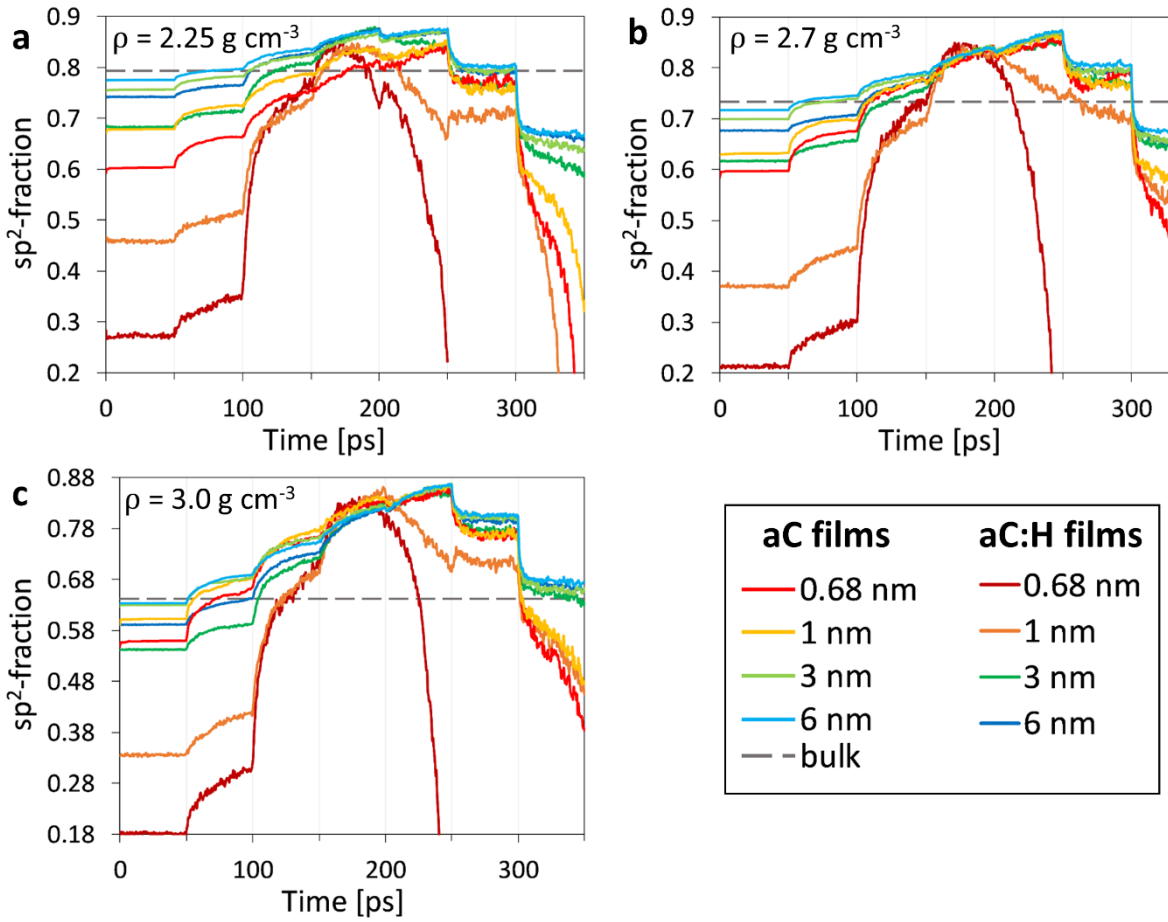


Рис. 4.11. Изменение доли sp^2-гибридизованных атомов в 2D-DLC пленках при нагреве для трех рассмотренных значений плотности. Серые штриховые линии соответствуют доле sp^2-гибридизованных атомов в объемной структуре DLC соответствующей плотности при 300 К. Значения цветов приведены на легенде: более темные соответствуют гидрированным пленкам, более светлые – чистым пленкам. Резкое падение доли sp^2-атомов при больших временах моделирования связано с почти полным испарением атомов структуры и превращением ее в газ.

