

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем сверхпластичности металлов
Российской академии наук

На правах рукописи



Галияхметова Лейсан Халиловна

**Устойчивость и механические свойства трехмерных
углеродных наноматериалов
с sp^2 и sp^3 гибридизацией**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н., проф. РАН
Баимова Юлия Айдаровна

Уфа – 2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1. Фуллериты	14
1.2. Углеродные алмазоподобные фазы	17
1.3. Ауксетики	22
Глава 2. Методы исследования и модели структур	28
2.1. Метод молекулярной динамики	28
2.2. Потенциалы, применяемые в исследовании углеродных структур	31
2.2.1. Потенциал Стиллинжера-Вебера	32
2.2.2. Потенциал порядка связей (Bond Order Potential)	33
2.2.3. Потенциал Терсоффа и потенциал Бреннера	33
2.2.4. Потенциал AIREBO	37
2.3. Модельное представление исследуемых структур	39
2.3.1. Фуллериты	40
2.3.2. Углеродные алмазоподобные фазы	41
2.4. Расчет коэффициентов податливости и жесткости	51
Глава 3. Фуллериты	58
3.1. Константы упругости	58
3.2. Деформационное поведение фуллерита C ₂₄₀	62
Глава 4. Устойчивость и константы упругости углеродных алмазоподобных фаз	66
4.1. Устойчивость углеродных алмазоподобных фаз	66
4.1.1. Релаксация УАФ	66
4.1.2. Деформационная устойчивость	71

4.1.3.	Критерии термодинамической устойчивости	76
4.2.	Константы упругости УАФ	78
4.2.1.	Кубическая сингония	79
4.2.2.	Тетрагональная, гексагональная и тригональная сингония .	84
4.2.3.	Ромбическая сингония	96
4.2.4.	Сравнение упругих постоянных УАФ	103
Глава 5.	Деформационное поведение УАФ	108
5.1.	Фуллераны	108
5.2.	Тубулены	117
5.3.	УАФ на основе листов графена	131
5.4.	Общие выводы по главе	140
Заключение	143
Список литературы	145

Введение

Актуальность темы исследования. Развитие современной науки и новых технологий невозможно без разработки и изучения свойств новых наноматериалов [1-3]. Интерес к наноматериалам на основе полиморфов углерода можно объяснить их уникальными электронными, физическими, механическими, оптическими и химическими свойствами, что делает их перспективными для будущих применений.

Существует большое количество наноразмерных углеродных sp^2 структур, например, фуллерены, чешуйки или наноленты графена, углеродные нанотрубки (УНТ) [4-6]. Слабые межатомные силы Ван-дер-Ваальса, соединяющие структурные элементы, ответственны за формирование большого разнообразия трехмерных углеродных наноматериалов, таких как графит, фуллерит, системы УНТ [7-9]. При больших давлениях и температурах может происходить частичная или полная полимеризация углерода sp^2 -типа, приводящая к формированию алмазоподобных фаз, содержащих углерод sp^3 -типа, которые также представляют большой интерес для практических приложений. Подобные объемные углеродные наноматериалы находят применение при создании композитов, в области хранения и транспортировки водорода, в разработке сверхтвердых покрытий, устройств получения возобновляемой энергии, в медицине, электронике и пр. Рассматриваются возможности использования данных материалов для создания суперконденсаторов или электродов в устройствах преобразования энергии. В настоящее время активно разрабатываются достаточно экономичные и экологически чистые способы получения углеродных наноматериалов. Перспектива их применения может быть раскрыта в результате изучения их структуры и механических свойств.

Прежде чем приступить к трудоемким и дорогостоящим экспериментальным методам исследования углеродных наноматериалов целесообразно сначала провести изучение этих материалов методами компьютерного моделирования, позволяющее отобрать наиболее перспективные наноструктуры, а также ускорить процес-

сы их изучения и разработки. Одним из распространенных методов, используемых в исследовании углеродных материалов, является метод молекулярной динамики, опирающийся на использование эмпирических межатомных потенциалов.

Таким образом, представляет интерес изучение методами молекулярной динамики различных типов объемных углеродных наноматериалов, их устойчивости и структурных характеристик, механических свойств, а также деформационного поведения.

В работе рассмотрено два вида объемных углеродных наноматериалов: sp^2 -структуры на основе молекул фуллерена (фуллериты) и sp^3 углеродные алмазоподобные фазы (УАФ) на основе фуллереноподобных молекул, графена и УНТ.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на большое число работ, проводимых во всем мире по изучению структуры и свойств углеродных наноматериалов, существует множество нерешенных проблем, обусловленных большим разнообразием возможных структур и способов воздействия на эти структуры, что указывает на актуальность темы и необходимость продолжения исследований в данном направлении.

Цели и задачи работы. является изучение методами молекулярной динамики объемных углеродных наноматериалов на основе полиморфов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией, определение их устойчивости, исследование их механических свойств и деформационного поведения.

Для достижения поставленных целей решались **следующие задачи:**

- создание молекулярно-динамических моделей для изучения трехмерных углеродных материалов с различными структурными элементами;
- поиск среди фуллеритов и УАФ устойчивых равновесных трехмерных углеродных наноструктур;
- анализ кристаллов фуллерита с различной структурой, расчет констант упругости и выявление фуллеритов с ауксетическими свойствами (отрицательность коэффициента Пуассона);;
- расчет констант упругости углеродных наноматериалов, в частности, пол-

ный анализ ауксетических свойств УАФ, полученных сшивкой фуллереноподобных молекул, листов графена или УНТ;

- анализ изменения структуры и свойств трехмерных наноматериалов на основе листов графена, фуллереноподобных молекул и УНТ при гидростатической деформации растяжения и сжатия.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Разработана модельная схема построения структуры углеродных материалов, состоящих из атомов углерода в sp^2 (фуллериты) или sp^3 гибридном состоянии (УАФ), на основе которой проводилось исследование их устойчивости и механических свойств.

2. Предложены критерии устойчивости УАФ на основе применения метода молекулярной динамики с реалистичным межатомным потенциалом: сохранение структуры в процессе минимизации энергии и в процессе деформации, а также соблюдение термодинамических критериев устойчивости.

3. Найдены устойчивые конфигурации фуллеритов и УАФ путем приложения малых деформаций, проведения аналитических расчетов и анализа технических констант упругости.

4. Исследованы несколько типов трехмерных наноструктур на основе фуллеренов и фуллереноподобных молекул, УНТ и листов графена. Впервые сделан полный анализ их модулей упругости (коэффициент Пуассона, модуль Юнга, модуль сдвига и объемный модуль) в зависимости от направления приложенного растяжения.

5. Впервые установлено, что некоторые УАФ и фуллериты являются частичными ауксетиками, то есть при определенном выборе оси растяжения они показывают отрицательный коэффициент Пуассона. Среди изученных углеродных структур найдено восемь новых ауксетиков. Рассчитаны экстремальные значения модуля сдвига и модуля Юнга исследованных углеродных наноматериалов.

6. Впервые полностью описано деформационное поведение УАФ при положительном и отрицательном гидростатическом давлении. Выявлены критические

значения напряжений/деформаций и рассмотрены структурные изменения в процессе деформирования устойчивых УАФ. Описаны механизмы деформации на основании анализа изменения валентных углов и длин ковалентных связей.

Теоретическая значимость данной диссертационной работы заключается в следующем:

- найдены трехмерные гибридные sp^2 - и sp^3 -наноструктуры на основе сшитых валентными связями аллотропов углерода, демонстрирующие аномальные упругие свойства, например, отрицательный коэффициент Пуассона;
- обнаружены новые, ранее не исследованные свойства фуллерита, а именно, найдены конфигурации с отрицательным коэффициентом Пуассона;
- показано, что среди УАФ, созданных на основе УНТ и листов графена, существуют конфигурации с отрицательным коэффициентом Пуассона;
- получены закономерности деформирования УАФ и выявлены основные структурные механизмы деформации при гидростатическом сжатии и растяжении.

Кроме того, полученные в работе результаты, позволяют подтвердить данные уже существующих теоретических исследований.

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты, изложенные в диссертации, могут быть использованы для подготовки рекомендаций по синтезу новых углеродных алмазоподобных материалов с ранее не известными свойствами и расширению области применения УАФ.

Методы исследования. Исследования проводились методом молекулярной динамики с использованием стандартного, свободно распространяемого пакета программ LAMMPS. Межатомные взаимодействия описывались хорошо апробированным потенциалом AIREBO [10]. Также учитывались слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между sp^2 полиморфами углерода, описываемые потенциалом Леннард-Джонса. Были разработаны собственные коды, позволяющие создавать трехмерные углеродные наноструктуры из заданных структурных элементов. С целью нахождения (мета)стабильных фаз решалась задача на минимизацию

полной потенциальной энергии системы для различных начальных конфигураций атомов углерода. С использованием известных соотношений теории упругости проводился анализ ауксетических свойств УАФ [11-14]. По известным правилам пересчета упругих констант в новой системе координат, определялись оси одноосного растяжения и направления поперечной деформации, для которых коэффициент Пуассона принимает максимальные и минимальные значения, а также рассчитывался средний коэффициент Пуассона для поликристалла.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные критерии устойчивости УАФ на основе полиморфов углерода (три критерия), согласно которым из 35 теоретически предложенных фаз, выделены четырнадцать, которые после минимизации энергии и приложения малых внешних воздействий сохраняют свою топологию.

2. Рассчитанные методом молекулярной динамики константы жесткости и податливости фуллеритов различного состава и УАФ, на основе которых был проведен детальный анализ технических коэффициентов упругости аналитическими методами.

3. Анализ технических коэффициентов упругости в различных направлениях кристаллической решетки, который позволил обнаружить среди УАФ на основе фуллереноподобных молекул, УНТ и листов графена новые материалы-ауксетики, а также фуллериты-ауксетики на основе фуллереноподобных молекул C_{48} с простой кубической (ПК) укладкой и фуллеренов C_{60} с (гранцентрированной кубической) ГЦК укладкой.

4. Закономерности деформационного поведения фуллеритов и УАФ при положительном и отрицательном гидростатическом давлении.

Достоверность результатов, изложенных в диссертационной работе, обеспечена использованием современных методов исследования, хорошо апробированных не только соискателем, но и другими известными авторами, работающими в области изучения углеродных наноструктур; сравнением полученных результатов, где это возможно, с известными литературными данными; физической непро-

тиворечивостью результатов моделирования.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2014, 2016, 2018, 2020); Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2014, 2015, 2017, 2018); Международная школа-семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" (Барнаул, 2014, 2018, 2020); Международный семинар «Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys» (Барнаул, 2015); Международная молодежная научная конференция «XLII Гагаринские чтения» (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019); 22 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-22) (Ростов-на-Дону, 2016); Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь 2016, Витебск 2018); Российская школа-симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования» (Новый Афон, Абхазия, 2017); Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2017); Российская конференция «Графен. Молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2017); Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2017); V Международная конференция СНО ЕГУ (Ереван, Армения, 2018), XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Уфа, 2019), II международная конференция молодых ученых работающих в области углеродных материалов (Троицк, Москва, 2019).

Материалы диссертационной работы опубликованы в 13 печатных работах, из них 10 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, а также 8 статей в сборниках трудов конференций и 20 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Содержание диссертационной работы и основные

положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора. Все изложенные в работе оригинальные результаты получены либо автором лично, либо при его непосредственном участии. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад соискателя был определяющим.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 163 страниц, из них 144 страницы текста, включая 68 рисунков. Библиография включает 202 наименований на 19 страницах.

Глава 1

Обзор литературы

Материалы, структуры и устройства нанометрового размера, а также системы из них существуют в природе много лет и представляют большой интерес с точки зрения их практического применения. Особенности наноструктурного состояния вещества наиболее заметно проявляются при рассмотрении разделенных наночастиц, когда их размер можно рассматривать как физический параметр наряду с составом, температурой и давлением. К главным физическим причинам особенностей структуры и свойств наноматериалов можно отнести: ограничение действия законов классической физики из-за небольшого количества атомов и малого размера, значительный рост удельной поверхностной энергии и экстремальные условия синтеза. Свойства наносистем определяются свойствами индивидуальных наночастиц и их взаимодействием и зависят от: элементарного и фазового состава, атомного строения, дефектов, размера кристалла, концентрации, плотности.

Для научного сообщества одним из привлекательных объектов исследования являются углеродные наноматериалы, обладающие уникальными, по сравнению с традиционными материалами, свойствами. Углерод – один из уникальных элементов таблицы Менделеева: атомы углерода проявляют разнообразие валентных состояний и типов гибридизации электронных состояний при образовании ковалентных связей (sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизация). В результате существует огромное многообразие возможных кристаллических и аморфных углеродных структур с координацией атомов углерода 2, 3, 4 или любой промежуточной (в среднем) между 2 и 4. Важной особенностью является то, что углерод может формировать структуры любой размерности, в частности трехмерные (алмаз, лонсдейлит, кубан, углеродные алмазоподобные фазы), двумерные (графен), одномерные (карбин, углеродные нанотрубки) и даже нульмерные (фуллерен).

В связи с большим интересом к исследованию углеродных наноструктур,

в частности, графена [4, 15], который наблюдается в последнее время, представляется важным изучение различных наноматериалов на его основе, а также на основе других полиморфов углерода. Например, объемные углеродные наноструктуры, которые состоят из смятых чешуек графена, клубков углеродных нанотрубок, фуллеренов; слоистые структуры и аморфные углеродные наноматериалы; углеродные алмазоподобные фазы и др. представляют немалый интерес [16-32]. Помимо того, что эти материалы обладают уникальными механическими, физическими, химическими и электронными свойствами, возможно и дальнейшее улучшение этих свойств, например, путем применения деформационно-температурной обработки. Поиск путей модификации углеродных структур посредством внешних воздействий также является важно, но мало изученной задачей.

В настоящее время, наряду с экспериментальными методами исследования графена, важное место занимает также теория и компьютерное моделирование, в частности, метод молекулярной динамики (МД) [33-46]. Поскольку производство графена все еще является довольно трудоемким процессом и экспериментальные исследования являются весьма затратными, то многие частные задачи могут быть решены с помощью компьютерного моделирования. Особенностью углеродных материалов являются их нанометровые размеры, что значительным образом облегчает применение атомистических моделей и визуализацию результатов моделирования, и позволяет получать весьма реалистичные результаты.

Помимо метода МД широко применяются и другие теоретические методы расчета, которые позволяют с различных сторон рассмотреть одни и те же объекты. Так, для получения фононного спектра графена и др. углеродных структур применяются расчеты из первых принципов. При этом теория функционала плотности [47, 48] используется для определения основного состояния системы, а теория возмущений функционала плотности [49-51] для определения линейного отклика системы на возмущение, связанного со смещением ионов. Расчет

спектра фононов в графене и производных материалах с помощью описанных методов были проведены в работах [52-55].

Для более точной характеристики структуры графена при конечных температурах было выполнено моделирование равновесной структуры графена методом Монте-Карло [56]. Было показано, что на поверхности листа графена самопроизвольно образуются волны длиной около 80 \AA , что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Прямой расчет равновесной структуры графена при конечных температурах с использованием метода Монте-Карло и эмпирических потенциалов был проведен в [57].

Для расчета фононной теплопроводности углеродных наноструктур используется метод неравновесной молекулярной динамики (МД) [58], метод равновесной МД [59] и метод однородной неравновесной МД [60, 61]. Отметим, что метод атомистического моделирования хорошо зарекомендовал себя так же при расчете теплопроводности УНТ, микроскопическая структура которых подобна структуре графена [62]. В целом, методы моделирования в настоящее время дают правдоподобные результаты, которые находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, и позволяют дополнить картину изучения свойств нанометровых углеродных структур.

Важным является изучение механических свойств углеродных структур, поскольку механические характеристики, такие как твердость, прочность, деформируемость, сопротивление разрушению являются ключевыми характеристиками материала, проявляющимися при различных видах внешнего воздействия. Кроме этого, последнее несколько десятилетий активно изучаются материалы с "отрицательными" свойствами, которые называются аусетики [63]. Такие материалы обладают уникальными свойствами из-за особенного строения структуры. Аномальные свойства таких материалов интересны как с чисто научной точки зрения, так и ввиду того, что они могут быть положены в основу новых технологий.

В данной главе обсуждаются последние исследования, касающиеся таких углеродных структур как фуллериты и углеродные алмазоподобные фазы, рас-

сматривается их структура и свойства.

1.1. Фуллериты

Достаточно подробно к настоящему времени были изучены кристаллы фуллерита. При определенных условиях молекулы фуллерена, например C_{60} , упорядочиваются в пространстве, располагаясь в узлах кристаллической решетки. Эта система представляет собой типичный молекулярный кристалл, в котором взаимодействие между атомами углерода внутри молекулы C_{60} существенно сильнее, чем между атомами соседних молекул. Отдельные молекулы C_{60} следует рассматривать как инертные, сохраняющие свою индивидуальность во взаимодействиях с другими подобными молекулами. На рисунке 1.1 показан кристаллический фуллерит.

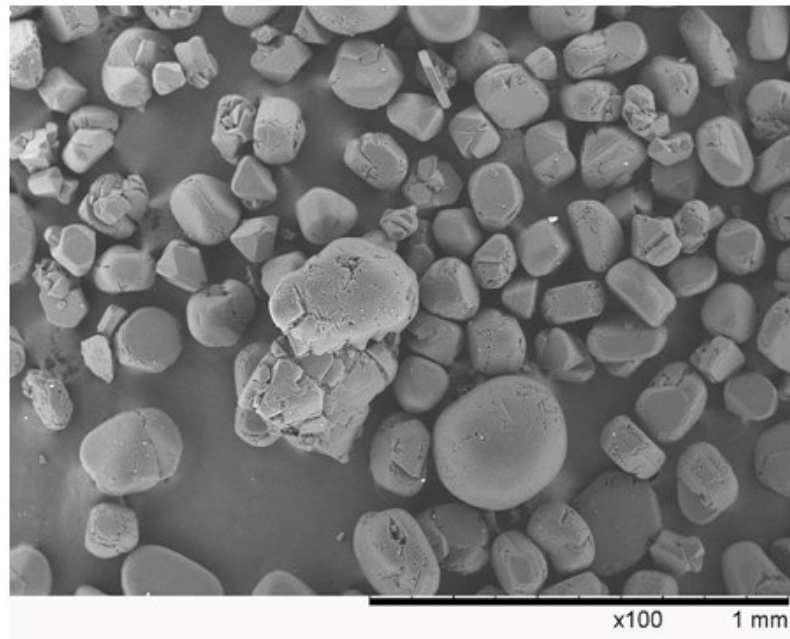


Рис. 1.1. Пример фуллерита. Изображение получено сканирующей электронной микроскопией [64]

Кристалл фуллерита C_{60} имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, с постоянной решетки $14,2 \text{ \AA}$ и плотностью $1,65 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. При температуре близкой к комнатной наблюдается и гексагональная (ГПУ) упаковка молекул, хотя ГЦК укладка является предпочтительной. Вещество устойчиво на

воздухе, не плавится и не разлагается до 360°C , а выше этой температуры начинает сублимировать. При комнатной температуре центры молекул образуют регулярную ГЦК кристаллическую решетку, но сами молекулы при этом свободно вращаются вокруг своих центров. При понижении температуры до 250-260 К происходит фазовый переход первого рода: свободное вращение молекул прекращается, они определенным образом ориентируются друг относительно друга, и их центры несколько смещаются из положений, соответствующих идеальному кубическому расположению. Происходит изменение кристаллической структуры фуллерита. Низкотемпературная фаза ($T < 260 \text{ К}$) имеет примитивную кубическую решетку. На практике наблюдают чаще всего фуллериты на основе фуллеренов C_{60} и C_{70} (рисунок 1.2).

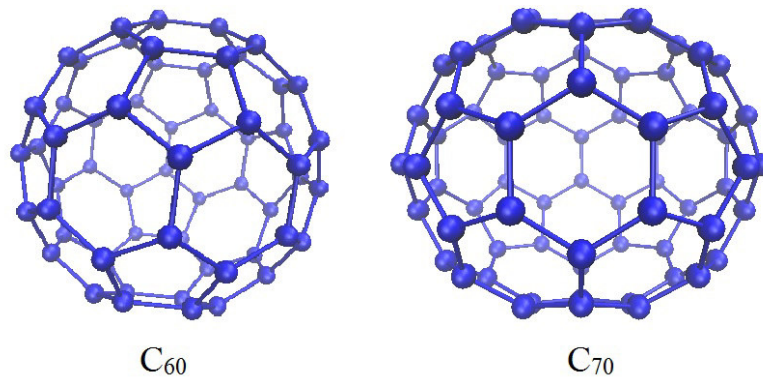


Рис. 1.2. Молекулы фуллерена C_{60} и C_{70} .

Кристаллическое строение твердого C_{70} при температурах около комнатной, как и для C_{60} , соответствует одной из структур плотной упаковки. Сосуществование ГПУ и ГЦК фаз в кристалле C_{70} зависит от типа подложки, характера процесса формирования кристалла и чистоты используемого исходного материала. Расстояние между ближайшими соседями составляет $10,6 \text{ \AA}$, что несколько превышает соответствующую величину для кристалла C_{60} . В смешанном $\text{C}_{60} - \text{C}_{70}$ - кристалле среднее расстояние между соседними молекулами составляет $10,4 \text{ \AA}$.

Как и в случае кристалла C_{60} , при высоких температурах молекулы C_{70} в кристалле могут более или менее свободно менять свою ориентацию, тогда как при низких температурах устанавливается определенная ориентация вращающихся-

ся молекул. Фазовый переход от одной взаимной ориентации молекул к другой происходит при 280 К. При низких температурах ориентация молекул C_{70} соответствует ромбоэдрической моноклинной структуре.

Ранее был проведен анализ упругих постоянных некоторых алмазоподобных структур и фуллерита [65-67]. Упругие модули монокристаллического C_{60} были определены на основе измерения скоростей ультразвука и составили величины порядка $c_{11} \approx 15$ ГПа, $c_{12} \approx 9$ ГПа и $c_{44} \approx 6$ ГПа [65], исследован релаксационный вклад [66] и температурное поведение [66, 67] модулей упругости. Значения объемных модулей алмазоподобных фаз на основе фуллереноподобных молекул были рассчитаны в работе [68]. Показано, что величина модулей изменяется от 141,2 до 350,5 ГПа, что уступает соответствующему значению объемного модуля кубического алмаза. Однако, не смотря на то, что структурные и энергетические характеристики различных алмазоподобных фаз активно исследуются в последние годы, их свойства остаются мало изученными и требуют дальнейших исследований.

Фуллериты являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1,5 до 1,95 эВ. Поскольку фуллериты достаточно рыхлые структуры, в первую очередь изучалось изменение удельного электрического сопротивления под давлением. В этом случае образцы чистого C_{60} размером $0,3 \times 0,7 \times 0,04$ мм³ помещались в ячейку диаметром 1 мм, а затем подвергались давлению при различных температурах. Результаты показывают, что электрическое сопротивление уменьшается почти в 10 раз при увеличении давления до 105 атм. Фуллериты обладают фотопроводимостью при оптическом облучении. Фуллерены в кристаллах характеризуются относительно невысокими энергиями связи, поэтому в таких кристаллах уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы, приводящему к ориентационному разупорядочению и размораживанию вращения молекул фуллеренов. Кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов, переходят в сверхпроводящее состояние в диапазоне от 19 до 55 К (рекордный диапазон температуры для молекулярных сверхпроводников).

1.2. Углеродные алмазоподобные фазы

Углеродные алмазоподобные фазы – это фазы, состоящие из углеродных атомов, где часть атомов, как в алмазной структуре, имеет четырех соседей [69]. Эти фазы можно разделить на две группы: в фазах первой группы все атомы имеют одинаковую степень гибридизации, близкую к sp^3 , и находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. У другой группы фаз состояния гибридизации атомов также близки к sp^3 , но кристаллографически не эквивалентны.

Открытие все новых необычных свойств полиморфов углерода расширяет спектр их применяемости, и следовательно, растет и востребованность в синтезировании новых материалов на их основе. Примером являются наноалмазы, в составе которых атомы углерода имеют свойственные кристаллическому алмазу координационные числа $k = 4$ и электронные конфигурации, близкие к sp^3 [23]. Наноалмазы по происхождению делятся на три семейства – минеральные (алмазоподобные углеводородные кластеры, выделенные из нефти), космические (метеоритные) и искусственные. К наноалмазам относят достаточно разнородные по атомной структуре и физико-химическим свойствам углеродные наноматериалы, и морфология этих структур может быть достаточно многообразна. Например, sp^3 -атомы могут входить в состав наноигл, нановолокон, наноусов и т.д. Различными способами можно осуществлять переход от sp^3 - к sp^2 -гибридизации, например, в результате термообработки. Эти материалы привлекают внимание в качестве антифрикционных материалов и добавок к маслам, а также для получения алмазных упрочняющих покрытий [70]. Существуют разработки для применения наноалмазов в медицине и биологии.

К настоящему времени экспериментально синтезированы и теоретически исследованы различные УАФ, например, кубический алмаз [71], гексагональный политип алмаза (лонсдейлит) [72], полимеризованный кубический фуллерит C_{24} [73, 74], углеродная C_8 фаза высокой плотности (примеры показаны на рисунке 1.3) [75]. Одним из примеров является суперкубан, структура которого получа-

ется сшивкой углеродных каркасов молекул кубана, соединенных между собой углерод-углеродными связями по направлениям диагоналей куба. Была предложена наноалмазная фаза из полимеризованных нанотрубок (4,0), а теоретические исследования показали, что структура такой фазы представляет собой ковалентно связанные нанотрубки (4,0) [76]. В результате проведенных расчетов авторами установлено, что кристалл из полимеризованных нанотрубок является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,18 эВ [76].

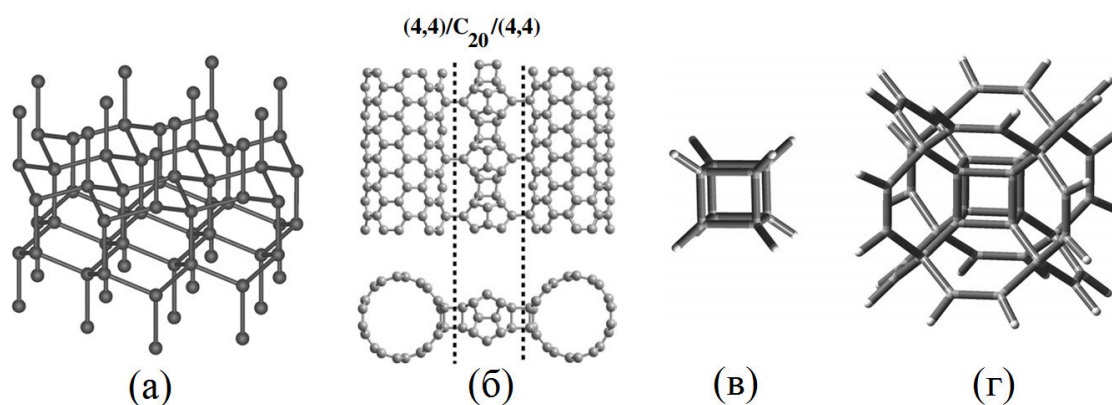


Рис. 1.3. Примеры углеродных алмазоподобных фаз: (а) лонсдейлит[69], (б) фаза из полимеризованных нанотрубок [76], (в,г) кубан и суперкубан [77].

Новые гибридные (sp^2+sp^3) каркасные наноструктуры углерода могут возникать при условии, что пары атомов, располагающихся на противоположных стенках sp^2 -нанокластеров, образуют между собой прямые ковалентные связи, т.е. переходят из sp^2 в sp^3 состояние. Следовательно, структурным элементом таких ковалентных наноструктур должна быть зонтообразная группа атомов, включающая пару sp^3 -атомов. Тогда формирование подобных каркасных структур можно представить как результат "сшивки" двух sp^3 -атомных слоев связями по краям и в центре. Конструирование таких гибридных наноструктур (sp^2+sp^3) возможно по алгоритму, сходному с таковым для графитоподобных фуллеренов. Как известно, оболочки фуллеренов состоят из 12 пентагональных C_5 и $n/2-10$ ($n \geq 20$) гексагональных C_6 колец sp^2 атомов. Простейшие каркасные наноструктуры (sp^2+sp^3) будут включать два sp^3 атома и варьируемое число sp^2 атомов. Минимальное число последних можно определить, если учесть, что в любой замкнутой структуре

должны присутствовать 12 пентагонов C_5 и упомянутая зонтообразная структурная группа, обеспечивающая связь $C-C$ между стенками. Все остальные структурные элементы (для выпуклых наноструктур) — гексагоны C_4 . Из-за наличия центральной связи морфология таких структур отличается от сферической и будет близка к диску.

На рисунке 1.4 показан алмаз и три типичные структуры алмазоподобных фаз изученных в данной работе: фуллеран, тубулан и УАФ на основе листов графена. Как было показано в [78], фуллераны представляют собой УАФ на основе различных фуллереноподобных молекул, тубуланы - это УАФ на основе углеродных нанотрубок, а третий класс - УАФ на основе графеновых листов. Все детали исходных структурных параметров, найденные по теории функционала плотности, можно найти в [78]. Как можно видеть, все структуры, основанные на атомах углерода, различны, но каждый из них может быть охарактеризован той же гибридизацией.

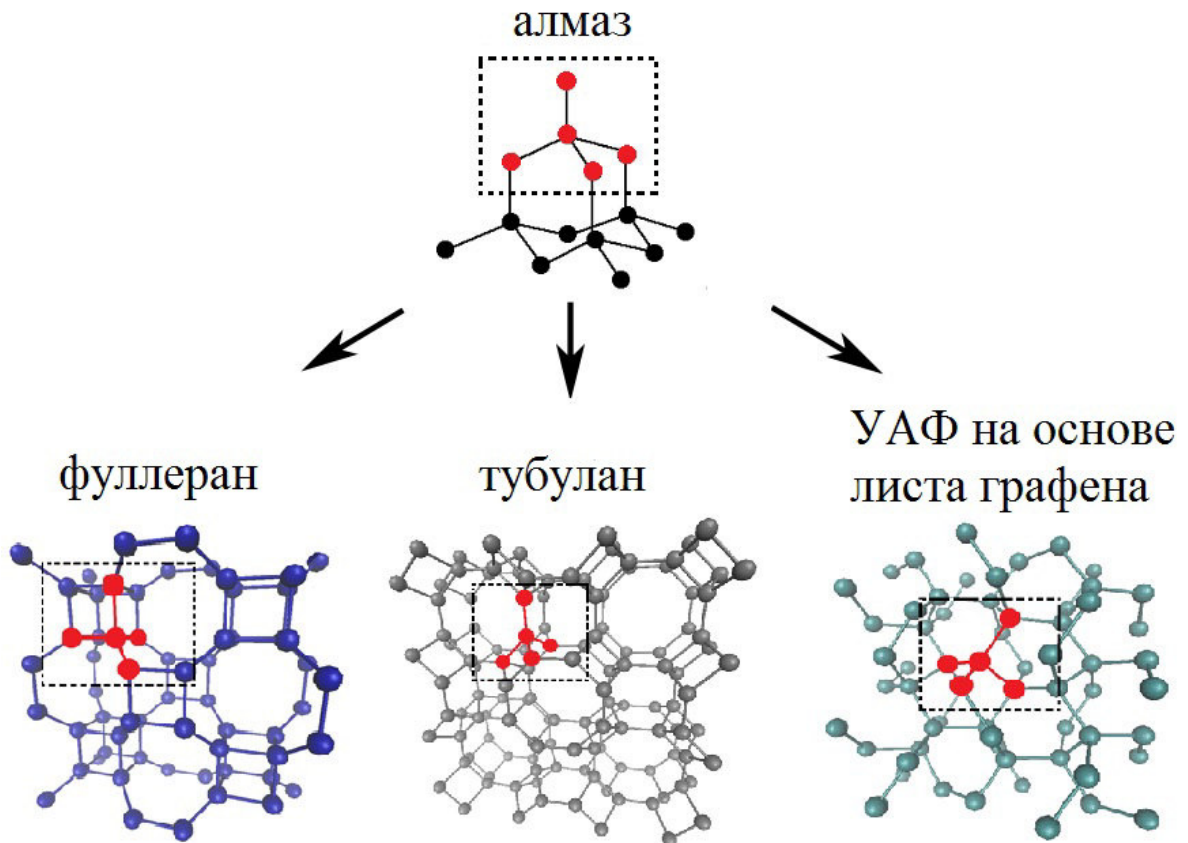


Рис. 1.4. Алмаз и примеры алмазоподобных фаз.

Ряд алмазоподобных фаз предсказан и рассчитан в результате теоретического анализа. Одним из примеров является суперкубан, структура которого получается сшивкой углеродных каркасов молекул кубана, соединенных между собой углерод-углеродными связями по направлениям диагоналей куба. Была предложена наноалмазная фаза из полимеризованных нанотрубок (4,0), а теоретические исследования показали, что структура такой фазы представляет собой ковалентно связанные нанотрубки (4,0) [76]. В результате проведенных расчетов авторами установлено, что кристалл из полимеризованных нанотрубок является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,18 эВ [76]. Методами молекулярной динамики были исследованы структуры карбиноидных слоев, карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов и получены их основные характеристики [79]. Структурные характеристики алмазоподобных фаз, получаемых из графеновых слоев, были исследованы в работах [80, 81], а из фуллереноподобных кластеров в [68].

Среди 35 известных на сегодняшний день УАФ каждая имеет свою геометрию, структурные параметры и уникальные свойства [82]. Как показали расчеты *ab-initio* такие структуры могут быть получены путем сочетания различных полиморфов углерода. Алмазоподобные фазы можно разделить на три класса: фуллераны (на основе фуллереноподобных молекул), тубуляны (на основе нанотрубок) и УАФ на основе графена, которые будут обсуждаться в настоящей работе. УАФ на основе листов графена обсуждались в [5, 83-94]. Например, фаза LA3 может быть получена движением четырех атомов углерода навстречу друг другу. Наиболее предпочтительный способ синтеза таких алмазоподобных фаз - это сильное одноосное сжатие различных типов графита по осям, перпендикулярным слоям графена [84, 95]. Одна из углеродных наноструктур на основе графена - лонсдейлит (или LA2, 3D- (3,0), гексагональный алмаз, 2H-алмаз, hd [85-89, 82]) - впервые был получен в 1967 году при статическом давлении выше 13 ГПа и температуре выше 1273 К [96], и также обнаружен в окружающей среде в виде твердых частиц в метеорите [97]. В настоящее время

образцы, содержащие как лонсдейлит, так и алмаз, могут быть синтезированы в лабораториях в условиях высоких давлений и температур [98]. Многочисленные работы также посвящены LA3 (или 8-тетра(2,2)-тубулан [99], (R2) [85], bct-C4 [100, 101], rectangulated carbon [102], D [103], 3D (2,2)-II [104], bct-углерод [105], crb (carbon dot based) [106], 3D-(2,2) [86], bct4-углерод [107], C4 [108]) и фаза LA4 (or BC-8 diam_cr44_ch [109], bc8 [110], gsi [106], BC8 [111], BC8 [5, 92, 93]). Фаза LA5 (или Y-углерод [90, 91]), LA6 (или 8-тетра(3,3)тубулан [85], E [103], Imma C [112]) были также изучены ранее. В основном такие структуры исследовались различными методами моделирования. Методы моделирования использовались для предсказания новых фаз, геометрической оптимизации алмазоподобных структур и изучения некоторых физических свойств, таких как энергия связи, устойчивость, зонная структура и плотность фононных состояний и т. д. В то время как механические свойства таких фазы практически не изучены. В некоторых работах были получены объемный модуль [86, 99, 100, 103, 108, 112, 113] и твердость [101] таких фаз.

Ряд структур был получен химическим синтезом, например, димер C_{120} , состоящий из фуллеренов C_{60} , и димер C_{130} , состоящий из фуллеренов C_{60} и C_{70} [114]. Активно ведутся исследования полимеров на основе фуллерена C_{60} [115, 116]. Например, исследовано влияние гидростатического давления на формирование кластеров из фуллеренов C_{60} и показано, что приложение давления приводит к формированию димеров, в то время как добавление температуры приводит к их разрушению [116].

Наиболее важной областью применения алмазоподобных структур является покрытие поверхностей, что может быть использовано в биомедицине [117], защите материалов и устройств против внешних воздействий, покрытии легко изнашивающихся поверхностей и антифрикционных покрытиях [118-120]. Получение таких материалов можно осуществить гораздо легче и дешевле по сравнению с алмазами.

Можно описать несколько возможных сценариев синтеза алмазоподобных

фаз. Как известно, сильное сжатие при высоких температурах может привести к превращению sp^2 -углерода в sp^3 -углерод. Путем сжатия различных углеродных нанополиморфов образуются различные углеродные фазы, включая алмаз, прозрачные сверхтвердые постграфитовые фазы, сверхтвердый аморфный углерод с полностью sp^3 -связями [121, 122]. В работе [123] проведено экспериментальное исследование пучка однослойных нанотрубок. Как показал эксперимент нанотрубки выдерживают давление до 55 ГПа без разрушения, при давлении в 24 ГПа происходит переход в супертвердую фазу. При этом был методом наноидентификации была измерена твердость материала, которая составила от 62 до 150 ГПа. Также рассчитан объемный модуль - 462-546 ГПа. Результаты были сравнены с алмазом и кубическим нитридом бора. Термоустойчивость - еще одна из важных характеристик. Как было показано в работе [124], для алмазоподобных нанопроволок структура при нормальных условиях ($T=300$ К) незначительно отличается от состояния при $T=0$ К. Повышение температуры приводит к аморфизации внешних атомных слоев, однако алмазоподобная сердцевина сохраняется до $T=1500$ К. Стабильность алмазоподобных структур в значительной степени зависит от морфологии, и некоторые структуры УАФ могут полностью разрушаться при повышении температуры. В работах [76, 125] были исследованы некоторые электронные свойства алмазоподобных фаз, например была рассчитана ширина запрещенной зоны, которая варьируется от 2,3 до 3,18 эВ.

1.3. Ауксетики

С началом активного изучения макро- и микромира были обнаружены материалы с уникальными свойствами, в частности, ауксетики. Ауксетики - это материалы имеющие отрицательные значения коэффициента Пуассона. Данный вид материалов при растяжении в одном направлении становятся шире в направлении, перпендикулярном приложенной силе. В основе этого свойства лежит особенное строение структуры. В свою очередь коэффициент Пуассона ν определяется как

отношение относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению и имеет вид:

$$\nu_{ij} = -\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_i},$$

где ε_j - однородная деформация в j -м направлении, ε_i - однородная деформация в поперечном i -м направлении. Для ауксетиков значение коэффициента Пуассона в результате становится отрицательным, так как приложенное напряжение было положительным, а толщина в поперечном направлении при растяжении увеличивалась, и, следовательно, деформация ε_i тоже имеет положительное значение.

На рисунке 1.5 показан пример такого материала-ауксетика в сравнении с обычным материалом. Как правило, ауксетик представляется как система вогнутой сотовой ячейки (рисунок 1.5).

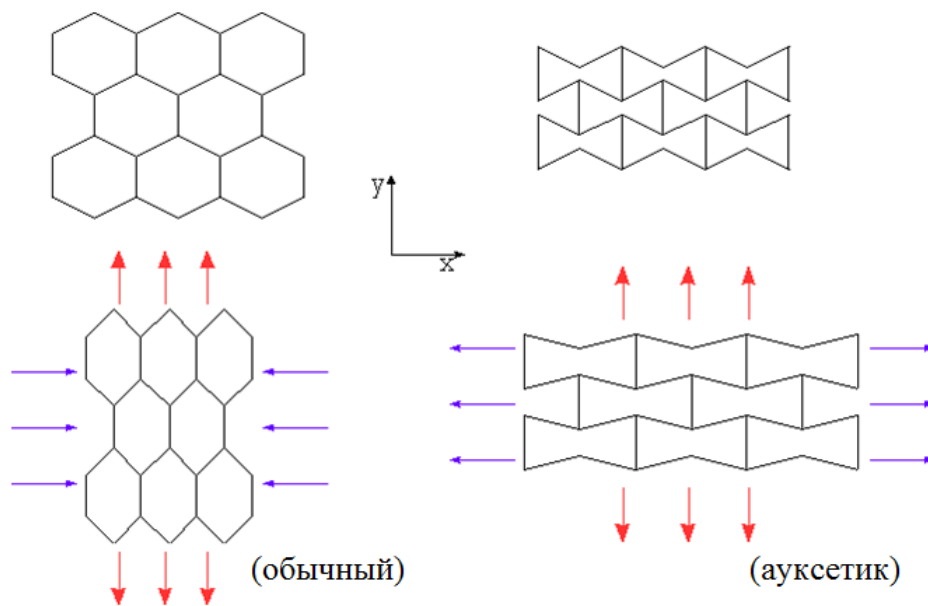


Рис. 1.5. Классический пример обычного материала и материала-ауксетика.