4.3 Выводы к главе

В данной главе было смоделировано облучение многослойного графена быстрыми тяжелыми ионами с целью получения квазидвумерных пленок аморфного алмазоподобного углерода, а также исследована термическая стабильность таких пленок.

1) Определен диапазон ионизационных потерь ионов от S_e^{min} = 3.57 кэВ/нм до S_e^{max} = 7.56 кэВ/нм, в котором возможно проведение аморфизации графеновой мишени без ее разрушения.

2) Рассмотрено влияние числа слоев графена и дозы облучения на конечную атомную структуру графена в области ионного трека. Показано, что с увеличением числа слоев доля sp^3-гибридизованных атомов в пленке растет. Подобрана оптимальная доза облучения $f = 3.48 \cdot 10^{13}$ ионов/см^2, при которой можно достичь однородной аморфизации по всей площади пленки. Тем не менее, при всех рассмотренных параметрах пленка остается преимущественно sp^2-гибридизованной и не может считаться алмазоподобной.

3) Исследована термическая стабильность чистых и гидрированных 2D-DLC пленок, полученных из объемного DLC. Получено, что гидрированные пленки являются менее стабильными, чем чистые, которые согласно представленным расчетам могут существовать в широком температурном диапазоне до 5300 К. Показано, что зависимость стабильности от толщины выходит на плато уже при толщине 3-6 нм. Также изучено протекание процесса графитизации пленок при нагреве.

4) Полученные результаты свидетельствуют о том, что пленки нанометровой толщины из аморфного алмазоподобного углерода являются стабильными при нормальных условиях. Это позволяет продолжать работу по подбору экспериментальных условий, в которых возможно контролируемое получение таких пленок из многослойного графена. В ближайшее время планируется изучить влияние механического напряжения в графене на процесс синтеза при облучении быстрыми тяжелыми ионами, а также рассмотреть облучение ионами более низкой энергии (десятки кэВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магистерская диссертация посвящена теоретическому исследованию алмазоподобных наноструктур: нанокластеров алмаза и аморфных алмазоподобных пленок. Для этой цели был проведен комплекс исследований с использованием широкой палитры методов современного атомистического моделирования, начиная с молекулярно-динамического моделирования методом эмпирических потенциалов и заканчивая квантово-химическими расчетами в рамках теории функционала плотности. В процессе работы были построены модели структур наноалмазов и исследована их механическая жесткость, изучен возможный метод получения аморфных алмазоподобных пленок и исследована их термическая стабильность.

Все исследования были проведены лично автором под непосредственным руководством д.ф.-м.н. П.Б. Сорокина. Результаты, представленные в первой части диссертации, опубликованы в международном научном журнале Carbon и доложены на 5 научных конференциях и симпозиумах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Хочу выразить глубокую личную признательность своему научному руководителю – д.ф.-м.н. П.Б. Сорокину, без которого данная работа не могла состояться. Также выражаю благодарность своим коллегам: к.ф.-м.н. И.В. Чепкасову, к.ф.-м.н. Д.Г. Квашнину, к.ф.-м.н. Л.Ю. Антипиной, С.В. Ерохину, К.В. Ларионову и Е.В. Сухановой за их ценные советы и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Z., Xu B., Tian Y. Recent Advances in Superhard Materials // Annu. Rev. Mater. Res. 2016. Vol. 46, № 1. P. 383–406.
2. Solozhenko V.L., Gregoryanz E. Synthesis of superhard materials // Materials Today. 2005. Vol. 8, № 11. P. 44–51.
3. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Hemley R.J. Harder than diamond: Dreams and reality // Philosophical Magazine A. 2002. Vol. 82, № 2. P. 231–253.
4. Krishnan A. et al. Young's modulus of single-walled nanotubes // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58, № 20. P. 14013–14019.
5. Bosak A. et al. Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75, № 15. P. 153408.
6. Lee C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // Science. 2008. Vol. 321, № 5887. P. 385–388.
7. Blank V.D. et al. High-pressure polymerized phases of C60 // Carbon. 1998. Vol. 36, № 4. P. 319–343.
8. Chernozatonskii L.A., Serebryanaya N.R., Mavrin B.N. The superhard crystalline three-dimensional polymerized C60 phase // Chemical Physics Letters. 2000. Vol. 316, № 3–4. P. 199–204.
9. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2002. Vol. 37, № 4–6. P. 129–281.
10. Irifune T. et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite // Nature. 2003. Vol. 421, № 6923. P. 599–600.
11. Dubrovinskaia N. et al. Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87, № 8. P. 083106.
12. Dubrovinsky L. et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar // Nat Commun. 2012. Vol. 3, № 1. P. 1163.
13. Dubrovinskaia N. et al. Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond // Sci. Adv. 2016. Vol. 2, № 7. P. e1600341.
14. Tanigaki K. et al. Observation of higher stiffness in nanopolycrystal diamond than monocrystal diamond // Nat Commun. 2013. Vol. 4, № 1. P. 2343.
15. Huang Q. et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability // Nature. 2014. Vol. 510, № 7504. P. 250–253.
16. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon Nanostructures // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2002. Vol. 27, № 3–4. P. 227–356.