Материалы-ауксетики исследуются уже на протяжении нескольких десятилетий. В 1987 году был опубликован способ преобразования сетчатой термопластичной (полиуретановой) ячеистой пены с положительным коэффициентом Пуассона в ауксетическую форму [63], а позже были разработаны методы производства термопластичных (силиконовый каучук) и металлических (медных) ауксетических пен [63, 126]. Были успешно изготовлены пенопласты размером порядка

нескольких десятков сантиметров [127]. Более того, могут быть получены пены с изотропными и анизотропными механическими свойствами [127, 128].

На рисунке 1.6 показаны микрофотографии полиуретановой пены до и после преобразования в ауксетическую форму, показывающую искаженную трехмерную вогнутую топологию для ауксетической пены по сравнению с обычной выпуклой структурой ячейки обычного пенного материала [129, 130].

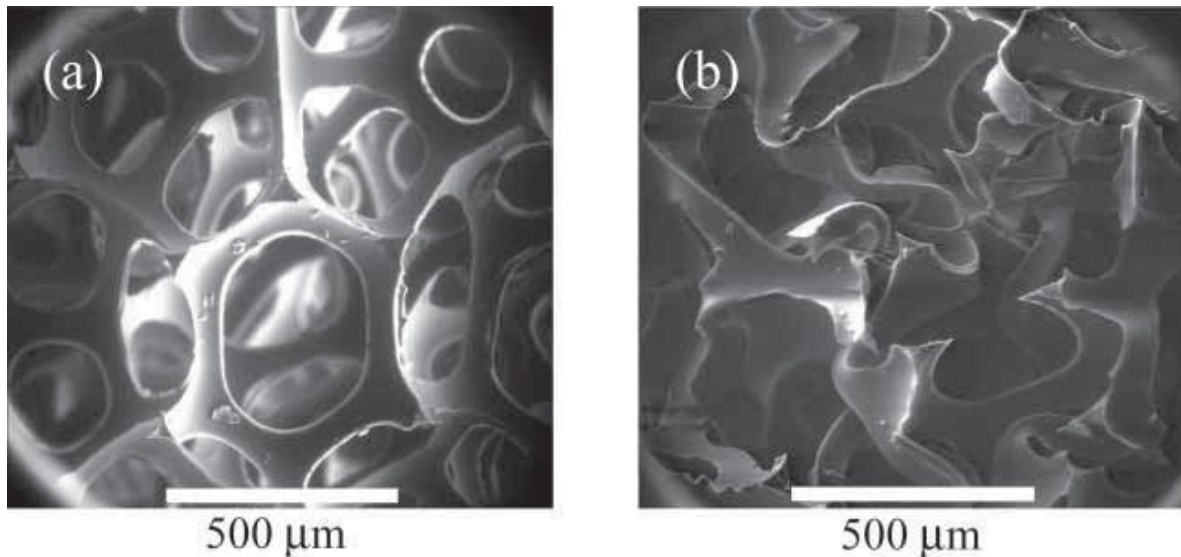


Рис. 1.6. (а) Пена с положительным значением коэффициента Пуассона, (б) преобразованная пена с отрицательным коэффициентом Пуассона [129].

Ауксетическая пена демонстрирует улучшенную упругость [63], сопротивление сжатию [131, 132], сопротивление сдвигу [133], высокую вязкость разрушения [134] и контроль вибрации [135]. Комбинации некоторых из этих свойств указывают на значительный потенциал в качестве материала сердцевины сэндвич-панелей и амортизирующего материала [136] с улучшенными характеристиками в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Исследования динамического поведения ауксетической пены [135, 137, 138] показывают увеличение коэффициента потерь и, следовательно, потенциал в устройствах поглощения энергии и применениях вязкоупругого демпфирования. Высокоанизотропные ауксетические пены [127] обладают потенциалом в качестве материалов для демпфирования на свободном слое, где требуется высокая жесткость при изгибе и низкий модуль

сжатия для создания плоских демпфирующих свойств в плоскости (для влажных изгибных волн, присутствующих в подложке) и низкой скорости сжатия толщины.

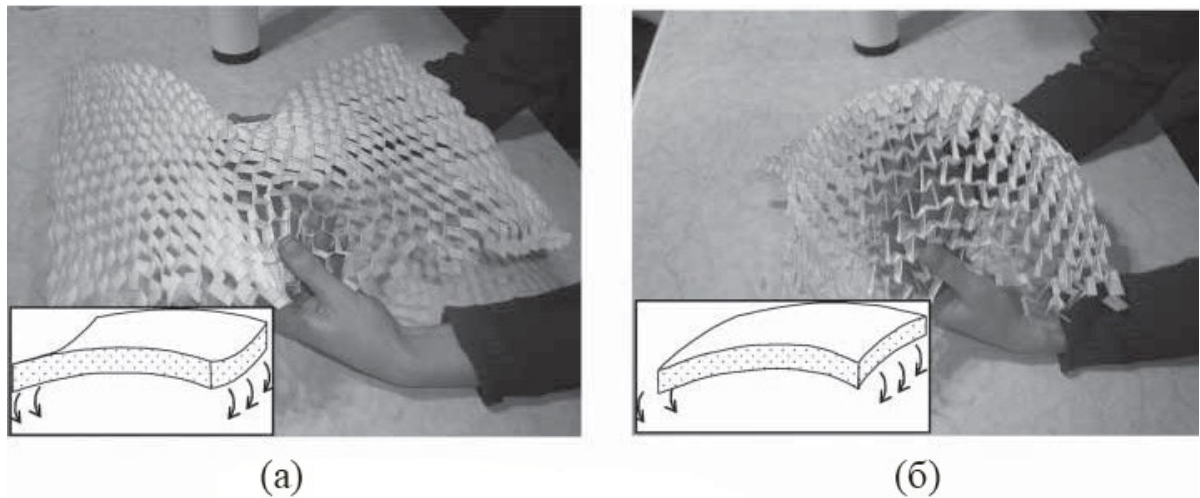


Рис. 1.7. Поведение при изгибе обычного материала (а) и ауксетика (б) [130].

На рисунке 1.7 показано поведение ауксетической структуры при изгибе. У обычного материала при изгибе происходит седлообразное выгибание (рисунок 1.7 а), а у ауксетика - выпучивание в области центра материала (рисунок 1.7 б).

Стоит отметить, что упругость и ауксетическое поведение не зависят от размера материала. Они могут быть деформированы как на макро-, так и на молекулярном уровне.

Развитие исследования двумерных кристаллов как на теоретическом, так и на экспериментальном уровне помогло открыть их новые свойства и применения. Одним из наиболее изученных двумерных материалов является графен, который при определенных условиях деформирования обладает ауксетическими свойствами [139]. На рисунке 1.8 а показана область ауксетичности листа графена.

На рисунке 1.8 б показано схематичное представление деления ауксетиков на основе параметров Π и δ на три типа [140]: не ауксетики ($\Pi > 1, \delta > 0$ и $\Pi < 0, \delta < 0$), частичные ауксетики ($0 < \Pi < 1$ при $\delta > 0$ и $\delta < 0$) и полные ауксетики ($\Pi < 0, \delta > 0$ и $\Pi > 1, \delta < 0$). Не ауксетики имеют положительный коэффициент Пуассона при любых ориентациях, а полные ауксетики — отрицательный коэффициент. У частичных ауксетиков возможны как положительные, так и отрицательные значения

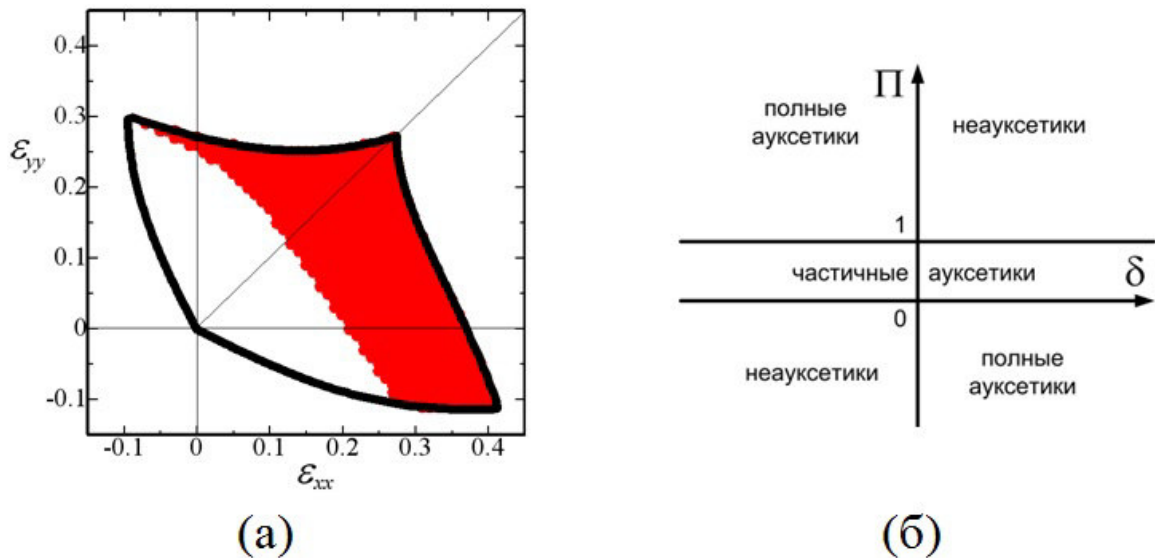


Рис. 1.8. (а) Область устойчивости листа графена при деформации (красным цветом обозначена область с отрицательным коэффициентом Пуассона), (б) схематичное представление деления материалов, в зависимости от коэффициента Пуассона.

коэффициента Пуассона.

Ячеистые твердые материалы-ауксетики в виде сот и пеноматериалов рассматриваются с точки зрения их потенциала применения в различных областях, в том числе в качестве материалов сердечника в изогнутых композитных компонентах сэндвич-панелей, применениях радара, фильтрах с направленными полосами пропускания, адаптивных и развертываемых структурах, MEMS-устройствах, как фильтры и сита, материал подушек сидений, компонент поглощения энергии, вязкоупругих демпфирующих материалов и крепежных устройств. Материалы-ауксетики в настоящее время находят много применений, в том числе при изготовлении бытовых товаров. Например, в 2017 году появилось необычное направление с применением материалов с отрицательными коэффициентами Пуассона - изготовление "растущей" одежды для детей. Такую концепцию предложил британский инженер-дизайнер Райан Ясин (рисунок 1.9).

Среди углеродных материалов, помимо графена, отрицательный коэффициент Пуассона имеют углеродные нанотрубки, углеродные пены, ячеистые углеродные структуры и др. Однако для проявления отрицательного коэффициен-



Рис. 1.9. Необычная детская одежда со свойствами ауксетика от британского инженера-дизайнера [141].

та Пуассона требуется либо приложение внешних воздействий, либо внутренние структурные изменения. В данной работе свойства ауксетика были установлены и для других типов материалов на основе полиморфов углерода.

Глава 2

Методы исследования и модели структур

Метод молекулярной динамики основывается на описании межатомного взаимодействия математическими методами. В основе этого описания лежит тот или иной потенциал применяемый для каждого типа взаимодействия наноструктур (метод Монте-Карло, потенциал Бреннера, потенциал AIREBO, потенциал А.В.Савина, потенциал Стиллинжера-Вебера, потенциал Терсоффа). Выбор потенциала является важным с точки зрения точности и адекватности получаемых результатов. Поэтому сравнительный анализ имеющихся и применяемых потенциалов является одной из задач для каждого эксперимента.

В данной главе описан метод МД, проведено сравнение различных потенциалов межатомного взаимодействия, применяемых для моделирования углеродных структур, а также выявлены их достоинства и недостатки, обосновано применение потенциала AIREBO для структур, исследованных в данной работе. Кроме того приводится описание начальных моделей структур и применяемого пакета молекулярно-динамического моделирования LAMMPS.

2.1. Метод молекулярной динамики

Методом МД называется метод моделирования, который основан на расчете эволюции системы взаимодействующих частиц (атомов, молекул) путем интегрирования уравнений их [142]. В классической МД решается система уравнений II закон Ньютона:

$$F_i = m_i a_i, \quad (2.1)$$

где m_i - масса i -ой частицы, кг;

$a_i = d^2 r_i / dt^2$ - ускорение частицы, м/с²;

$F_i = \nabla_i U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ - сила, действующая на частицу, N .

МД является детерминистическим методом: если известны начальные координаты и скорости частиц, в принципе может быть описана эволюция системы в любые моменты времени. В то же самое время, МД представляет собой метод статистической физики. Компьютер рассчитывает траекторию системы в $6N$ -мерном фазовом пространстве ($3N$ координат и $3N$ импульсов). Однако эта траектория сама по себе интереса не представляет. Главный смысл использования метода заключается в том, что генерируется совокупность конфигураций, распределенных по определенным законам распределения, то есть статистический ансамбль. Примерами таких ансамблей является микроканонический ансамбль, соответствующий распределению вероятностей в фазовом пространстве, обеспечивающем сохранение энергии, или канонический ансамбль, в котором постоянна температура. Траектория, полученная МД, дает такую совокупность конфигураций. Таким образом, измерение какой-либо физической величины путем моделирования сводится к усреднению различных мгновенных значений, принимаемых этой величиной в различные последовательные моменты времени.

Статистическая физика является связующим звеном между микроскопическим поведением и термодинамикой. В пределе очень больших промежутков времени моделирования можно ожидать, что все точки фазового пространства системой будут посещены в соответствии с их вероятностями, и тогда усреднение привело бы к термодинамическим величинам. На практике, однако, МД моделирование проводится в ограниченный временной интервал, поэтому такой расчет должен быть сделан с осторожностью, с анализом, достигнуто ли равновесное состояние системы или нет. Таким путем с помощью МД определяются равновесные термодинамические величины и изучается, скажем, фазовая диаграмма материалов. Кроме этого, с помощью МД изучаются также неравновесные процессы, как, например, диффузия. И, наконец, МД может быть использована для определения равновесных структур (для чего используется также изложенная выше молекулярная статика), причем во многих случаях МД позволяет преодолевать локальные

минимумы и находить глобальный минимум.

Впервые метод МД был использован Алдером и Уэйнрайтом (Alder, Weinwright) в 1957 г. В их работе была исследована фазовая диаграмма системы твердых сфер, то есть переходы между жидким и твердым состояниями этих систем. Расчеты были проведены на компьютере IBM-704 (имеющем объем оперативной памяти 4 Кб).

В 1960 г. Гибсоном, Голандом, Милграмом и Виньярдом в Брукхавенской национальной лаборатории было проведено МД моделирование радиационного дефектообразования в меди. Это было первое использование МД с непрерывным потенциалом и конечно-разностным интегрированием уравнений движения. Расчеты для системы 500 атомов были проведены на компьютере IBM-704 и занимали около 1 минуты на один шаг по времени.

Рамэн (Rahman, Аргонская нац. лаб.) – один из известных пионеров МД. В 1964 г. он изучил с помощью потенциала Ленарда-Джонса свойства жидкого аргона. Рассматривалась система из 864 атомов на компьютере CDC-3600. Л. Верле (Verlet) в 1967 г. также изучал свойства жидкого аргона, в этих исследованиях он ввел понятие списка соседей Верле, а также метод интегрирования уравнений движения, называемый алгоритмом Верле, которые в настоящее время широко используются. В 1981 г. Паринелло (Parinello) и Рамэн предложили метод МД при постоянном давлении, в 1984 г. Нозе (Nosé) предложил метод МД при постоянной температуре. Теперь эти методы являются классическими.

В увеличением возможностей компьютеров росли также размеры моделируемых систем и спектр задач, решаемых с ее помощью. В 1993 г. Ломдалем (Lomdahl) было реализовано моделирование роста трещины в системе, содержащей 250 млн. атомов, а уже в 2000 г. была смоделирована система из 5 млрд. атомов.

Развитие МД началось с моделирования жидкостей, и в настоящее время это приложение является одним из основных. Разработка потенциалов для новых систем позволяет изучать как простые, так и многокомпонентные жидкости; изучаются как равновесные системы, так и неравновесные процессы, как вязкость,

теплопроводность, диффузия и т.д.

Другое направление приложений МД, начатое на заре развития метода – изучение дефектов в кристаллах – до сих пор является важнейшим направлением. С помощью МД определяется структура и энергия, напряжения различных дефектов таких как вакансии и межузельные атомы, дислокации, дефекты упаковки, границы зерен и т.д. Продолжающееся развитие межатомных потенциалов позволяет изучать эти дефекты с новой степенью подробности и точности. Помимо изучения структуры, все большее распространение получает изучение с помощью МД процессов в твердых телах: пластической деформации, разрушения, диффузии, трения. Изучение фазовых превращений, в том числе между агрегатными состояниями одного и того же вещества, построение фазовых диаграмм также составляют одно из направлений применения МД.

Для нанотехнологий большой интерес представляет возможность использования МД для изучения процессов на поверхности твердых тел: перестройки поверхности, осаждения, а также для изучения структуры и свойств кластеров и наночастиц, больших молекул, в том числе биологических.

2.2. Потенциалы, применяемые в исследовании углеродных структур

Неотъемлемой частью компьютерного моделирования процессов в различных средах являются межатомные потенциалы, которые описывают посредством уравнений состояние системы и ее эволюцию. Все межатомные потенциалы подгоняются под определенные параметры, известные из эксперимента, такие как параметр решетки, дисперсионные кривые, тип соединения и т.д. Межатомные потенциалы для моделирования углеродных структур содержат парную часть, однако в целом являются многочастичными. Каждый потенциал имеет свои достоинства и недостатки, поэтому для решения различных задач необходимо подбирать тот, который поможет решить поставленную задачу наилучшим образом.

2.2.1. Потенциал Стиллинжера-Вебера

Потенциал Стиллинжера-Вебера (Stillinger-Weber) [143] является одним из первых потенциалов, описывающих материалы, образующие алмазоподобную структуру (C, Si, GaAs, Ge). Потенциал основан на расчете двухчастичного и трехчастичного членов уравнения:

$$E^{SW} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij})g(r_{ik})(\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3})^2, \quad (2.2)$$

где θ_{ijk} – это угол между ij и ik связями, рад;

$g(r)$ – это функция с радиусом обрезки, находящимся между первой и второй координационной сферами.

При $\cos \theta_{ijk} = -1/3$, углы между связями близки к равновесным углам в алмазоподобной тетрагональной решетке, что делает структуру устойчивой.

Достоинством потенциала СВ является его простота и достаточно реалистичное описание свойств материалов, поэтому данный потенциал широко используется для исследования решетки типа алмаза. Однако существуют и недостатки потенциала, например, его трехчастичная часть определяет только равновесные конфигурации, что затрудняет применение этого потенциала для моделирования углерода, где могут быть получены равновесные углы 180° , 120° и $109,47^\circ$. Более того, создание тетраэдрических конфигураций вызывает проблемы при моделировании многих структур: координационные числа в жидком кремнии слишком малы, поверхностные структуры получаются не правильными, поскольку не может быть реализована поверхностная релаксация, энергия и структура малых кластеров также не может быть корректно воспроизведена. Потенциал СВ неоднократно подвергался различным модификациям, которые осуществлялись опираясь на эмпирические данные. Усовершенствованный набор параметров потенциала СВ, представленный в работе [19] хорошо описывает изгибные свойства силицена (одного слоя кремния).

2.2.2. Потенциал порядка связей (Bond Order Potential)

Потенциал порядка связей - это класс эмпирических (аналитических) меж-атомных потенциалов, который используется в МД. К данному классу можно отнести также и потенциал Терсоффа [144], потенциал EDIP (межатомный потенциал зависящий от среды) [145], потенциал Бреннера [146], потенциалы Финниса-Синклера [147], ReaxFF (потенциал реактивных силовых полей) [148] и потенциалы сильного связывания [149]. Основным преимуществом является то, что они могут теми же параметрами описывать несколько различных состояний связи атома, и, следовательно, могут относительно достоверно описать химические реакции. Потенциалы были разработаны в основном независимо друг от друга, но объединены общей идеей, что прочность химической связи зависит от окружающей среды, включая количество связей и, возможно, величину валентных углов и длин связей. Потенциалы основан на концепции порядка связи Линуса-Полинга [150] и может быть записан в виде:

$$V_{ij}(r_{ij}) = V_{rep}(r_{ij}) + b_{ijk}V_{att}(r)_{ij},$$

V_{rep} - отталкивание, V_{att} -притяжение

Это означает, что потенциал записывается как простой парный потенциал в зависимости от расстояния между двумя атомами r_{ij} , но прочность этой связи изменяется окружающей средой атома i через член b_{ijk} . Соответственно, энергия может быть записана в виде:

$$V_{ij}(r_{ij}) = V_{pair}(r_{ij}) - D\sqrt{\rho_i},$$

где ρ_i - плотность электронов в месте расположения атома i .