17. Raty J.-Y. et al. Quantum Confinement and Fullerenelike Surface Reconstructions in Nanodiamonds // Physical Review Letters. 2003. Vol. 90, № 3. P. 037401.
18. Mochalin V.N. et al. The properties and applications of nanodiamonds // Nature Nanotechnology. 2012. Vol. 7, № 1. P. 11–23.
19. Popov M. et al. Raman Spectra and Bulk Modulus of Nanodiamond in a Size Interval of 2–5 nm // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12, № 1. P. 1–6.
20. Popov M. et al. Ultrasmall diamond nanoparticles with unusual incompressibility // Diamond and Related Materials. 2019. Vol. 96. P. 52–57.
21. Yakobson B.I., Avouris P. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes // Carbon Nanotubes / ed. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. Vol. 80. P. 287–327.
22. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354, № 6348. P. 56–58.
23. Huang Y., Wu J., Hwang K.C. Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74, № 24. P. 245413.
24. Wang C.Y., Zhang L.C. A critical assessment of the elastic properties and effective wall thickness of single-walled carbon nanotubes // Nanotechnology. 2008. Vol. 19, № 7. P. 075705.
25. Yu M. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load // Science. 2000. Vol. 287, № 5453. P. 637–640.
26. Yu M.-F. et al. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84, № 24. P. 5552–5555.
27. Tombler T.W. et al. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes underlocal-probe manipulation // Nature. 2000. Vol. 405, № 6788. P. 769–772.
28. Wu Y. et al. Determination of the Young's Modulus of Structurally Defined Carbon Nanotubes // Nano Lett. 2008. Vol. 8, № 12. P. 4158–4161.
29. Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76, № 14. P. 2511–2514.
30. Tserpes K.I., Papanikos P. Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes // Composites Part B: Engineering. 2005. Vol. 36, № 5. P. 468–477.
31. Cai J. et al. Application of the tight-binding method to the elastic modulus of C60 and carbon nanotube // Physica B: Condensed Matter. 2004. Vol. 344, № 1–4. P. 99–102.
32. Cai J. et al. Wall thickness of single-walled carbon nanotubes and its Young's modulus // Phys. Scr. 2009. Vol. 79, № 2. P. 025702.

33. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Is C60 stiffer than diamond? // Nature. 1991. Vol. 350, № 6320. P. 663–664.
34. Ruoff R.S., Ruoff A.L. The bulk modulus of C_{60} molecules and crystals: A molecular mechanics approach // Applied Physics Letters. 1991. Vol. 59, № 13. P. 1553–1555.
35. Peón-Escalante R. et al. The bond force constant and bulk modulus of C60 // Computational Materials Science. 2014. Vol. 83. P. 120–126.
36. Krasheninnikov A.V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 107, № 7. P. 071301.
37. Terrones M. Coalescence of Single-Walled Carbon Nanotubes // Science. 2000. Vol. 288, № 5469. P. 1226–1229.
38. Terrones M. et al. Molecular Junctions by Joining Single-Walled Carbon Nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89, № 7. P. 075505.
39. Smith B.W., Monthioux M., Luzzi D.E. Encapsulated C60 in carbon nanotubes // Nature. 1998. Vol. 396, № 6709. P. 323–324.
40. Banhart F., Ajayan P.M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation // Nature. 1996. Vol. 382, № 6590. P. 433–435.
41. Lehtinen O. et al. Cutting and controlled modification of graphene with ion beams // Nanotechnology. 2011. Vol. 22, № 17. P. 175306.
42. Vázquez H. et al. Creating nanoporous graphene with swift heavy ions // Carbon. 2017. Vol. 114. P. 511–518.
43. Nebogatikova N.A. et al. Nanostructuring few-layer graphene films with swift heavy ions for electronic application: tuning of electronic and transport properties // Nanoscale. 2018. Vol. 10, № 30. P. 14499–14509.
44. Schwan J. et al. Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating // Journal of Applied Physics. 1996. Vol. 79, № 3. P. 1416–1422.
45. Ferrari A.C. et al. Density, sp 3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, № 16. P. 11089–11103.
46. Thomas L.H. The calculation of atomic fields // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1927. Vol. 23, № 05. P. 542.
47. Fermi E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente // Zeitschrift für Physik. 1928. Vol. 48, № 1–2. P. 73–79.
48. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, USA, 1989. 338 p.

49. Hartree D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1928. Vol. 24, № 01. P. 89.
50. Roothaan C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory // Rev. Mod. Phys. 1951. Vol. 23, № 2. P. 69–89.
51. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method // Physical Review. 1951. Vol. 81, № 3. P. 385–390.
52. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
53. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review. 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
54. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45, № 7. P. 566–569.
55. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23, № 10. P. 5048–5079.
56. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
57. Ziesche P., Kurth S., Perdew J.P. Density functionals from LDA to GGA // Computational Materials Science. 1998. Vol. 11, № 2. P. 122–127.
58. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Physical Review B. 1988. Vol. 37, № 12. P. 6991–7000.
59. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // Physical Review B. 1989. Vol. 39, № 8. P. 5566–5568.
60. Abell G.C. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31, № 10. P. 6184–6196.
61. Tersoff J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon // Physical Review Letters. 1988. Vol. 61, № 25. P. 2879–2882.
62. Tersoff J. Structural properties of sp 3 -bonded hydrogenated amorphous carbon // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44, № 21. P. 12039–12042.
63. Duffy D.M., Rutherford A.M. Including the effects of electronic stopping and electron–ion interactions in radiation damage simulations // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19, № 1. P. 016207.
64. Rutherford A.M., Duffy D.M. The effect of electron–ion interactions on radiation damage simulations // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19, № 49. P. 496201.

65. Phillips C.L., Crozier P.S. An energy-conserving two-temperature model of radiation damage in single-component and binary Lennard-Jones crystals // The Journal of Chemical Physics. 2009. Vol. 131, № 7. P. 074701.
66. Pisarev V.V., Starikov S.V. Atomistic simulation of ion track formation in UO_2 // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. Vol. 26, № 47. P. 475401.
67. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. 1995. Vol. 117, № 1. P. 1–19.
68. Murnaghan F.D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1944. Vol. 30, № 9. P. 244–247.
69. Birch F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // Physical Review. 1947. Vol. 71, № 11. P. 809–824.
70. Andrew R.C. et al. Mechanical properties of graphene and boronitrene // Physical Review B. 2012. Vol. 85, № 12. P. 125428.
71. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. 1994. Vol. 50, № 24. P. 17953–17979.
72. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B. 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
73. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
74. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. 1996. Vol. 6, № 1. P. 15–50.
75. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.
76. Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K // Journal of Geophysical Research. 1978. Vol. 83, № B3. P. 1257–1268.
77. Xie J. et al. High-pressure thermal expansion, bulk modulus, and phonon structure of diamond // Physical Review B. 1999. Vol. 60, № 13. P. 9444–9449.
78. Zhi-Jian F. et al. First-Principle Calculations for Elastic and Thermodynamic Properties of Diamond // Commun. Theor. Phys. 2009. Vol. 51, № 6. P. 1129–1134.
79. Occelli F., Loubeyre P., LeToullec R. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa // Nature Materials. 2003. Vol. 2, № 3. P. 151–154.
80. Bradley D.K. et al. Diamond at 800 GPa // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 7. P. 075503.