2.2.3. Потенциал Терсоффа и потенциал Бреннера

Потенциал порядка связи лег в основу хорошо известных потенциалов Бреннера и Терсоффа. Для описания взаимодействия между атомами кремния часто

используется эмпирический анизотропный потенциал Терсоффа [144]. Выражение для потенциальной энергии i -й частицы в поле, создаваемом всеми остальными частицами системы может быть записан как:

$$V_i = \sum_{i \neq j} V_{ij}. \quad (2.3)$$

Потенциал Терсоффа парного взаимодействия V_{ij} можно представить как модифицированный изотропный потенциал Морзе:

$$V_i = Ae^{-2\lambda r_{ij}} - Be^{-\lambda r_{ij}}, \quad (2.4)$$

где $Ae^{-2\lambda r_{ij}}$ – слагаемое, отвечающее за отталкивание, $Be^{-\lambda r_{ij}}$ – слагаемое, отвечающее за притяжение. Переход от изотропного потенциала Морзе 2.4 к анизотропному потенциалу Терсоффа можно осуществить, приняв, что коэффициент B зависит от положения всех соседних частиц:

$$B = B_{ij} = B_0 \exp\left(\frac{-z_{ij}}{b}\right),$$

где

$$z_{ij} = \sum_{k \neq i, j} \left(\frac{e^{-r_{ij}}}{e^{-r_{ik}}} \right) (c + e^{-d \cos ijk}). \quad (2.5)$$

Таким способом учитывается ослабление межатомной связи, обусловленное перетягиванием электронной плотности соседними частицами.

Как видно из рисунка 2.1, межатомный потенциал является экспоненциально убывающей функцией расстояния. Это значит, что потенциал можно считать короткодействующим. С учётом близкодействия суммирование по j в (2.3) и по k в (2.5) можно проводить только по частицам, находящимся на расстоянии меньше заданного расстояния r_c , что существенно уменьшает вычислительную сложность алгоритма. Параметры потенциала Терсоффа подбираются так, чтобы удовлетворить ряду экспериментальных фактов, в частности, требуя соответствие

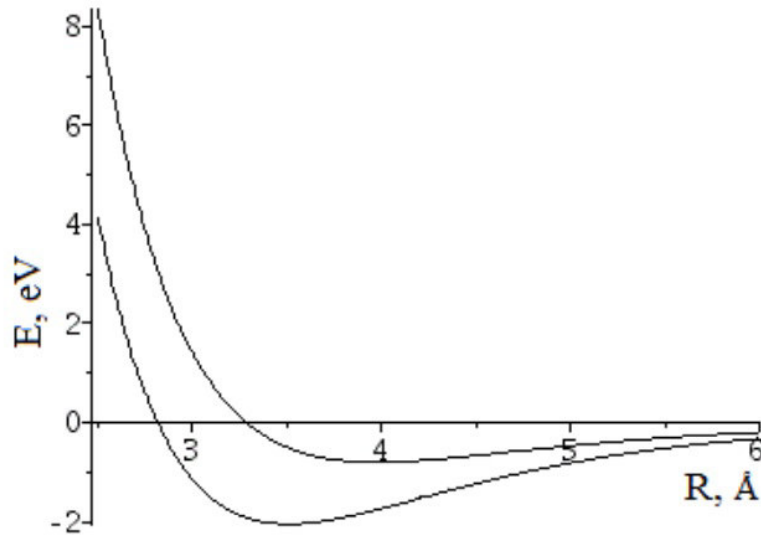


Рис. 2.1. Вид потенциала Терсоффа при разных конфигурациях соседних частиц.

параметров численно «выращенной» алмазной решетки тем, которые измеряются методами рентгеновской дифракции.

Другим распространенными и близким по сути к потенциалу Терсоффа является потенциал Бреннера [146]. Этот потенциал был апробирован при решении целого ряда задач, например, при изучении динамики уединенных плоских волн в углеродных наноструктурах [151], поведения нанолент при осевом нагружении [152], модулей Юнга в графене [153]. Неоднократно параметры этого потенциала модифицировались под определенные физические задачи, например, в работе [154].

На рисунке 2.2 показаны шесть атомов углерода, взаимодействие между которыми можно описать потенциалом Бреннера. Пусть r_{ij} - длина рассматриваемой связи двух атомов углерода, с индексами i и j , а $\theta_{i,1}$, $\theta_{i,2}$ и $\theta_{j,1}$, $\theta_{j,2}$, - углы, образованные валентными связями (рисунок 2.2). Тогда энергия взаимодействия

$$U_{ij} = V_R(r_{ij}) - \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji})V_A(r_{ij}),$$

куда входят отталкивающая

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D}{S-1} \exp[-\sqrt{2S}\beta(r - r_0)],$$

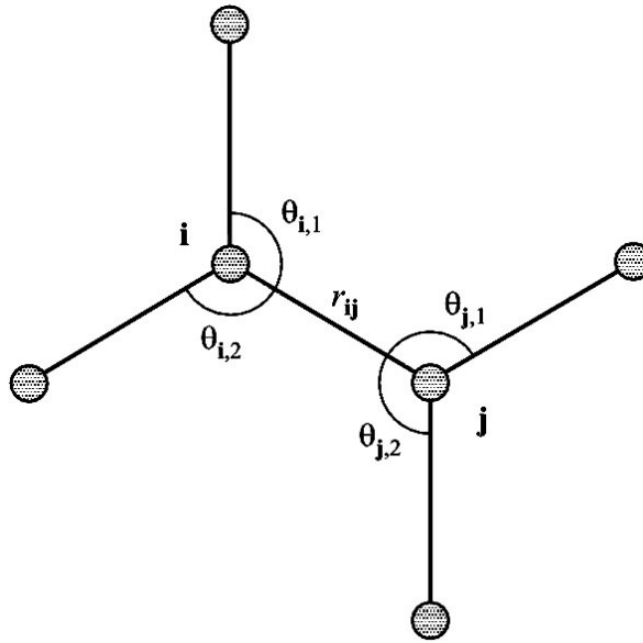


Рис. 2.2. Конфигурация углеродной структуры вблизи валентной связи, соединяющей атомы углерода с индексами i и j [151].

и притягивающая

$$V_R(r_{ij}) = \frac{DS}{S-1} \exp[-\sqrt{2/S}\beta(r-r_0)],$$

части потенциала, где значения модифицированных параметров потенциала равны [154] $r_0=1,39 \text{ \AA}$, $D=6,0 \text{ эВ}$, $\beta=2,1 \text{ \AA}^{-1}$, $S=1,22$.

Коэффициенты

$$B_{ij} = [1 + G(\theta_{i,1}) + G(\theta_{i,2})]^{-\delta},$$

$$B_{ji} = [1 + G(\theta_{j,1}) + G(\theta_{j,2})]^{-\delta},$$

определены через функцию

$$G(\theta) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right],$$

с параметрами $a_0=0,00020813$, $c_0=330$, $d_0=3,5$, $\delta=0,5$.

Потенциал Бреннера дает значение равновесной длины валентной связи в недеформированном графене, $R_0=1,4505 \text{ \AA}$, при этом равновесный параметр решетки равен $a=|a_1|=|a_2|=\sqrt{3}\rho_0$.

2.2.4. Потенциал AIREBO

В основе потенциала Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order (AIREBO) [10] лежит потенциал Бреннера [146] (или потенциал Reactive Empirical Bond Order (REBO)), однако в новом потенциале добавлены дополнительные функции. Изначально основа потенциала AIREBO – потенциал REBO – является короткодействующим потенциалом. Два атома взаимодействуют друг с другом только если расстояние между ними меньше чем радиус обрезки для ковалентного взаимодействия.

Потенциал AIREBO может быть представлен суммой парных взаимодействий, торсионных взаимодействий, учитывающих поворот плоскостей и также включает Ван-дер-Ваальсово взаимодействие:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{tors} \right),$$

Силы Ван-дер-Ваальса описываются с использованием потенциала Леннарда-Джонса и могут быть как включены, так и выключены в процессе моделирования:

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}),$$

V_{IJ}^{LJ} является традиционным потенциалом ЛД, который определяется как:

$$V_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right),$$

Он был изменен несколькими наборами функций переключения. $S(t)$ - универсальная функция переключения, которую можно представить в следующем виде:

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)[1 - t^2(3 - 2t)],$$

где $\Theta(t)$ - ступенчатая функция Хевисайда. Функция переключения $S(t)$ равна единице при $t < 0$ и нулю для $t > 1$, плавно переключаясь между этими двумя значениями на промежуточном t с кубическим сплайном.

Расстояние между двумя атомами влияет на силу их взаимодействия ЛД через $S(t_r(r_{ij}))$ и контролируется функцией t_b :

$$t_b(b_{ij}) = \frac{b_{ij} - b_{ij}^{min}}{b_{ij}^{max} - b_{ij}^{min}},$$

Если атомы i и j не связаны двумя или меньшими промежуточными атомами, взаимодействие ЛД между ними контролируется следующей функцией переключения:

$$C_{ij} = 1 - \max\{w_{ij}(r_{ij}), w_{ik}(r_{ik})w_{kj}(r_{kj}), \forall k, w_{ik}(r_{ik})w_{kl}(r_{kl})w_{lj}(r_{lj}), \forall k, l\},$$

где

$$w_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij})),$$

$$S'(t_c(r_{ij})) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)\frac{1}{2}[1 + \cos(\pi t)],$$

Торсионное взаимодействие для двугранного угла, определяемая атомами i, j, k, l , имеет следующий вид:

$$E_{kijl}^{tors} = w_{ki}(r_{ki})w_{ij}(r_{ij})w_{jl}(r_{jl})V^{tors}(\omega_{kijl}),$$

где $V^{tors}(\omega_{kijl})$ - торсионный потенциал:

$$V^{tors}(\omega_{kijl}) = \frac{256}{405}\varepsilon_{kijl}\cos^{10}(\omega_{kijl}/2) - \frac{1}{10}\varepsilon_{kijl}.$$

Использование влияния связи гарантирует, что энергия вращения, связанная с заданным двугранным углом будет удалена плавно, так как любая из связующих связей будет нарушена. С приведением вышеописанных уравнений вся энергия системы может быть записана как:

$$E = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors}$$

Потенциал AIREBO был успешно использован для исследования тепловых и механических свойств различных систем, в основе которых лежит углерод, таких как УНТ и графен [155-158]. Также в [10, 159] было приведено сравнение

потенциала AIREBO, REBO и экспериментальных данных полученных для графита (таблица 2.1). Как видно, данные полученные с помощью потенциала AIREBO хорошо согласуются с экспериментом.

Таблица 2.1. Структурные, механические и физические свойства графита. Здесь r_{cc} - длина связи, r_l - расстояние между слоями, c_{ij} -коэффициент жесткости [10].

Свойства	REBO	AIREBO	Эксперимент
r_{cc} , (Å)	1,420	1,396	1,415
r_l , (Å)	–	3,354	3,354
c_{11} , (ГПа)	1060	1150	1060(20)
c_{12} , (ГПа)	150	150	180(20)
c_{13} , (ГПа)	–	10	15(5)
c_{33} , (ГПа)	–	40	36,5(1.0)

В компьютерном моделировании физических и химических процессов нужен определенный потенциал который сможет точно (или максимально приближенно) описать процессы, происходящие в выбранной системе или участке материала. В данной работе был использован потенциал AIREBO, так как он хорошо воспроизводит свойства ковалентных связей между атомами углерода как в листе графена, так и в более сложных углеродных системах. Кроме того, в отличие от потенциала BOP, например, он не требует таких значительных вычислительных мощностей. Потенциал AIREBO также хорошо зарекомендовал себя при изучении механических свойств и деформационного поведения, поэтому полностью подходит для решения поставленных в данной работе задач.

2.3. Модельное представление исследуемых структур

В данном разделе приведена информация по исходным моделям отдельных структур, рассмотренных в работе таких как фуллерит, слоистые углеродные

структуры и углеродные алмазоподобные фазы. Представлено описание использованных моделей, показана проверка начальных параметров моделирования.

2.3.1. Фуллериты

Расчетные ячейки фуллерита были созданы на основе молекулы фуллерена C_{60} , C_{240} и фуллереноподобной молекулы C_{48} . Структурные элементы (фуллерены) в трехмерной структуре взаимодействуют посредством сил Ван-дер-Ваальса. Это взаимодействие описывается с помощью потенциала Леннарда-Джонса, входящего в потенциал AIREBO как его составная часть. Формирование начальной структуры осуществлялось с помощью собственной программы, которая позволяет комбинировать различные структурные элементы в объемные структуры. Поскольку из эксперимента известно, что устойчивыми являются фуллериты на основе C_{60} с ПК (простой кубической) и ГЦК (гранцентрированной) укладкой, в данной работе рассматривались именно эти две конфигурации. Полученные в ходе работы данные сравнивались с соответствующими данными эксперимента или других теоретических расчетов, поскольку структура фуллерита известна достаточно давно и некоторые упругие константы хорошо известны. Для сравнения были рассмотрены также фуллериты на основе молекул C_{48} и C_{240} с ПК укладкой. На рисунке 2.3 показан пример фуллерита на основе C_{48} с ПК укладкой и C_{60} с ГЦК укладкой.

Ячейка моделирования включает в себя четыре структурные единицы расположенные соответственно вдоль направлений x , y и z . Структурные единицы материала были случайным образом ориентированы в пространстве. Ввиду высокой симметрии молекул фуллеренов можно считать, что он является кристаллическим телом и имеет трансляционную симметрию. Периодические граничные условия применяются вдоль направлений x , y и z .

В начальный момент структура релаксировалась до достижения локального или глобального минимума потенциальной энергии. Релаксация проводилась с по-

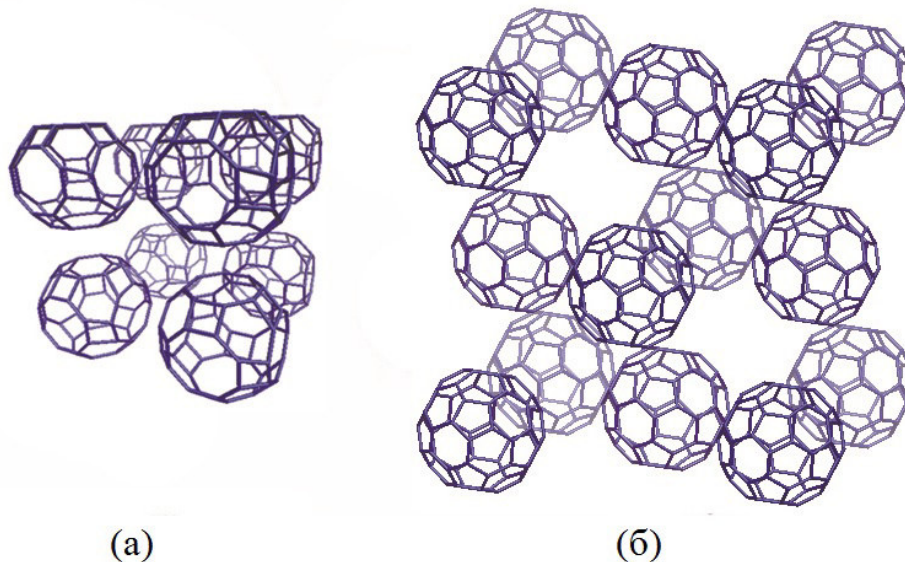


Рис. 2.3. Пример структуры фуллерита C_{48} с ПК укладкой (а), фуллерита C_{60} с ГЦК укладкой (б).

мощью программы LAMMPS со встроенным межатомным потенциалом AIREBO. В качестве параметров минимизации были выбраны соответственно следующие значения минимальной энергии и минимальной силы, действующей на атомы: 10^{-24} эВ и 10^{-26} эВ/Å. Все расчеты проводились при температуре близкой к нулю, а постоянство температуры поддерживалось с помощью термостата Носе-Хувера. Уравнения движения атомов интегрировались по методу Верле четвертого порядка с точностью шага интегрирования 0,2 фс. После релаксации производились расчеты коэффициентов упругости.

2.3.2. Углеродные алмазоподобные фазы

В данном разделе представлены структуры исследованных в работе алмазоподобных фаз, состоящих из фуллереноподобных молекул, углеродных нанотрубок и листов графена. Согласно работе [78] один и тот же вид структурной единицы можно использовать для создания различных алмазоподобных фаз, поскольку методы соединения могут отличаться. Название фаз соответствует типу соединения между собой, например, УАФ с обозначением **A** образуется сшивкой, а с обозначением **B** – совмещением, при этом символ *C*, *T* или *L* в обозначении соответствует кластерной структуре. Исходные параметры алмазоподобных фаз

могут быть найдены в работе [78].

Далее для удобства опишем каждый класс УАФ по-отдельности.

Углеродные алмазоподобные фазы на основе фуллереноподобных молекул или фуллераны

Фуллереноподобные молекулы схожи со строением фуллерена, но имеют меньшее количество атомов в составе. Так, в данной работе были рассмотрены фуллереноподобные молекулы следующего состава: C_4 , C_6 , C_8 , C_{16} , C_{24} , C_{48} . Единичные элементы имеют sp^2 - гибридное состояние, и при соединении в объемную структуру переходят в смешанную sp^2 - sp^3 - гибридизацию.

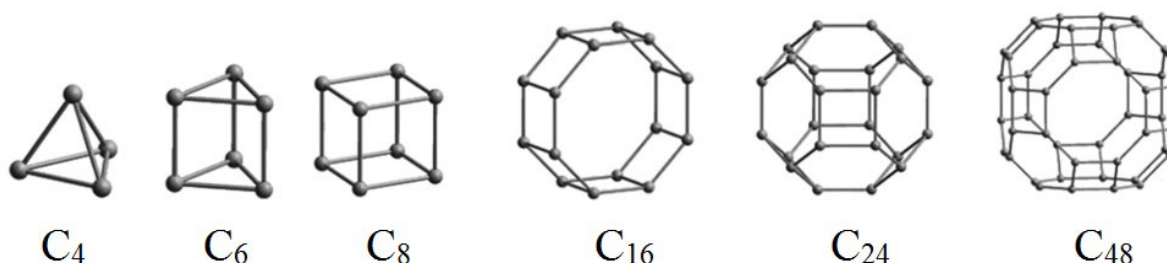


Рис. 2.4. Единичные элементы УАФ на основе фуллереноподобных молекул.

Единичные элементы исходных фаз показаны на рисунке 2.4, а также формирование трехмерной структуры из единичного элемента на рисунке 2.5. Как видно из рисунка, фуллереноподобные молекулы, например C_{24} и C_{48} , можно соединить в одну структуру несколькими способами: по ребру (СА6), по четырехграннику (СА4, СВ), по шестиграннику (СА8, СА9) и по восьмиграннику (СА7). В зависимости от типа соединения, как будет показано далее, свойства фазы будут сильно меняться.

Среди десяти алмазоподобных углеродных фаз, исследуемых в данной работе (рисунок 2.5), составным элементом которых является фуллереноподобная молекула, восемь (СА1, СА3, СА4, СА6, СА7, СА8, СА9, СВ) имеют кубическую анизотропию, фаза СА2 имеет гексагональную анизотропию и фаза СА5 – тетрагональную. Параметры УАФ из работы [78] подробно представлены в таблице 2.2.