81. Vinet P. et al. Temperature effects on the universal equation of state of solids // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35, № 4. P. 1945–1953.
82. Wei X. et al. Nonlinear elastic behavior of graphene: *Ab initio* calculations to continuum description // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80, № 20. P. 205407.
83. Baskin Y., Meyer L. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures // Phys. Rev. 1955. Vol. 100, № 2. P. 544.
84. Zhao Y.X., Spain I.L. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40, № 2. P. 993–997.
85. Kunc K., Loa I., Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68, № 9. P. 094107.
86. Paier J. et al. Screened hybrid density functionals applied to solids // The Journal of Chemical Physics. 2006. Vol. 124, № 15. P. 154709.
87. Touloukian Y.S. et al. Thermal Expansion. Boston, MA: Springer US, 1977.
88. Dewaele A. et al. High pressure–high temperature equations of state of neon and diamond // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, № 9. P. 094106.
89. Hanfland M., Beister H., Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39, № 17. P. 12598–12603.
90. Blakslee O.L. et al. Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite // Journal of Applied Physics. 1970. Vol. 41, № 8. P. 3373–3382.
91. McSkimin H.J., Bond W.L. Elastic Moduli of Diamond // Physical Review. 1957. Vol. 105, № 1. P. 116–121.
92. Vogelgesang R. et al. Brillouin and Raman scattering in natural and isotopically controlled diamond // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 6. P. 3989–3999.
93. Kuznetsov V.L. et al. Theoretical study of the formation of closed curved graphite-like structures during annealing of diamond surface // Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 86, № 2. P. 863–870.
94. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. Structural relaxation and relative stability of nanodiamond morphologies // Diamond and Related Materials. 2003. Vol. 12, № 10–11. P. 1867–1872.
95. Barnard A.S., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals // Journal of Materials Chemistry. 2007. Vol. 17, № 45. P. 4811–4819.
96. Furthmüller J., Hafner J., Kresse G. Dimer reconstruction and electronic surface states on clean and hydrogenated diamond (100) surfaces // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53, № 11. P. 7334–7351.
97. Kern G., Hafner J. ***Ab initio*** calculations of the atomic and electronic structure of clean and hydrogenated diamond (110) surfaces // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, № 7. P. 4203–4210.

98. Petitjean M. On the analytical calculation of van der Waals surfaces and volumes: Some numerical aspects // J. Comput. Chem. 1994. Vol. 15, № 5. P. 507–523.
99. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68, № 3. P. 441–451.
100. Kleovoulou K., Kelires P.C. Stress state of embedded Si nanocrystals // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88, № 8. P. 085424.
101. Kleovoulou K., Kelires P.C. Local rigidity and physical trends in embedded Si nanocrystals // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88, № 24. P. 245202.
102. Kvashnina Yu.A. et al. Toward the Ultra-incompressible Carbon Materials. Computational Simulation and Experimental Observation // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2015. Vol. 6, № 11. P. 2147–2152.
103. Khabibrakhmanov A., Sorokin P. Carbon on the nanoscale: Ultrastiffness and unambiguous definition of incompressibility // Carbon. 2020. Vol. 160. P. 228–235.
104. de Tomas C., Suarez-Martinez I., Marks N.A. Graphitization of amorphous carbons: A comparative study of interatomic potentials // Carbon. 2016. Vol. 109. P. 681–693.
105. de Tomas C. et al. Transferability in interatomic potentials for carbon // Carbon. 2019. Vol. 155. P. 624–634.
106. Aghajamali A. et al. Unphysical nucleation of diamond in the extended cutoff Tersoff potential // Molecular Simulation. 2018. Vol. 44, № 2. P. 164–171.
107. Johannsen J.C. et al. Direct View of Hot Carrier Dynamics in Graphene // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111, № 2. P. 027403.
108. Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Matter // Treatise on Heavy-Ion Science / ed. Bromley D.A. Boston, MA: Springer US, 1985. P. 93–129.
109. Waligórski M.P.R., Hamm R.N., Katz R. The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements. 1986. Vol. 11, № 6. P. 309–319.
110. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. Vol. 18, № 1. P. 015012.
111. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling // The Journal of Chemical Physics. 2007. Vol. 126, № 1. P. 014101.
112. Wild Ch., Koidl P. Thermal gas effusion from hydrogenated amorphous carbon films // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51, № 19. P. 1506–1508.
113. Conway N.M.J. et al. Defect and disorder reduction by annealing in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon // Diamond and Related Materials. 2000. Vol. 9, № 3–6. P. 765–770.