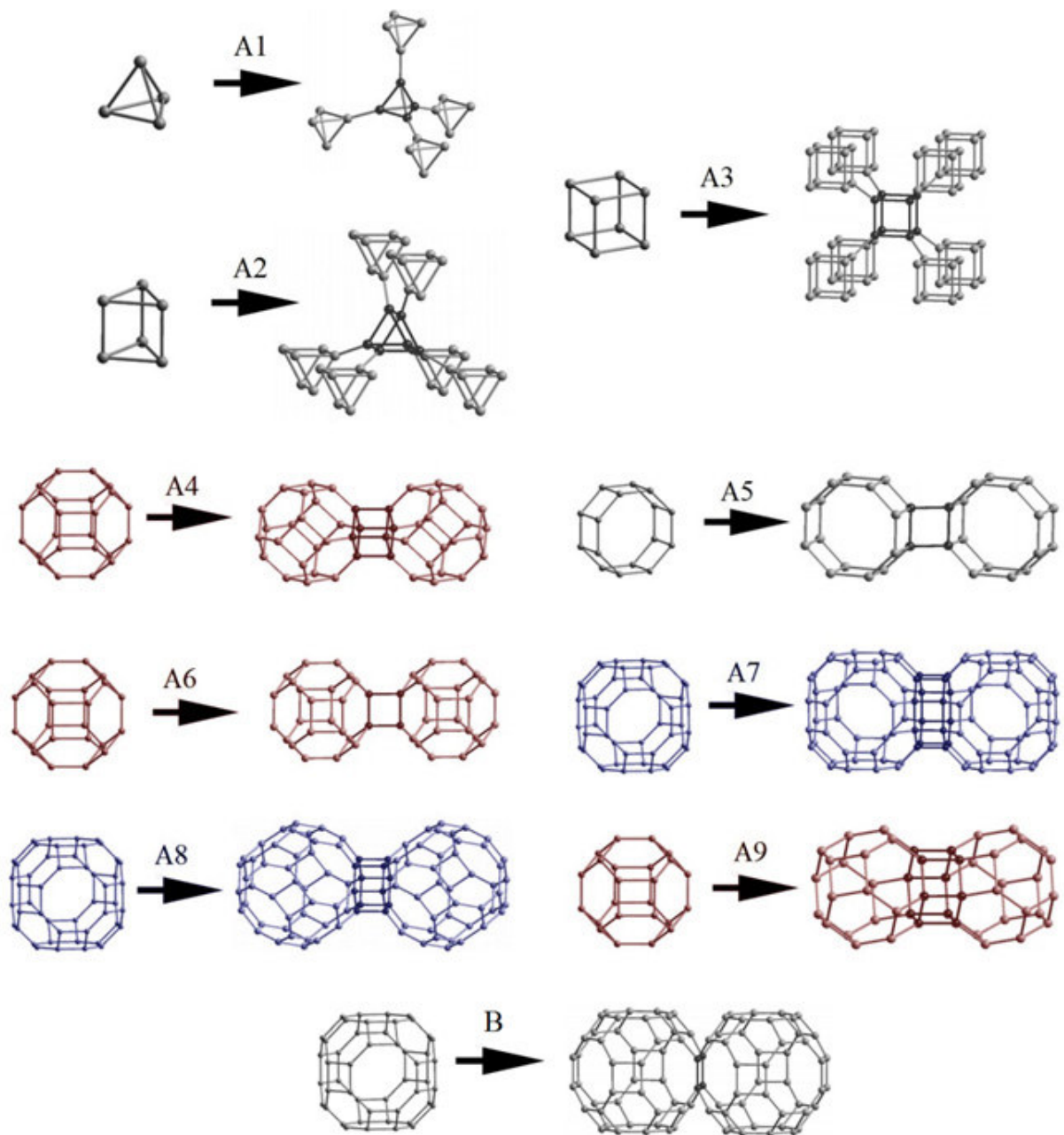


Рис. 2.5. Единичные элементы для построения УАФ на основе фуллереноподобных молекул. Пример формирования различных видов связей между фуллереноподобными молекулами.

На рисунке 2.6 показаны объемные модели УАФ на основе фуллереноподобных молекул в перспективе.

Таблица 2.2. Параметры структуры фуллеранов. Здесь $L_{1,2,3,4}$ - длина связи, a и c - длина вектора элементарной трансляции, ρ - плотность фазы, N - количество атомов в элементарной ячейке [78].

УАФ	$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$	N
CA1	1,4061	1,4945			7,4741	-	1,529	32
CA2	1,4411	1,5431	1,5437	1,5726	5,037	4,944	2,203	12
CA3	1,4464	1,5702			4,811	-	2,867	16
CA4	1,4558	1,557	1,591	1,591	5,866	-	2,372	24
CA5	1,5053	1,5106	1,5886	1,5788	7,045	4,801	2,679	32
CA6	1,5601				4,413	-	2,786	12
CA7	1,5014		1,5665		7,38	-	2,382	48
CA8	1,5047	1,5998	1,4966	1,5833	8,967	-	2,656	96
CA9	1,5389	1,4830	1,6139	1,5107	12,244	-	2,086	192
CB	1,499	1,5404	1,4919		9,396	-	2,308	96

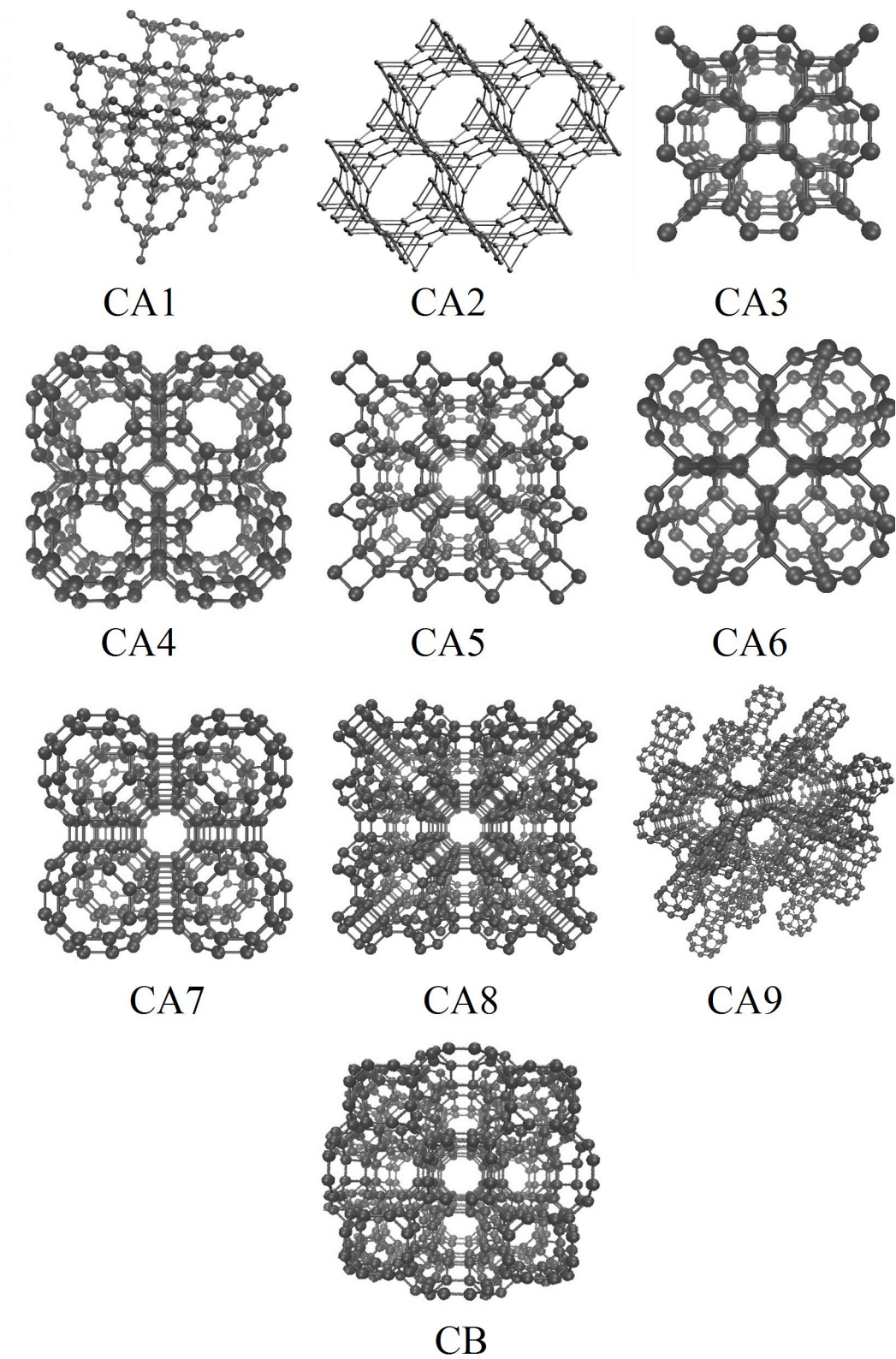


Рис. 2.6. Фуллераны в трехмерном представлении.

Углеродные алмазоподобные фазы на основе нанотрубок или тубуляны

Тубуляны так же один из новых видов углеродных наноструктур, который состоит из нанотрубок отличающихся хиральностью, длиной, способом соединения, и представлены шестью типами нанотрубок (2,0), (2,2), (3,0), (3,3), (4,0), (6,0). Ограничение связано с тем что, при совмещении или сшивке больших УНТ они остаются в sp^2 -гибридном состоянии и не превращаются в алмазоподобные фазы, а при малых значениях индексов становятся sp^3 -гибридными в любых состояниях. В таблице 2.3 представлены параметры структуры тубулянов [78]. Из девяти фаз к тетрагональным относятся четыре конфигурации (ТА1, ТА3, ТА5, ТА6), к гексагональной - четыре (ТА2, ТА4, ТА7, ТВ) и к триклинной - одна (ТА8).

Таблица 2.3. То же, что в таблице 2.2, но для тубулянов [78].

УАФ	$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	N
ТА1	1,4921	1,5638		1,5723	6,461	2,577	2,966	16
ТА2	1,4862	1,5447		1,6056	6,032	2,594	2,929	12
ТА3	1,5857	1,5015	1,5625	1,5625	3,558	4,314	2,921	8
ТА4	1,4829	1,5656	1,6059	1,5539	6,842	4,409	2,679	24
ТА5	1,4846	1,5539	1,5612	1,5832	6,917	4,406	3,027	32
ТА6	1,4869	1,5410	1,5928	1,5928	7,007	4,165	3,122	32
ТА7	1,4887	1,5359	1,5550	1,6620	6,856	4,710	2,820	24
ТА8	1,4830	1,5840	1,5587	1,6879	10,582	2,511	2,949	36
ТВ	1,4984	1,4984	1,5152	1,5152	4,421	2,530	2,794	6

Как было уже сказано, один и тот же тип структурной единицы может образовывать несколько различных соединений, так например, нанотрубка (3,3) образует три фазы (ТА2, ТА8, ТВ), нанотрубка (4,0) - две (ТА5, ТА6). Соединение происходит аналогично описанному выше. На рисунке 2.7 представлены типы нанотрубок и способ их соединения.

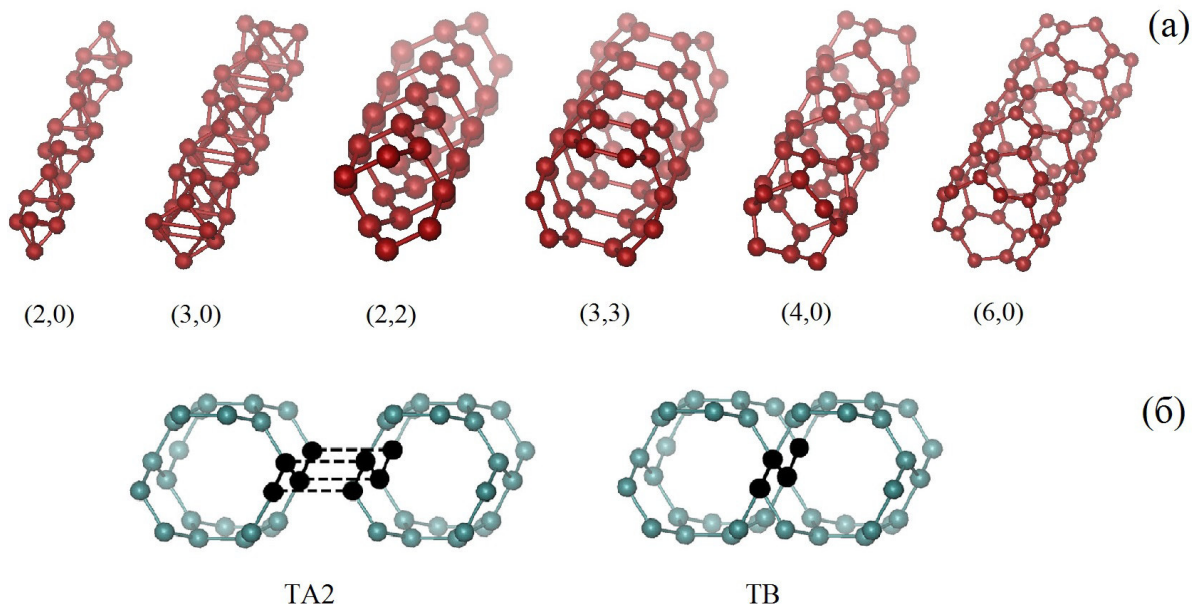


Рис. 2.7. (а)Единичные элементы для построения УАФ на основе нанотрубок, (б) способы соединения нанотрубок между собой на примере фазы ТА2 и ТВ.

На рисунке 2.8 показаны УАФ на основе нанотрубок в перспективе.

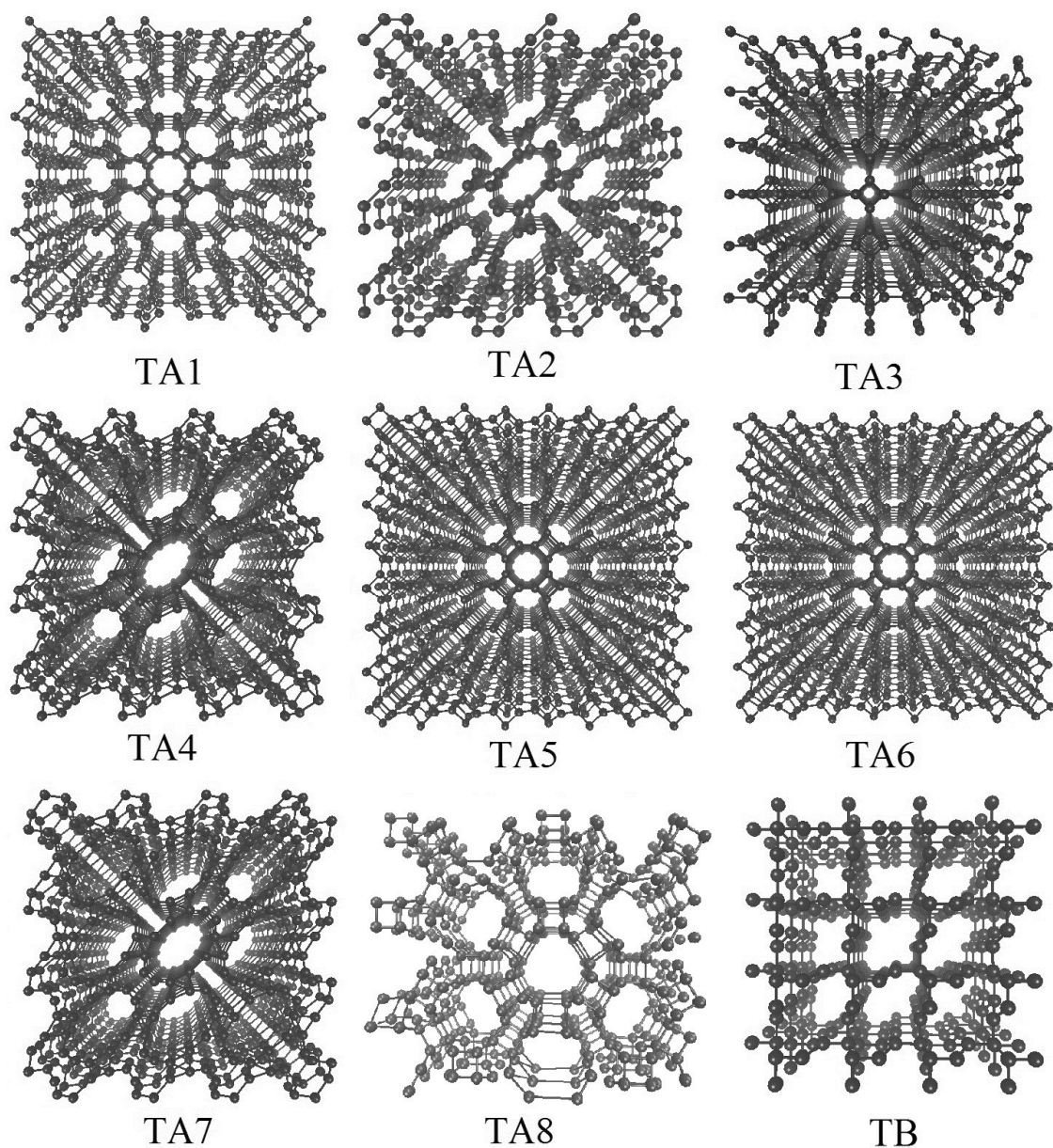


Рис. 2.8. Трехмерное представление тубуланов.

Углеродные алмазоподобные фазы на основе листов графена

УАФ на основе листов графена образуются путем сшивки графеновых листов различной конфигурации. В таблице 2.4 описаны параметры структуры УАФ на основе листов графена. Как и в случае с фуллеренами и тубуланами один и тот же тип графенового листа можно использовать для создания различных конфигураций объемной фазы. Так например тип листа L_6 можно использовать для получения 7 первых фаз, а L_{4-8} для последней LA8. Кроме того, фазы LA1, LA4 имеют одного предшественника в виде слоя L_6 , у остальных имеются также пред-

шественники в виде либо углеродной нанотрубки (фазы LA2 и LA3), либо слоя L_{4-8} (фазы LA3, LA5, LA6 и LA7) [78].

Таблица 2.4. То же, что в таблице 2.2, но для УАФ на основе листов графена [78]. Добавлен еще один вектор элементарной трансляции b .

УАФ	$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	N
LA1	1,5465				3,571	-	-	3,503	8
LA2	1,5522	1,475			2,522	-	4,152	3,488	4
LA3	1,5225		1,5672		4,348	-	2,516	3,356	8
LA4	1,4670	1,6338			4,500	-	-	3,502	16
LA5	1,5251	1,5231	1,5717	1,5638	5,034	4,357	4,353	3,342	16
LA6	1,4837	1,5441		1,5957	4,180	4,821	2,578	3,071	8
LA7	1,4792	1,5449	1,5423	1,5877	4,935	4,715	4,416	3,106	16
LA8	1,4977		1,5792		4,854	-	4,939	2,742	16

Всего имеется восемь фаз, из них к кубической относятся: LA1, LA4, к гексагональной - LA2, к тетрагональной - LA3, LA8, к ромбической - LA45, LA6, LA7. Все фазы получают путем сшивки. Кроме этого их так же можно поделить по типу соединения между слоями: по три связи (LA1, LA2, LA4, LA45, LA6) и по четыре связи (LA3, LA7, LA8). Пример соединения между слоями в фазе показан на рисунке 2.9. На рисунке 2.10 показаны УАФ на основе листов графена в объемном виде в перспективе.

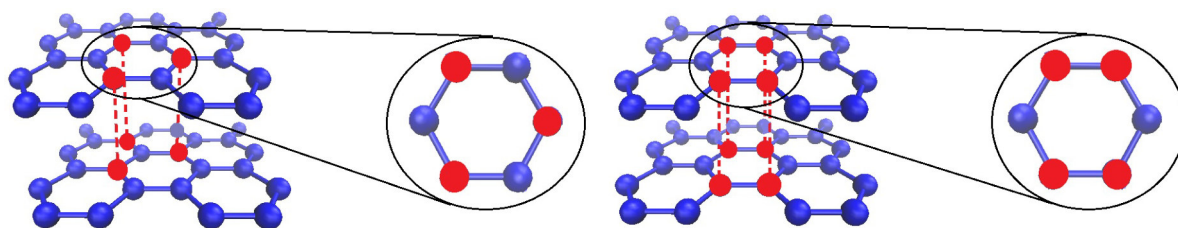


Рис. 2.9. Пример соединения между листами графена. Атомы по которым происходит соединение показаны красным. Новые связи формируются вдоль пунктирных линий.

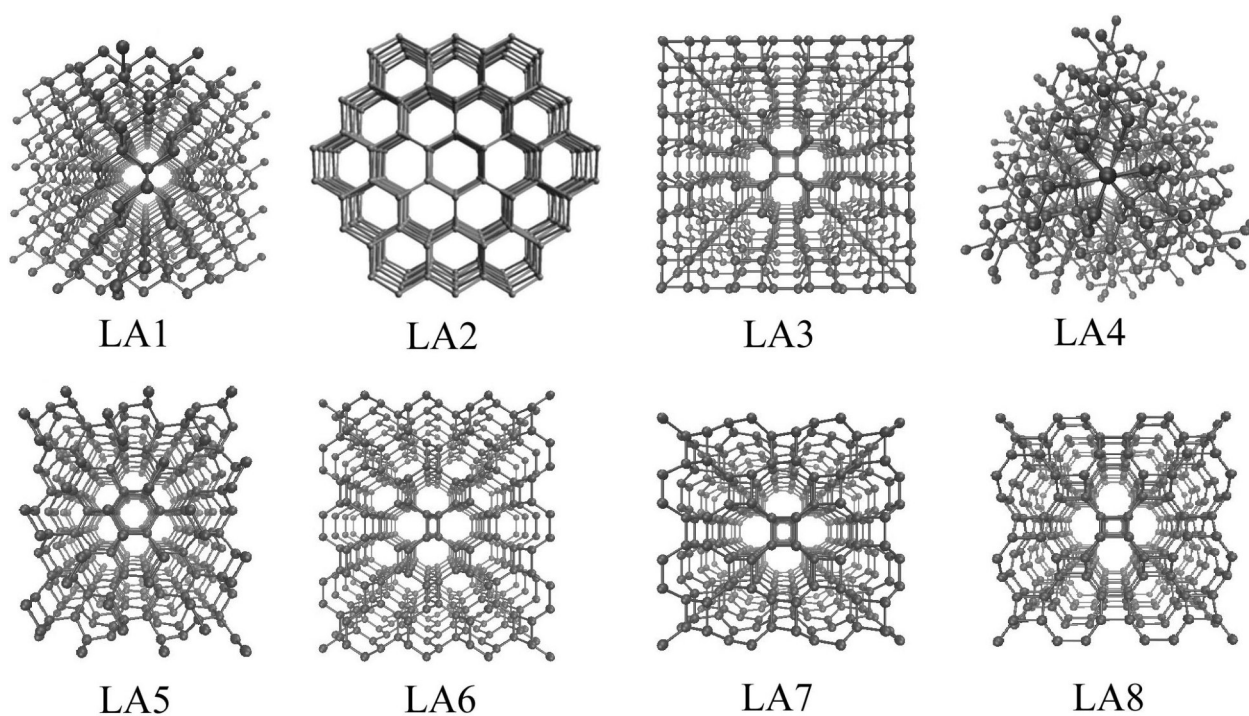


Рис. 2.10. УАФ на основе листов графена

Модели объемных УАФ создавались с помощью программы, написанной в ходе работы. Все УАФ были исследованы с помощью свободно распространяемого пакета моделирования LAMMPS с эмпирическим потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO, который хорошо зарекомендовал себя в моделирование различных углеродных систем. Для получения равновесного состояния рассматриваемых фаз выполняется минимизация энергий с последующей релаксацией. В качестве параметров минимизации были выбраны соответственно следующие значения минимальной энергии и минимальной силы, действующей на атомы: 10^{-24} эВ и 10^{-26} эВ/Å. Температура в системе поддерживается с помощью термостата Носе-Хувера равной 0 К для процесса релаксации и при расчете констант упругости. Процессы неупругой деформации были исследованы также при 300 К. Уравнения движения атомов интегрировались по методу Верле четвертого порядка с точностью шага интегрирования 0,2 фс. По достижению равновесного состояния системы проводился расчет модулей упругости и податливости, которые затем позволили рассчитать такие «технические» константы упругости материала, как модуль сдвига, объемный модуль, коэффициент Пуассона и модуль Юнга.

2.4. Расчет коэффициентов податливости и жесткости

Количественно упругость характеризуется константами, свойственными каждому материалу. При этом необходимо учитывать, что большинство свойств (кроме плотности и теплоемкости) связано с анизотропией структуры. Упругость является ярко выраженным анизотропным свойством. Поликристаллические тела и материалы в целом изотропны и анизотропия их свойств проявляется только в результате формования или обработки. Для большинства природных и искусственных материалов (горные породы, керамика, бетон, металлы и т.д.) при малых деформациях зависимости между напряжениями σ и деформациями ε можно считать линейными и описывать обобщенным законом Гука:

$$\sigma = E\varepsilon$$

где, E - модуль Юнга.

Для анизотропного тела обобщенный закон Гука значительно усложняется: он отражает прямую пропорциональность между каждым компонентом тензора деформаций и всеми шестью независимыми компонентами тензора напряжений. Коэффициентами пропорциональности в соответствующих уравнениях служат модули упругости. Не менее важными являются уравнения связи компонентов тензора деформации с компонентами тензора напряжений. В этих уравнениях используются так называемые коэффициенты упругости, связанные определенными соотношениями с модулями.

Расчет констант упругости УАФ производится на основе коэффициентов жесткости и податливости. Для расчета коэффициентов податливости s_{ij} к ячейке моделирования прикладывается линейно увеличивающееся во времени напряжение с одной ненулевой компонентой и вычисляются возникающие при этом деформации. При деформаций менее 1% кривые напряжение-деформация практически линейны и по наклонам данных кривых из закона Гука рассчитываются искомые константы s_{ij} . Коэффициенты жесткости c_{ij} вычисляются на основе s_{ij} (рису-

нок 2.11).

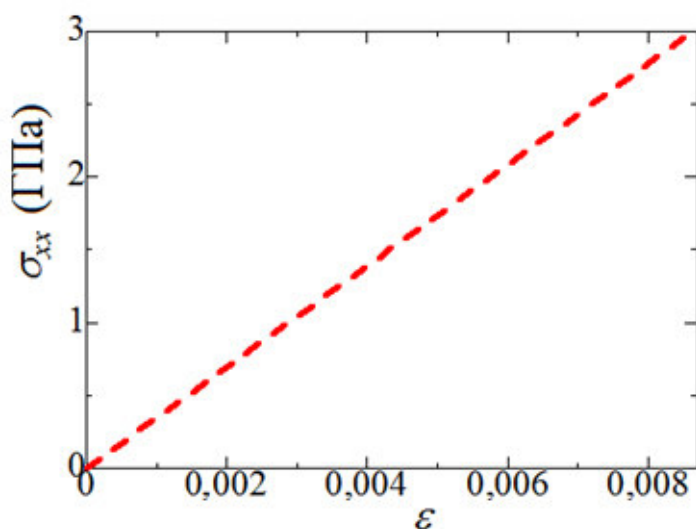


Рис. 2.11. Кривая напряжение-деформация линейного участка при расчете коэффициентов податливости и жесткости

Наиболее близкой к УАФ из известных структур является алмаз, что позволяет проверить метод на расчетах с алмазом. Из литературы известны константы жесткости и податливости алмаза: $s_{11} = 0,949$; $s_{12} = -0,1$; $s_{44} = 1,734$ (ТПа⁻¹); $c_{11}=1079$; $c_{12} = 124$; $c_{44} = 578$ (ГПа). Константы, полученные в ходе данной работе из молекулярно-динамических расчетов составили: $s_{11} = 0,93$; $s_{12} = -0,084$; $s_{44}=1,33$ (ТПа⁻¹); $c_{11} = 1095$; $c_{12} = 109$; $c_{44} = 753$ (ГПа); Как видно, наблюдается хорошее совпадение с известными результатами, а, следовательно, данный метод позволяет получать адекватные сведения о константах упругости подобных материалов и потенциал межатомного взаимодействия достаточно хорошо воспроизводит связи между атомами.

Еще один способ проверки результатов, который также изначально был проделан на примере алмаза – это обратный метод: сначала к структуре прикладываются деформации до 1% (растягивающая или сдвиговая), а уже затем рассчитываются напряжения в структуре. Отличие в данных, полученных двумя методами, также говорит о неустойчивости структуры. Для алмаза и устойчивых УАФ наблюдается совпадение данных в пределах погрешности. Полученные значения напряжений позволяют рассчитать коэффициенты жесткости c_{ij} .

Большей достоверности результатов можно добиться, если рассчитать средние константы для ряда численных экспериментов. При условии, что УАФ устойчива, изменение величины начального напряжения приведет к изменению величины итоговой деформации, однако, не повлияет на итоговую величину коэффициентов. Следовательно, данный метод можно применить для дополнительной проверки устойчивости структуры.

Далее для каждого типа анизотропии будут приведены уравнения для расчета коэффициентов податливости s_{ij} и жесткости c_{ij} по-отдельности. Здесь и далее подразумевается соответствие $\varepsilon_{xx} \rightarrow \varepsilon_1, \varepsilon_{yy} \rightarrow \varepsilon_2, \varepsilon_{zz} \rightarrow \varepsilon_3, 2\varepsilon_{yz} \rightarrow \varepsilon_4, \varepsilon_{xz} \rightarrow \varepsilon_5, 2\varepsilon_{xy} \rightarrow \varepsilon_6, \sigma_{xx} \rightarrow \sigma_1, \sigma_{yy} \rightarrow \sigma_2, \sigma_{zz} \rightarrow \sigma_3, \sigma_{yz} \rightarrow \sigma_4, \sigma_{xz} \rightarrow \sigma_5, \sigma_{xy} \rightarrow \sigma_6$.

Представленные далее уравнения для расчета коэффициентов податливости и жесткости можно считать достаточными. На их основе может быть проанализирована термодинамическая устойчивость кристаллов и рассчитаны инженерные упругие константы.

Количество коэффициентов податливости и жесткости для кристаллов различной сингонии отличается. Для кубической сингонии рассчитываются три коэффициента упругости, для гексагональных и тригональных кристаллов - пять коэффициентов упругости, для тетрагональных кристаллов - шесть коэффициентов упругости и для ромбической анизотропии - девять коэффициентов упругости [11].

Кубическая сингония

Для кубического кристалла достаточно рассчитать только три коэффициента податливости s_{11}, s_{12} и s_{44} ; выражение принимает вид матрицы:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

где s_{11} , s_{44} , s_{12} – матричные модули податливости кубического кристалла.

Отсюда выводятся соотношения для расчета коэффициента податливости:

$$s_{11} = \frac{\varepsilon_{xx}}{\sigma_{xx}}, \quad s_{12} = \frac{\varepsilon_{yy}}{\sigma_{xx}}, \quad s_{44} = \frac{\varepsilon_{xy}}{\sigma_{xy}}.$$

Коэффициенты жесткости c_{ij} для структур с кубической анизотропией рассчитываются с учетом коэффициентов податливости следующим образом:

$$c_{11} + c_{12} = \frac{1}{s_{11} - s_{12}}, \quad c_{11} - c_{12} = -\frac{s_{11}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})},$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}.$$

Тетрагональная, гексагональная и тригональная сингонии

Для тетрагональной и гексагональной анизотропии закон Гука выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ s_{13} & s_{13} & s_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

где $s_{11}, s_{33}, s_{44}, s_{12}, s_{13}, s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$ – матричные модули податливости тетрагонального кристалла.

Тетрагональные кристаллы имеют шесть независимых коэффициентов податливости $s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}$ и s_{66} . Для гексагональных кристаллов число независимых коэффициентов податливости уменьшается до пяти $s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}$ и s_{44} с дополнительными соотношениями $s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$.

В случае с тригональной симметрией коэффициенты податливости вычисляются как для гексагонального кристалла. Здесь добавляется коэффициент $s_{14} = \varepsilon_{xz} / \sigma_{xx}$ и не учитывается s_{66} .

Основываясь на законе Гука, коэффициенты податливости вычислялись по следующим формулам:

$$s_{11} = \frac{\varepsilon_{xx}}{\sigma_{xx}}, \quad s_{12} = \frac{\varepsilon_{yy}}{\sigma_{xx}}, \quad s_{13} = \frac{\varepsilon_{zz}}{\sigma_{xx}},$$

$$s_{33} = \frac{\varepsilon_{zz}}{\sigma_{zz}}, \quad s_{44} = \frac{\varepsilon_{xy}}{\sigma_{xy}}, \quad s_{66} = \frac{\varepsilon_{xz}}{\sigma_{xz}}.$$

Расчет коэффициентов жесткости через коэффициенты податливости имеет следующий вид:

$$c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s}, \quad c_{11} - c_{12} = \frac{1}{(s_{11} - s_{12})},$$

$$c_{13} = -\frac{s_{13}}{s}, \quad c_{33} = \frac{(s_{11} + s_{12})}{s},$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}, \quad c_{66} = \frac{1}{s_{66}}.$$

где $s = s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2 > 0$.

Ромбическая сингония

Для ромбической анизотропии закон Гука выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

где $s_{11}, s_{22}, s_{33}, s_{44}, s_{55}, s_{66}, s_{12}, s_{13}, s_{23}$ – матричные модули податливости ромбического кристалла.

В случае с ромбической симметрией рассчитывается девять констант податливости и жесткости. Основываясь на законе Гука для анизотропных тел, коэффициенты податливости имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} s_{11} &= \frac{\varepsilon_{xx}}{\sigma_{xx}}, & s_{12} &= \frac{\varepsilon_{yy}}{\sigma_{xx}}, & s_{13} &= \frac{\varepsilon_{zz}}{\sigma_{xx}}, \\ s_{22} &= \frac{\varepsilon_{yy}}{\sigma_{yy}}, & s_{23} &= \frac{\varepsilon_{zz}}{\sigma_{yy}}, & s_{33} &= \frac{\varepsilon_{zz}}{\sigma_{zz}}, \\ s_{44} &= \frac{\varepsilon_{xy}}{\sigma_{xy}}, & s_{55} &= \frac{\varepsilon_{yz}}{\sigma_{yz}}, & s_{66} &= \frac{\varepsilon_{xz}}{\sigma_{xz}}. \end{aligned}$$

Коэффициенты жесткости вычисляются на основе коэффициентов податливости:

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{s_{22}s_{33} - s_{23}^2}{s}, & c_{12} &= \frac{s_{13}s_{23} - s_{12}s_{33}}{s}, \\ c_{13} &= \frac{s_{12}s_{23} - s_{13}s_{22}}{s}, & c_{22} &= \frac{s_{11}s_{33} - s_{13}^2}{s}, \\ c_{23} &= \frac{s_{12}s_{13} - s_{23}s_{11}}{s}, & c_{33} &= \frac{s_{11}s_{22} - s_{12}^2}{s}. \end{aligned}$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}, \quad c_{55} = \frac{1}{s_{55}}, \quad c_{66} = \frac{1}{s_{66}}.$$

где $s = (s_{11}s_{22} - s_{12}^2)s_{33} + 2s_{12}s_{13}s_{23} - s_{11}s_{23}^2 - s_{22}s_{13}^2$.

Для всех рассматриваемых сингоний расчеты коэффициентов упругости проводятся в линейном режиме и только для устойчивых структурных конфигураций.

Глава 3

Фуллериты

В данном разделе представлены результаты моделирования, полученные методом молекулярной динамики для кристаллов фуллерита, описанных во второй главе. Среди исследованных характеристик деформационное поведение и механические свойства, расчет констант упругости фуллеритов. Полученные результаты опубликованы в [160-162].

Были исследованы механические свойства фуллерита с разными составными элементами – фуллеренами C_{48} , C_{60} и C_{240} – с ПК и ГЦК укладкой молекул фуллерена в зависимости от поставленной задачи. Вид молекул представлен на рисунке 3.1. Анализ отдельной структурной единицы – фуллерена – показал, что фуллерен является очень прочным и сопротивляется сжатию до плотностей, близких к плотности графита, после чего происходит схлопывание структуры. Интересно, что фуллерит может быть деформирован упруго до тех пор, пока не произошло необратимое схлопывание молекул фуллерена.

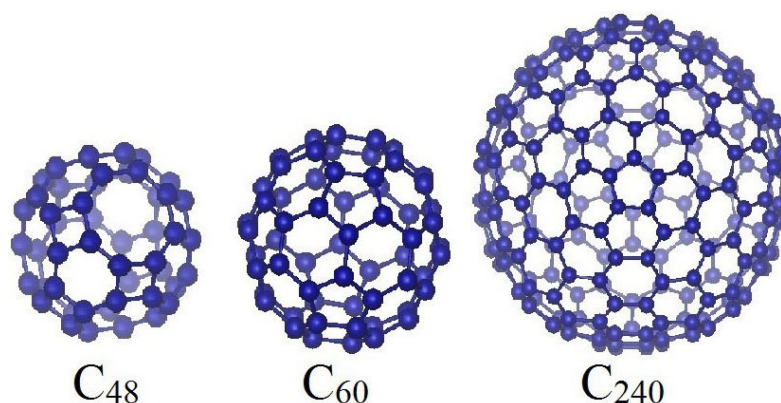


Рис. 3.1. Молекулы фуллерена C_{48} , C_{60} и C_{240} использованные в работе

3.1. Константы упругости

Определить коэффициенты жесткости и податливости позволяет использование закона Гука, при этом напряжения должны быть такой величины, чтобы ито-

говая деформация не превышала 1%. Рассмотренные кристаллы фуллерита имеют кубическую анизотропию, поэтому для каждой структуры может быть рассчитано по три константы жесткости c_{ij} и податливости s_{ij} , где $i=1,2,4$, $j=1,2,4$. Таким образом для кристаллов фуллерита матрица упругих постоянных будет выглядеть как

$$\|s\| = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

К ячейке фуллерита были приложены следующие нагрузки: (1) растягивающие напряжения $\sigma_{xx}=200$ МПа и (2) сдвиговые напряжения $\sigma_{xy}=100$ МПа. Пакет молекулярной динамики LAMMPS позволяет в процессе расчета сохранять остальные компоненты напряжений нулевыми, и при этом записывать итоговые значения деформации. Первый тип нагружения позволяет рассчитать s_{11} и s_{12} , а нагружение второго типа - рассчитать s_{44} . Зная константы податливости, можно по известным формулам рассчитать константы жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} :

$$c_{11} + 2c_{12} = \frac{1}{s_{11} + 2s_{12}}, \quad c_{11} - c_{12} = -\frac{1}{(s_{11} - s_{12})},$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}.$$

Значения констант податливости для фуллерита C_{48} , в ГПа^{-1} : $s_{11}=10,5$; $s_{44}=6,61$; $s_{12}=-4,68$. При этом константы жесткости имеют значения $c_{11}=331$; $c_{44}=151$; $c_{12}=265$ (в МПа).

Значения констант податливости для фуллерита C_{60} с ПК укладкой, в ГПа^{-1} : $s_{11}=43,3$; $s_{44}=218$; $s_{12}=-1,87$. При этом константы жесткости имеют значения $c_{11}=23,2$; $c_{44}=4,5$; $c_{12}=1,05$ (в МПа).

Значения констант податливости для фуллерита C_{60} с ГЦК укладкой, в ГПа^{-1} : $s_{11}=0,052$; $s_{44}=0,035$; $s_{12}=-0,0224$. При этом константы жесткости имеют значения $c_{11}=55,3$; $c_{44}=28,7$; $c_{12}=41,8$ (в ГПа).

Следующим этапом исследования было определение таких характеристик фуллеренов как модули Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига, что также было выполнено по известным формулам [140, 163, 164].

В случае линейной упругости модуль Юнга $E(\mathbf{n})$ и коэффициент Пуассона $\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ зависят от тензорных модулей податливости s_{ijkl} , единичного вектора \mathbf{n} , направленного вдоль оси растяжения, и единичного вектора \mathbf{m} , перпендикулярного направлению растяжения [12]:

$$E^{-1}(\mathbf{n}) = s_{ijkl}n_i n_j n_k n_l, \quad (3.2)$$

$$\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = -\frac{s_{ijkl}m_i m_j n_k n_l}{s_{\alpha\beta\lambda\mu}n_\alpha n_\beta n_\lambda n_\mu}. \quad (3.3)$$

Модуль сдвига $G(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ определяется вектором \mathbf{n} , который является единичным вектором, нормальным к плоскости скольжения, и единичным вектором \mathbf{m} , показывающим направление скольжения [12]

$$G^{-1}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = 4s_{ijkl}n_i m_j n_k m_l. \quad (3.4)$$

Далее изменчивость модуля Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига будет определяться углами Эйлера φ , θ , и ψ вместо единичных векторов. Единичные векторы \mathbf{n} и \mathbf{m} связаны с углами Эйлера следующим образом

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \sin \varphi \sin \theta \\ -\cos \varphi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{m} = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \cos \theta \cos \psi - \cos \varphi \sin \psi \\ \cos \varphi \cos \theta \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi \\ \sin \theta \cos \psi \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Детали расчета коэффициента Пуассона, модуля Юнга и модуля сдвига представлены в [140, 163, 164].

Фуллерит C_{48} , а также фуллерит C_{60} с ГЦК укладкой характеризуются положительными коэффициентами анизотропии 11,9 и 0,06 ГПа⁻¹, а фуллерит C_{60} с ПК укладкой имеет отрицательную анизотропию с коэффициентом -63,7 ГПа⁻¹. Следовательно максимальные и минимальные значения модуля Юнга для данных фуллеритов будут наблюдаться при растяжении в разных направлениях. Для фуллеритов C_{48} и C_{60} ГЦК максимальные значения модуля Юнга 368 МПа и 71,4 ГПа соответственно наблюдаются в направлении [111], а минимальные значения 95,1 МПа и 19,2 ГПа соответственно для направления [100]. Для фуллерита C_{60} ПК $E_{max}=23,1$ МПа обнаружен при растяжении в направлении [100]; $E_{min}=11,7$ МПа обнаружен при растяжении в направлении [111]. Наиболее высокие модули Юнга обнаружены для фуллерита C_{60} с ГЦК укладкой.

Таблица 3.1. Значения коэффициента Пуассона в разных направлениях.

Структура	ν_{100}	$\nu_{001,11}$	$\nu_{110,110}$	ν_{111}
C_{48}	0,44	1,02	-0,28	0,28
C_{60} ПК	0,04	0,02	0,45	0,27
C_{60} ГЦК	0,43	0,96	-0,26	0,25

При расчете коэффициентов Пуассона (данные представлены в таблице 3.1) для различных ориентаций кристалла обнаружено, что фуллериты C_{48} и C_{60} ГЦК являются частичными ауксетиками. Для фуллерита C_{60} ГЦК минимальное значение коэффициента Пуассона равно -0,26, а для фуллерита C_{48} ПК минимальный коэффициент Пуассона -0,28.