114. Li H. et al. Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515, № 4. P. 2153–2160.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П1. Уравнения состояния

Уравнение состояния Бирча 4 порядка для кубического кристалла [76] выглядит следующим образом:

$$E(f) = E_0 + 9V_0B_0\left\{\frac{1}{24}\frac{\delta_4}{\delta_2}f^4 - \frac{1}{6}\frac{\delta_3}{\delta_2}f^3 + \frac{1}{2}f^2\right\} \quad (П1)$$

где $f = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]$ – Эйлерова деформация, а коэффициенты перед степенями f равны:

$\delta_2 = 9B_0$; $\delta_3/\delta_2 = 3\cdot\left(4 - B_0'\right)$; $\delta_4/\delta_2 = 9B_0B_0'' + 9(B_0')^2 - 63B_0' + 143$. Данное уравнение хорошо воспроизводит экспериментальные данные вплоть до степеней сжатия V/V_0 = 0.7 и даже меньше [76]. Дифференцируя выражение (П1), легко получить давление и объемный модуль упругости как функции f:

$$P(f) = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) = B_0\cdot 3f(1+2f)^{5/2}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{\delta_3}{\delta_2}f + \frac{1}{6}\frac{\delta_4}{\delta_2}f^2\right] \quad (П2)$$

$$B(f) = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = B_0\cdot(1+2f)^{5/2}\left[1 + \left(7 - \frac{\delta_3}{\delta_2}\right)f - \frac{1}{2}\left(9\frac{\delta_3}{\delta_2} - \frac{\delta_4}{\delta_2}\right)f^2\right] \quad (П3)$$

Аналогичные уравнения можно вывести и для двумерных кристаллов [70]:

$$E(\alpha) = E_0 + 4A_0\gamma_0\left\{\frac{\alpha^2}{2} + \frac{\left(5 - \gamma_0'\right)\alpha^3}{3} + \frac{\left[\left(1-\gamma_0'\right)\left(8-\gamma_0'\right) + \gamma_0\gamma_0'' + 18\right]\alpha^4}{6}\right\} \quad (П4)$$

$$F(\alpha) = -2\gamma_0\left\{\alpha + \left(1 - \gamma_0'\right)\alpha^2 + \frac{2}{3}\left[\left(1-\gamma_0'\right)\left(2-\gamma_0'\right) + \gamma_0\gamma_0''\right]\alpha^3\right\} \quad (П5)$$

$$\gamma(\alpha) = \gamma_0(1-2\alpha)\left\{1 + 2\left(1-\gamma_0'\right)\alpha + 2\left[\left(1-\gamma_0'\right)\left(2-\gamma_0'\right) + \gamma_0\gamma_0''\right]\alpha^2\right\} \quad (П6)$$

где $\alpha = (A - A_0)/A_0$ – однородная двухосная (двумерная Эйлерова) деформация, A – площадь двумерной элементарной ячейки, F и γ_0 – двумерные аналоги давления и объемного модуля упругости, соответственно. Уравнение (П4) хорошо описывает экспериментальные данные в диапазоне деформаций $0.9 < A/A_0 < 1.1$ [70].

П2. Соотношения между объемным модулем упругости и средней жесткостью связей

Обе этих величины являются вторыми производными от полной энергии, но по разным аргументам:

$$B = V\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right);\ k = \frac{1}{N_b}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial l^2}\right) \tag{П7}$$

Эти определения можно переписать, используя безразмерные величины объемной и линейной деформации $\delta = (V - V_0)/V_0$ и $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$:

$$B = \frac{V}{V_0^2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2}\right) = \frac{1+\delta}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2}\right);\ k = \frac{1}{N_b l_0^2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2}\right) \tag{П8}$$

Далее, можно воспользоваться известным математическим соотношением для второй производной сложной функции:

$$\frac{\partial^2 E(\delta(\varepsilon))}{\partial \varepsilon^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2}\cdot\left(\frac{\partial \delta}{\partial \varepsilon}\right)^2 + \frac{\partial E}{\partial \delta}\cdot\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial \varepsilon^2}\right) \tag{П9}$$

Выражая вторые производные из уравнения (П7) и учитывая определение давления $P = 1/V_0 \cdot (\partial E/\partial \delta)$, окончательно получаем:

$$k = \frac{V_0}{N_b l_0^2}\left[\frac{B}{1+\delta}\left(\frac{\partial \delta}{\partial \varepsilon}\right)^2 - P\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial \varepsilon^2}\right)\right] \tag{П10}$$

При нулевом давлении это уравнение упрощается к виду:

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{V_0\left(\frac{\partial \delta}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=0}^2} \tag{П11}$$

Данное уравнение позволяет пересчитать среднюю жесткость связей в объемный модуль упругости для выбранного определения объема, которое задает связь $\delta(\varepsilon)$ при условиях гидростатического сжатия. В простейшем случае кубического кристалла и определения сплошного объема V^{solid} эта связь очевидна: $\delta(\varepsilon) = 3\varepsilon + 3\varepsilon^2 + \varepsilon^3$, и уравнение (П11) приводит к следующему выражению для объемного модуля упругости:

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{9 V_0^{solid}} \tag{П12}$$

Для объема ван-дер-Ваальса V^{vdW} приведем ради простоты вывод связи $\delta(\varepsilon)$ лишь для нанокластеров кубической формы. Для них объем V^{vdW} может быть приближенно рассчитан аналитически как объем куба с ребром $a_0 + 2r_C$ (Рис. 3.8b): $V^{vdW} \approx (a_0 + 2r_C)^3$. При линейной деформации ε длина ребра куба становится $a + 2r_C$, где $a = a_0 \cdot (1 + \varepsilon)$. Поэтому для объемной деформации и объемного модуля упругости имеем:

$$\delta = \frac{((a_0 + 2r_C) + \varepsilon a_0)^3 - (a_0 + 2r_C)^3}{(a_0 + 2r_C)^3} = 3\left(\frac{\varepsilon}{\lambda}\right) + 3\left(\frac{\varepsilon}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon}{\lambda}\right)^3,\ \lambda = 1 + \frac{2r_C}{a_0}$$

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{9V_0^{vdW}} \cdot \left(1 + \frac{2r_C}{a_0}\right)^2. \qquad (П13)$$

Отметим, что для наноалмазов некубической формы данное соотношение также применимо, если ввести эффективное ребро куба такого же объема, что и нанокластер: $a_0 = (V_0^{solid})^{1/3}$.

Объем сферической оболочки V^{shell} может быть легко оценен как разность объемов двух сфер радиусами $R - t/2$ и $R + t/2$ (см. Рис. 3.8c): $V^{shell} = 4\pi R^2 t + 4\pi/3 \cdot (t/2)^3 \approx 4\pi R^2 t$, предполагая $t \ll 2R$. Далее, линейная деформация $\varepsilon = (R - R_0)/R_0$ соответствует объемной деформации $\delta = (4\pi R^2 t - 4\pi R_0^2 t)/ 4\pi R_0^2 t = 2\varepsilon + \varepsilon^2$, что приводит к следующему выражению для объемного модуля упругости:

$$B_0^{est} = k_0 \cdot \frac{N_b l_0^2}{4V_0^{shell}}. \qquad (П14)$$