Для рассмотренных кристаллов фуллерита были рассчитаны максимальный и минимальный модули сдвига G_1 и G_2 . Фуллерит C_{48} ПК имеет модули сдвига $G_1=151$ МПа и $G_2=32,9$ МПа; фуллерит C_{60} ПК имеет модули сдвига $G_1=4,59$ МПа и $G_2=11,1$ МПа; фуллерит C_{60} ГЦК имеет модули сдвига $G_1=28,7$ ГПа и $G_2=6,7$ ГПа. Наибольшим модулем сдвига обладает фуллерит C_{60} с ГЦК укладкой.

3.2. Деформационное поведение фуллерита C_{240}

Далее были исследованы механические свойства фуллерита на основе фуллерена C_{240} с ПК укладкой.

На рисунке 3.2 (а) показана кривая зависимости гидростатического давления от плотности для трех значений температуры, 300, 1500 и 3000 К. Как видно из рисунка, повышение температуры на порядок практически не приводит к изменениям в ходе кривой. При температуре 3000 К подвижность фуллеритов в ячейке увеличивается, однако это не приводит к заметному упрочнению или разупрочнению материала.

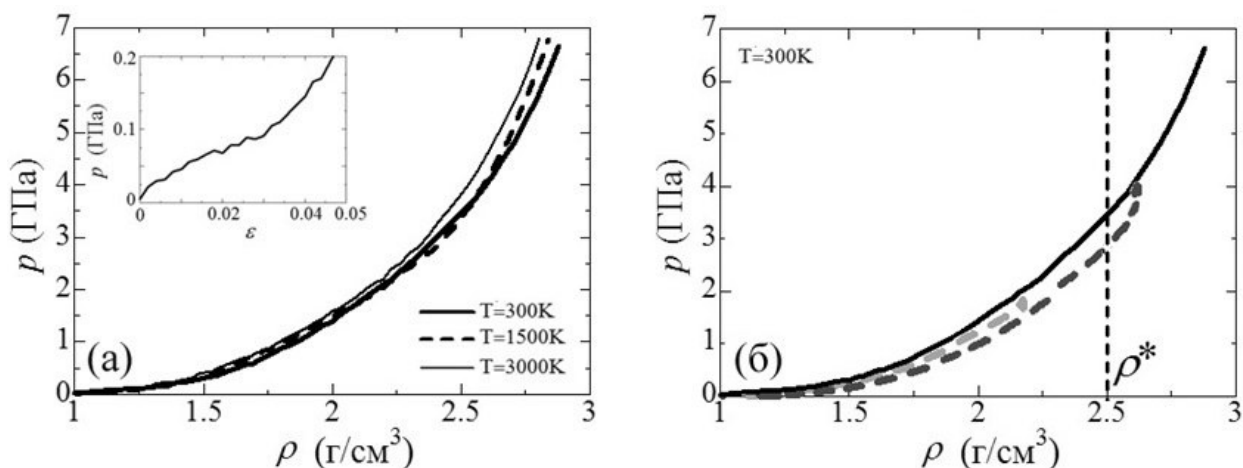


Рис. 3.2. (а) Зависимость гидростатического давления от плотности материала для трех температур 300, 1500 и 3000 К. На вставке показана кривая зависимости гидростатического давления от деформации для малого интервала деформаций и $T=300$ К. (б) Кривые нагружения (сплошные линии) и разгрузки с разными степенями деформации (пунктирные линии).

Из вставки на рисунке 3.2 а видно, что фуллерит показывает линейную зави-

симось между p и ε вплоть до $\varepsilon=0,05$. Кривая напряжение-деформация позволяет оценить объемный модуль упругости, который составляет $B=0,35$ ГПа.

Нагружение фуллерита сопровождалось последующей разгрузкой. Соответствующие кривые показаны на рисунке 3.2 б, где кривая нагружения показана сплошной линией, а кривые разгрузки с разной степени сжатия показаны пунктиром. Значение ρ^* соответствует значению плотности, после которого в структуре происходят необратимые изменения и его возвращение к первоначальному состоянию невозможно. Разгрузка с плотности выше критической приводит к отклонению кривой разгрузки от первоначальной. Как видно из рисунка, до больших плотностей фуллерит остается почти упругой средой, и только при значениях плотности больше $2,5 \text{ г/см}^3$ кривая разгрузки не совпадает с кривой нагружения, хотя ход кривых по-прежнему остается одинаковым.

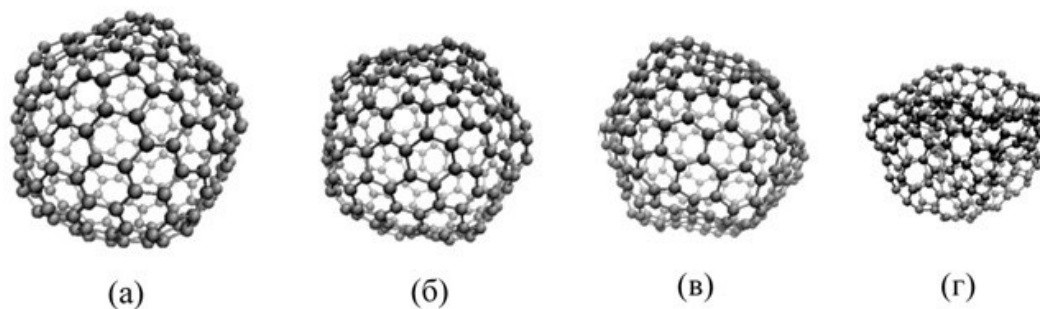


Рис. 3.3. Деформация единичного элемента при плотности (в г/см^3) (а-г) 1, 1,3, 2, 2,9, соответственно.

Чтобы исследовать особенности изменения структуры при гидростатическом сжатии, рассмотрим единичный структурный элемент, выбранный вблизи центра ячейки моделирования. На рисунке 3.3 показан фуллерен при различных значениях плотности материала. Как видно из рисунка, фуллерен держит выпуклую форму близкую к сферической до больших значений плотности, что соответствует кривым, показанным на рисунке 3.2. Схлопывание фуллеренов происходит мгновенно, при достаточно больших давлениях, после перехода некоторого критического значения. Подобные выводы были сделаны также в работе [165], где схлопывание фуллеренов в составе фуллерита и их преобразование в аморфный углерод

исследовалось под действием сдвиговой деформации. Сохранением сферической формы фуллеренов также объясняется гуковское поведение фуллерита.

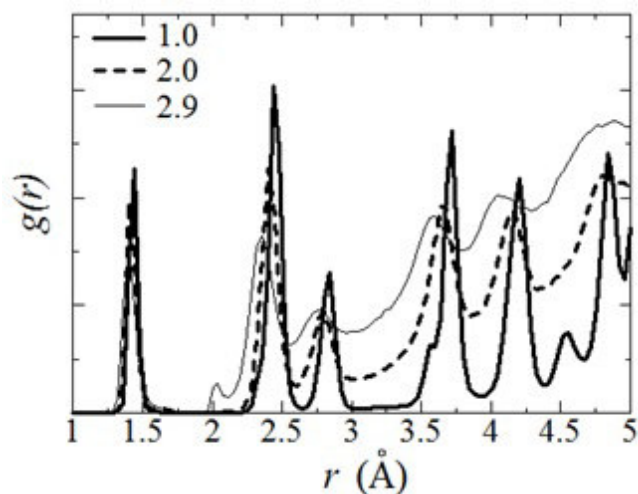


Рис. 3.4. Функция радиального распределения $g(r)$ при плотности 1 г/см^3 (толстая сплошная линия), 2 г/см^3 (пунктирная линия) и $2,9 \text{ г/см}^3$ (тонкая сплошная линия).

Функция радиального распределения для трех плотностей 1 , 2 и $2,9 \text{ г/см}^3$ показана на рисунке 3.4 соответственно сплошной толстой, пунктирной и сплошной тонкой линиями. На кривой для плотности $\rho=1,0 \text{ г/см}^3$ при $p=0$, существует пик вблизи значения $r=4,5 \text{ Å}$, который отражает существование дисклинаций и положительной гауссовской кривизны у фуллеренов. Вблизи значения $r=2 \text{ Å}$ при плотности $\rho=2,9 \text{ г/см}^3$ появляется небольшой пик на кривых, что может свидетельствовать об усилении действия сил Ван-дер-Ваальса. С увеличением деформации наблюдается усиление размытия пиков и их смещение влево.

Методом молекулярной динамики изучены свойства фуллеритов различного состава и укладки, исследовано влияние упругой и неупругой деформации на изменение свойств фуллеритов, проанализированы упругие характеристики.

Показано, что две из исследованных структур (фуллерит C_{48} с ПК укладкой и фуллерит C_{60} с ГЦК укладкой) являются частичными ауксетиками, т.е. имеют отрицательный коэффициент Пуассона; показано изменение модуля Юнга и модуля сдвига в зависимости от выбранного направления. Представленные в работе результаты показывают качественное совпадение с ранее известными из

литературы модулями жесткости фуллерита C_{60} , определенными экспериментально. Однако, полученные расчетные значения в несколько раз больше. Это можно объяснить тем, что экспериментально полученные монокристаллы фуллерита содержат много дефектов и, кроме того, экспериментальные измерения проводятся при конечных температурах, в то время как представленные в работе расчеты проводились для идеального кристалла при нулевой температуре. Было выявлено, что фуллериты выдерживают высокие давления и могут обратимо сжиматься до плотности $\rho=2,5 \text{ г/см}^3$. Также было показано, что и единичный элемент - молекула фуллерена выдерживает высокие напряжения до схлопывания.

Глава 4

Устойчивость и константы упругости углеродных алмазоподобных фаз

В данной главе описывается устойчивость углеродных алмазоподобных фаз на основе фуллереноподобных молекул, углеродных нанотрубок и листов графена. Описаны методы расчета констант упругости, технические коэффициенты упругости в зависимости от анизотропии решетки. Для каждого класса УАФ рассчитаны константы упругости, выявлены критерии устойчивости и рассчитаны технические коэффициенты (модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона, объемный модуль). Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [166-170].

4.1. Устойчивость углеродных алмазоподобных фаз

4.1.1. Релаксация УАФ

Релаксация — многоступенчатый процесс, поскольку не все физические параметры системы, такие как распределение частиц по координатам и импульсам, температура, давление, концентрация в малых объёмах и во всей системе, стремятся к равновесию с одинаковой скоростью. Все процессы релаксации являются неравновесными, а в системе происходит рассеяние (диссипация) энергии. В разных системах релаксация отличается своими особенностями, зависящими от характера взаимодействия между частицами системы.

При релаксации УАФ, как и любой системы, изменение изначально имеющихся структурных параметров зависит от особенностей строения каждой из фаз, и сопровождается увеличением или уменьшением длин связей между соседними атомами, изменением валентных углов, уменьшением плотности фазы и др. В работе детально проанализирован процесс релаксации всех 35 УАФ, однако ре-

зультат показан на примере одной фазы, поскольку качественных отличий между процессом релаксации фаз нет.

На рисунке 4.1 показан процесс релаксации на примере структурного элемента фазы на основе листов графена, LA6. Красным и черным цветом показано начальное и конечное положение атомов соответственно. Как видно из рисунка 4.1 а и б при релаксации происходит смещение атомов от начального положения, которое сопровождается небольшим изменением длин связей и значений углов между связями. На рисунке 4.1 в показаны анализируемые углы и связи для фазы LA6. Аналогично, основные углы и параметры решетки были выбраны и для других фаз. Для более симметричных типов фаз количество структурных параметров меньше.

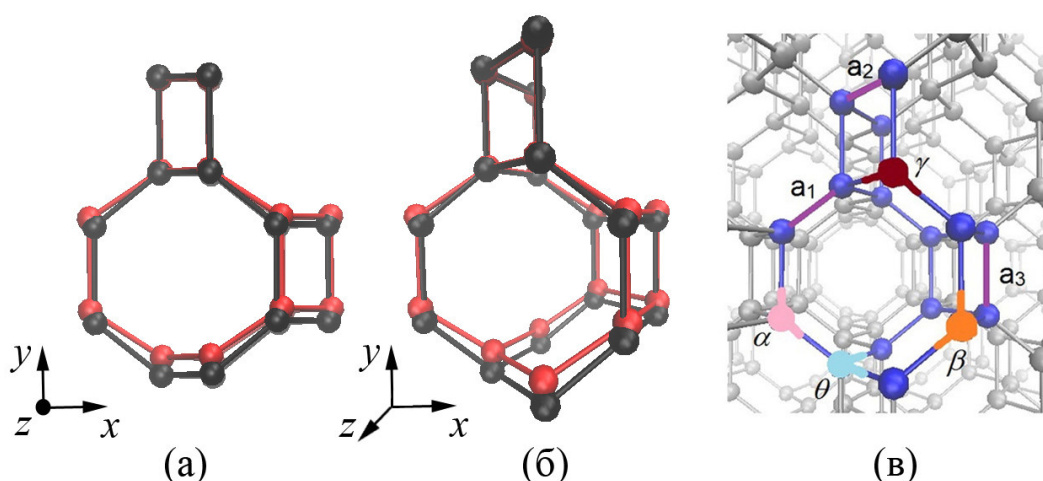


Рис. 4.1. Релаксация структурного элемента на примере фазы LA6: красным цветом показано исходное положение атомов, черным - после релаксации. Структурный элемент (а) в проекции на xy , (б) в перспективе. (в) Часть ячейки моделирования и обозначения анализируемых в процессе релаксации углов и связей.

Для фазы LA6 в исходном состоянии углы были равны $\alpha=\beta=123^\circ$, $\gamma=117^\circ$, и $\theta=113^\circ$, и после релаксации изменили значения соответственно на 128° , 115° и 112° . Связи, характеризующие фазу LA6 $a_1=1,48 \text{ \AA}$, $a_2=1,54 \text{ \AA}$, $a_3=1,6 \text{ \AA}$ меняют свои значения соответственно на $1,46 \text{ \AA}$, $1,6 \text{ \AA}$, $1,67 \text{ \AA}$.

Для остальных углеродных алмазоподобных фаз релаксация идет аналогичным способом. Подробные данные по изменению углов и длин связей представле-

ны в таблицах 4.1-4.6.

В таблицах 4.2, 4.3, 4.5 и 4.6 отсутствуют данные по величине связей и углов после релаксации для двух фаз TA2 и LA2, так как в процессе релаксации произошло разрушение фазы. Подобное может происходить, если начальные параметры фазы далеки от равновесия и первые же шаги молекулярно-динамического моделирования приводят к нарушению целостности структуры. Применение эмпирического потенциала для исследования 35 теоретически предсказанных УАФ уже на этапе релаксации приводит к уменьшению количества устойчивых фаз. Фазы, которые не выдержали релаксацию, считаются неустойчивыми и далее не рассматриваются. Таким образом, первым критерием устойчивости фазы считается преодоление этапа релаксации без появления структурных нарушений. Следовательно дальнейшие расчеты будут проводится не для 35, а для 33 углеродных алмазоподобных фаз.

Таблица 4.1. Изменение значений длин связей для фуллеранов.

	Значение длины связи					
	Исходные			После релаксации		
Фаза	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$a_3, \text{Å}$	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$a_3, \text{Å}$
CA1	1,39	1,51		1,42	1,54	
CA2	1,54	1,29	1,7	1,58	1,39	1,7
CA3	1,57		1,44	1,6		1,47
CA4	1,56	1,45	1,59	1,57	1,47	1,59
CA5	1,58	1,5	1,59	1,61	1,53	1,62
CA6	1,56		1,55	1,56	1,57	1,56
CA7	1,5		1,57	1,53		1,6
CA8	1,45	1,54	1,56	1,48	1,57	1,59
CA9	1,54	1,53	1,54	1,53	1,49	1,57
CB	1,5	1,49	1,54	1,53	1,52	1,57

Таблица 4.2. Изменение значений длин связей для тубуланов.

	Значение длины связи					
	Исходные			После релаксации		
Фаза	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$a_3, \text{Å}$	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$a_3, \text{Å}$
ТА1	1,49	1,56	1,57	1,47	1,61	1,66
ТА2	1,48	1,54	1,60	–		
ТА3	1,5	1,56		1,57	1,62	
ТА4	1,48	1,56	1,61	1,39		1,41
ТА5	1,56	1,55	1,56	1,61	1,6	
ТА6	1,6	1,49	1,53	1,62	1,49	1,51
ТА7	1,67	1,55	1,35	1,57	1,52	1,3
ТА8	1,57	1,6	1,53	1,57	1,6	1,53
ТВ	1,52	1,63	1,43	1,51	1,36	1,54

Таблица 4.3. Изменение значений длин связей УАФ на основе листов графена.

	Значение длины связи					
	Исходные			После релаксации		
Фаза	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$a_3, \text{Å}$	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$a_3, \text{Å}$
LA1	1,55			1,53		
LA2	1,54			–		
LA3	1,52	1,57		1,51	1,61	
LA4	1,63		1,49	1,67		1,53
LA5	1,51	1,57	1,52	1,51	1,61	1,51
LA6	1,48	1,54	1,6	1,46	1,6	1,67
LA7	1,59	1,48	1,54	1,67	1,46	1,6
LA8	1,6		1,49	1,67		1,57

Таблица 4.4. Изменение значений валентных углов в градусах для фуллеранов

	Значения углов							
	Исходные				После релаксации			
Фаза	α	β	γ	θ	α	β	γ	θ
CA1	144,73	144,74	60,0	144,73	144,74	144,73	60,0	144,74
CA2	90,15	120,34	139,5	121,78	90,93	120,66	140,15	121,4
CA3	125,26		90		137,0	73,0	105,0	113,0
CA4	120,0			90,0	120,0	120,5	90,1	90,3
CA5	90,0	126,63	122,47	126,63	90,0	126,61	122,51	126,61
CA6	120,0	135,0	120,0	90,0	120,0	135,8	121,0	90,0
CA7	90,0	135,0	120,0	135,0	90,0	135,0	120,0	135,0
CA8	134,96	124,11	93,11	89,9	135,05	123,16	93,11	90,2
CA9	90,0	144,72	119,9	89,9	91,0	144,56	119,7	89,8
CB	90,0	135,0	120,0		90,0	135,0	120,0	

Таблица 4.5. Изменение значений валентных углов в градусах для тубуланов.

	Значения углов							
	Исходные				После релаксации			
Фаза	α	β	γ	θ	α	β	γ	θ
TA1	135	113,61	90,0	113,61	135,0	113,29	90,0	113,29
TA2	118,06	120,0	114,18	90,0	–			
TA3	131,16		82,31	111,16	128,17		76,35	119,07
TA4	119,04	79,98	129,46	113,73	87,02	114,92	148,98	120,77
TA5	129,48	90,0	129,48	90,0	129,72	90,13	129,67	90,03
TA6	83,16	119,2		110,19	81,71	115,99		112,31
TA7	70,58	143,29	113,31	112,11	90,75	132,32	118,57	113,10
TA8	115,55		90,01	114,56	115,56	115,57	89,98	114,49
TB	90,11	124,49	125,05	109,02	112,02	117,94	102,64	110,28

Таблица 4.6. Изменение значений валентных углов в градусах УАФ на основе листов графена.

	Значения углов							
	Исходные				После релаксации			
Фаза	α	β	γ	θ	α	β	γ	θ
LA1	109,49	109,48	109,47		109,48	109,47	109,48	109,47
LA2	109,78		109,161		–			
LA3	113,49		90,0	113,49	113,19	119,19	90,0	113,19
LA4	116,59			100,78	116,59			116,77
LA5	113,37	113,34	117,28	113,86	112,48	112,42	117,33	113,26
LA6	123,31		117,4	113,18	128,84		115,47	112,97
LA7	121,35	117,61	90,0	115,46	125,01	116,8	90,0	113,92
LA8	123,76		133,72	90,0	132,14	132,15	123,35	90,0

4.1.2. Деформационная устойчивость

Как описано в главе 2, для того, чтобы рассчитать константы упругости необходимо приложить малые напряжения или малые деформации, так, чтобы сохранить линейный режим деформирования и удовлетворять закону Гука. Величины констант упругости в результате получаются в пределах некоторой небольшой погрешности, поскольку величина напряжений, приложенных к системе, может испытывать незначительные колебания. Поэтому, для того, чтобы получить более точные значения констант упругости проводится несколько вычислительных экспериментов. При этом, для некоторых структур, значения констант упругости продолжают оставаться в пределах погрешности, а в некоторых - значительно меняются, что также свидетельствует о неравновесности структуры.

В качестве примера подобного расчета рассмотрим упругую деформацию для фаз на основе листов графена LA1, LA3, LA4 и LA6. Для каждой фазы было проведено по три расчета с разными начальными приложенными напряжениями. На рисунке 4.2 показаны графики зависимости напряжения от деформации для трех различных численных экспериментов. Из графиков видно, что фазы LA1, LA3 и LA6 имеют достаточно продолжительный линейно-упругий режим, а константы

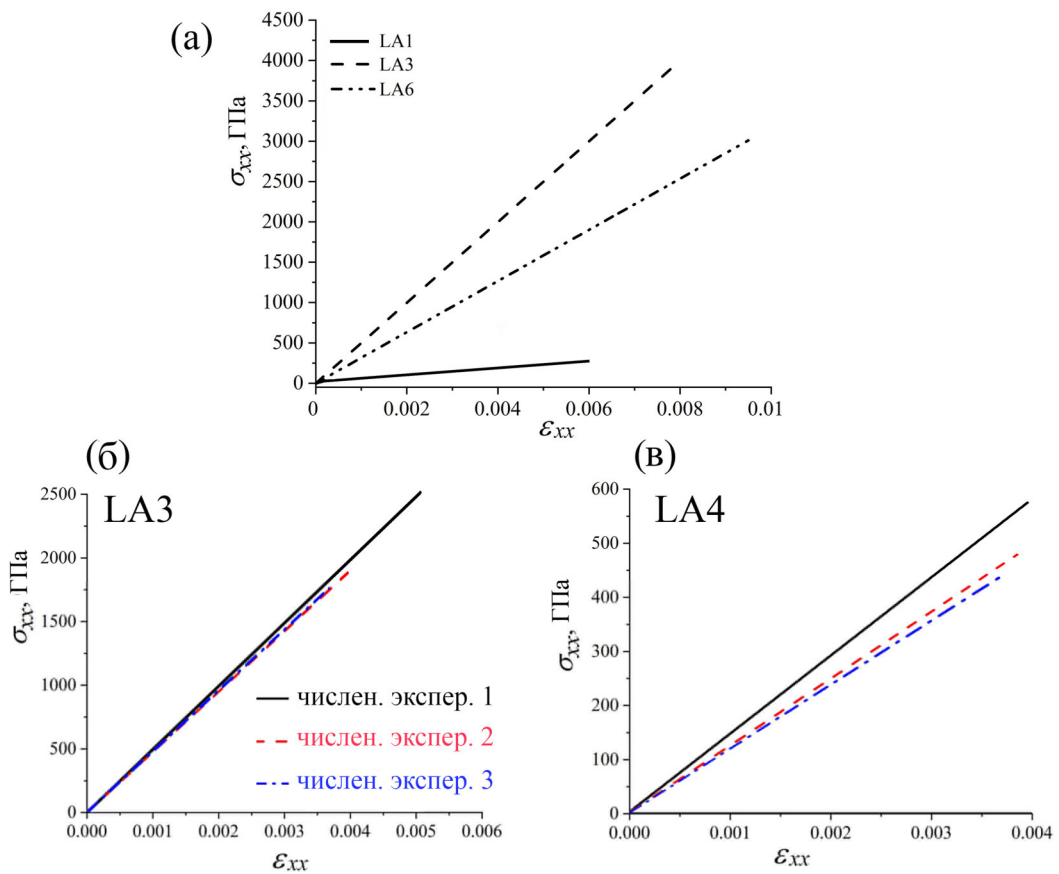


Рис. 4.2. Кривые напряжение-деформация для фаз со значительным линейно-упругим режимом (а). Кривые напряжения-деформации для LA3 (б) и LA4 (в), полученные после трех численных экспериментов.

податливости и жесткости могут быть легко получены предложенным в данной работе методом. При этом для фазы LA4 коэффициенты упругости не могут быть рассчитаны, поскольку область деформации в линейном режиме достаточно мала. В таких условиях невозможно провести расчет данным методом. Аналогично фазы LA5, LA7 и LA8 имеют небольшой участок линейной деформации, поэтому метод расчета не может быть применен без ограничений. Все значения упругих постоянных были рассчитаны как среднее значение для 3–5 прогонов моделирования с различным приложенным начальным напряжением. Например, для LA3 в первом численном расчете приложенное напряжение $\sigma_{xx}^1 = 2500$ ГПа и соответствующая деформация 0,0051; во втором расчете напряжение $\sigma_{xx}^2 = 2000$ ГПа и соответствующая деформация 0,004 и т. д. Полученные значения s_{11} для некоторых фаз хорошо деформирующихся в упругом режиме будут отличаться в пределах по-

грешности, а усреднение даст наиболее правильные значения, тогда как для фаз с малым упругим режимом полученные значения s_{11} будут значительно отличаться для нескольких численных экспериментов. Это хорошо видно из рисунка 4.2 б, в, где представлены кривые растяжения для фаз LA3 (б) и LA4 (в), полученные после трех численных экспериментов. Для фазы LA4 наблюдается значительное отклонение кривых полученных при разных приложенных напряжениях.

Для фазы LA1 уменьшение приложенного напряжения приводит к соответствующему уменьшению σ_{xx} для нескольких расчетов. Для фазы LA4 уменьшение приложенного напряжения приводит к очень разным значениям деформации и значениям коэффициентов податливости. Таким образом, для таких структур нельзя получить упругие постоянные в рамках настоящей работы. На этом основании сделан вывод: среди УАФ на основе графена фазы LA4, LA5, LA7 и LA8 не могут быть далее исследованы этим методом. При условии, что УАФ устойчива, изменение величины начального напряжения приведет к изменению величины итоговой деформации, однако, не повлияет на итоговую величину коэффициентов.

Следовательно, данный метод можно применить для дополнительной проверки устойчивости структуры. При этом фаза SA1, например, также названа малоустойчивой, поскольку, хотя расчет и дает некоторые значения констант, однако их величины вызывают сомнения, поскольку при расчете среднего значения констант, полученных в разных численных экспериментах, получена большая погрешность данных, как и для фазы LA4.

В работе [167] показано, что фаза также SA5 не является устойчивой, в следствие того, что сколь угодно малая деформация приводит к ее разрушению, хотя фаза выдержала минимизацию энергии. Следовательно, в качестве первого критерия рассматривается устойчивость после релаксации, а возможность выдержать относительно малые деформации и повторяемость результатов деформирования после нескольких численных расчетов относится ко второму критерию. В результате показано, что многие из теоретически предложенных фаз оказываются не устойчивыми в условиях реалистичной МД модели.

Фаза считается устойчивой, если она удовлетворяет всем трем критериям: устойчивость после релаксации, наличие или отсутствие упругой области и удовлетворение критериев термодинамической устойчивости. Первый критерий - устойчивость после релаксации: как было показано выше, две фазы не выдерживают релаксацию.

В таблицах 4.7 - 4.9 приведены результаты по устойчивости соответственно для каждого класса изученных УАФ (фуллераны, тубулены, УАФ на основе листов графена):

1. фаза;
2. сингония УАФ (кубическая, тетрагональная/тригональная/гексагональная, ромбическая);
3. релаксационная устойчивость (Критерий I);
4. деформационная устойчивость (наличие или отсутствие упругой области, т.е. применимость закона Гука) (Критерий II);
5. устойчивость, которая рассчитывается на основе коэффициентов жесткости по критериям термодинамической устойчивости Борна (Критерий III);

Таблица 4.7. Устойчивость УАФ на основе фуллереноподобных молекул.

УАФ	Сингония	Критерий I	Критерий II	Критерий III	Результат
СА1	кубическая	уст.	-	-	не уст.
СА2	гексагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА3	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА4	кубическая	уст.	не деф. упр	не уст.	не уст.
СА5	тетрагон.	не уст.	-	-	не уст.
СА6	кубическая	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
СА7	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА8	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА9	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СВ	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.

Таблица 4.8. Устойчивость УАФ на основе нанотрубок.

УАФ	Сингония	Критерий I	Критерий II	Критерий III	Результат
ТА1	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА3	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА4	гексагон.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст
ТА5	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА6	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА7	гексагон.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
ТА8	тригон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТВ	гексагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.

Таблица 4.9. Устойчивость УАФ на основе листов графена.

УАФ	Сингония	Критерий I	Критерий II	Критерий III	Результат
LA1	кубическая	уст.	есть обл. упр.	не уст.	не уст.
LA3	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
LA4	кубическая	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
LA5	ромбич.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
LA6	ромбич.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
LA7	ромбич.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
LA8	тетрагон.	уст.	не деф. упр.	не уст	не уст.

В таблицах, "есть обл. упр." - обозначает наличие достаточной области упругости для фаз, которые выдержали релаксацию; "не деф. упр." - обозначает фазы, которые имеют малую область упругости, что не позволяет проводить расчет констант упругости; "не уст." - неустойчивые фазы и "уст." - устойчивые фазы, которые далее могут быть исследованы на различные механические и физические свойства.

В результате к устойчивым УАФ относятся: фуллераны CA2, CA3, CA7, CA8, CA9, CB; тубуляны TA1, TA3, TA5, TA6, TA8, TB; УАФ на основе листов графена LA3, LA6.

4.1.3. Критерии термодинамической устойчивости

Понимание условий устойчивости и его критериев происходит из работ М. Борна и его коллег, предложенных еще в 1940-х г., и позже уточненных в их книге 1954 года [171], где были выведены простейшие условия для кубических кристаллов, которые стали известны как "критерии устойчивости Борна". Позже были выведены критерии устойчивости и для остальных кристаллов с более низкой симметрией (тетрагональной, гексагональной, ромбической, ромбоэдрической) [11].

Исторически первой классификацией кристаллов было деление на сингонии, в зависимости от кристаллографической системы координат. За координатные оси принимались оси симметрии кристалла, а при их отсутствии — ребра. В свете современного знания о структуре кристаллов таким направлениям соответствуют трансляции кристаллической решётки, и за систему координат принимаются трансляции ячейки Браве в стандартной постановке. В зависимости от соотношения между длинами этих трансляций и углов между ними (α, β, γ) выделяют шесть различных сингоний [172].

Термодинамическая устойчивость кристалла анализируется на основе модулей жесткости c_{ij} .

Кубическая сингония

Наиболее простой в расчете является кубическая сингония. Для анализа термодинамической устойчивости введем матрицу с тремя независимыми константами c_{11} , c_{12} и c_{44} имеющую вид:

$$\|c\| = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Здесь точки в матрице используются для обозначения нулевых компонент, ограниченных симметричным характером матрицы. Отсюда получим три критерия

устойчивости Борна для кубической системы:

$$c_{11} - c_{12} > 0, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0,$$

$$c_{44} > 0.$$

Эти условия необходимы и достаточны для устойчивости кубической системы в случае положительности упругой энергии.

Тетрагональная, гексагональная и тригональная сингонии

Кристаллы с тетрагональной сингонией имеют шесть независимых коэффициентов жесткости. Матрица для них имеет вид:

$$||c|| = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & c_{11} & c_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & c_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Для решетки с тригональной сингонией были использованы те же константы жесткости, что и для тетрагональной сингонии. Такая замена допустима при условии, если коэффициент податливости s_{14} близок к нулю.

Если в тетрагональной системе имеется шесть независимых констант, то в гексагональной их пять с учетом дополнительного соотношения:

$$c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2.$$

Из вышеприведенной матрицы с учетом соотношения c_{66} получаются следующие критерии устойчивости:

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad 2c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12}),$$

$$c_{44} > 0, \quad c_{66} > 0.$$

где c_{66} мы рассчитываем для тетрагональной решетки и не учитываем для гексагональной решетки.

Ромбическая сингония

Матрица для ромбического кристалла имеет следующий вид с девятью независимыми упругими константами:

$$||c|| = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & c_{22} & c_{23} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & c_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{55} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Для ромбической сингонии необходимо выполнение следующих критериев устойчивости Борна:

$$\begin{aligned} c_{11} > 0, \quad c_{11}c_{22} > c_{12}^2, \\ c_{11}c_{22}c_{33} + 2c_{12}c_{13}c_{23} - c_{11}c_{23}^2 - c_{22}c_{13}^2 - c_{33}c_{12}^2 > 0, \\ c_{44} > 0, \quad c_{55} > 0, \quad c_{66} > 0. \end{aligned}$$

4.2. Константы упругости УАФ

На основании значений модулей податливости для УАФ была проанализирована изменчивость упругих "технических коэффициентов" (модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига). Модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига для анизотропных материалов меняются с изменением ориентации лабораторной системы координат относительно кристаллографических осей. В случае линейной упругости модуль Юнга $E(\mathbf{n})$ и коэффициент Пуассона $\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ зависят от тензорных модулей податливости s_{ijkl} , единичного вектора \mathbf{n} , направленного вдоль оси растяжения, и единичного вектора \mathbf{m} , перпендикулярного направлению растяжения [12]:

$$E^{-1}(\mathbf{n}) = s_{ijkl}n_i n_j n_k n_l, \quad (4.4)$$

$$\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = -\frac{s_{ijkl}m_i m_j n_k n_l}{s_{\alpha\beta\lambda\mu}n_\alpha n_\beta n_\lambda n_\mu}. \quad (4.5)$$

Модуль сдвига $G(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ определяется вектором \mathbf{n} , который является единичным вектором, нормальным к плоскости скольжения, и единичным вектором \mathbf{m} , показывающим направление скольжения [12]

$$G^{-1}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = 4s_{ijkl}n_i m_j n_k m_l. \quad (4.6)$$

Далее изменчивость модуля Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига будет определяться углами Эйлера φ , θ и ψ вместо единичных векторов. Единичные векторы \mathbf{n} и \mathbf{m} связаны с углами Эйлера следующим образом

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \sin \varphi \sin \theta \\ -\cos \varphi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

$$\mathbf{m} = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \cos \theta \cos \psi - \cos \varphi \sin \psi \\ \cos \varphi \cos \theta \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi \\ \sin \theta \cos \psi \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

4.2.1. Кубическая сингония

К кубической сингонии относятся фазы СА3, СА7, СА8, СА9, СВ.

Упругость кубических кристаллов характеризуется тремя независимыми матричными модулями податливости: s_{11} , s_{12} , s_{44} . Тогда модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига можно записать в виде [140, 164]:

$$\frac{1}{s_{11}E} = 1 - \frac{\delta}{2}M(\varphi, \theta), \quad (4.9)$$

$$\frac{\nu}{s_{11}E} = -\frac{\delta}{2}[N(\varphi, \theta, \psi) - \Pi], \quad (4.10)$$

$$\frac{\nu}{s_{44}G} = 1 + (A - 1)N(\varphi, \theta, \psi), \quad (4.11)$$

$$\Pi \equiv -\frac{2s_{12}}{\delta}, \quad (4.12)$$

$$\delta \equiv \frac{\Delta}{s_{11}}, \quad (4.13)$$

где

$$A \equiv 2\frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}} = 2\frac{c_{44}}{c_{11} - c_{12}},$$

$$0 \leq M \equiv \sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi \leq \frac{4}{3},$$

$$0 \leq N \equiv 3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \psi + (\cos \theta \cos 2\varphi \cos \psi - \sin \psi)^2 \sin^2 \theta \leq 1.$$

Комбинация коэффициентов податливости $\Delta \equiv s_{11} - s_{12} - 0,5s_{44}$ известна как параметр анизотропии для кубических кристаллов, а A — как коэффициент упругой анизотропии Зенера, Π и δ - безразмерные величины, которые рассчитываются из соотношений (4.12) и (4.13)

Анализ изменчивости модуля Юнга (4.9) позволяет определить три экстремальных значения [163], соответствующих растяжению в направлениях [100], [110] и [111]:

$$E_{[100]} = \frac{1}{s_{11}}, \quad (4.14)$$

$$E_{[110]} = \frac{1}{s_{11} - \Delta/2}, \quad (4.15)$$

$$E_{[111]} = \frac{1}{s_{11} - 2\Delta/3}. \quad (4.16)$$

Экстремальные значения модуля Юнга зависят от знака и величины параметра анизотропии Δ . Для кубических кристаллов с положительной анизотропией ($\Delta > 0$) из соотношений (4.14)–(4.16) имеем $E_{[111]} > E_{[110]} > E_{[100]}$. Для кубических кристаллов с отрицательной анизотропией ($\Delta < 0$) из этих соотношений следуют противоположные неравенства: $E_{[100]} > E_{[110]} > E_{[111]}$. На основе величин упругих

констант равновесных УАФ с кубической анизотропией которые, представлены в таблице 4.10, определены экстремальные значения модуля Юнга и тип анизотропии (таблица 4.11).

Таблица 4.10. Коэффициенты податливости s_{ij} и жесткости c_{ij} для устойчивых УАФ с кубической сингонией.

Фаза	s_{11} , ТПа ⁻¹	s_{44} , ТПа ⁻¹	s_{12} , ТПа ⁻¹	c_{11} , ГПа	c_{44} , ГПа	c_{12} , ГПа
СА3	1,87	2,496	-0,44	625	401	192
СА7	8,12	3,64	-3,82	750	275	667
СА8	1,67	5,91	-0,299	650	169	142
СА9	3,73	7,31	-0,90	316	137	101
СВ	5,53	10	-2,0	306	99,9	174

Таблица 4.11. Экстремальные значения модуля Юнга и тип анизотропии.

Фаза	Тип анизотропии	E_{min} , ГПа	E_{max} , ГПа
СА3	полож.	535	860
СА7	полож.	123	644
СА8	отриц.	599	430
СА9	полож.	268	325
СВ	полож.	181	260

Из пяти рассмотренных в работе фуллеранов лишь одна имеет отрицательную анизотропию, следовательно у данной фазы (СА8) максимальный модуль Юнга будет наблюдаться в направлении [100], а минимальный - в направлении [111]. Среди фуллеранов фаза СА3, имеющая положительную анизотропию, демонстрирует наибольший модуль Юнга.

Значения коэффициентов Пуассона для некоторых частных ориентаций можно определить по формулам:

$$\nu_{[100],[001]} = -\frac{s_{12}}{s_{11}}, \quad (4.17)$$

$$\nu_{[001],[110]} = -\frac{s_{12}}{s_{11} - 0,5\Delta}, \quad (4.18)$$

$$\nu_{[1\bar{1}0],[110]} = -\frac{2s_{12} + \Delta}{2s_{11} - \Delta}, \quad (4.19)$$

$$\nu_{(111),[111]} = -\frac{3s_{12} + \Delta}{3s_{11} - 2\Delta}. \quad (4.20)$$

$$\langle \nu \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \nu(\varphi, \theta, \psi) \sin\theta d\varphi d\theta d\psi. \quad (4.21)$$

Последние три числа в квадратных скобках указывают направления растяжения, а первые три числа в скобках — направление поперечной деформации. Коэффициенты Пуассона также можно выразить через безразмерные параметры Π и δ :

$$\nu_{[100],[001]} = \frac{\Pi\delta}{2}, \quad (4.22)$$

$$\nu_{[001],[110]} = \frac{\Pi\delta}{2 - \delta}, \quad (4.23)$$

$$\nu_{[1\bar{1}0],[110]} = \frac{\delta(\Pi - 1)}{2 - \delta}, \quad (4.24)$$

$$\nu_{(111),[111]} = \frac{\delta(1,5\Pi - 1)}{3 - 2\delta}, \quad (4.25)$$

Численно-аналитический анализ этих формул с использованием термодинамических ограничений $\Pi\delta > 2\delta - 2$, $1 > \Pi\delta > -2$, $\delta < 1,5$ [140] показывает, что при $\Pi > 0$, $0 < \delta < 1,5$

$$\nu_{[001],[110]} > \nu_{[100],[001]} > \nu_{(111),[111]} > \nu_{[1\bar{1}0],[110]},$$

при $\Pi > 0$, $\delta < 0$

$$\nu_{[1\bar{1}0],[110]} > \nu_{(111),[111]} > \nu_{[001],[110]} > \nu_{[100],[001]},$$

при $\Pi < 0, \delta < 0$

$$\nu_{[1\bar{1}0],[110]} > \nu_{(111),[111]} > \nu_{[100],[001]} > \nu_{[001],[110]},$$

при $\Pi < 0, 0 < \delta < 1,5$

$$\nu_{[100],[001]} > \nu_{[001],[110]} > \nu_{(111),[111]} > \nu_{[1\bar{1}0],[110]}.$$

В таблице 4.12 приведены значения безразмерных параметров Π и δ , некоторые частные ориентации коэффициента Пуассона.

Таблица 4.12. Значения коэффициентов Пуассона при частных ориентациях $\nu_{[100],[001]}$, $\nu_{[001],[110]}$, $\nu_{[1\bar{1}0],[110]}$, $\nu_{(111),[111]}$, а также значения безразмерных параметров Π и δ .

Фаза	Π	δ	$\nu_{[100],[001]}$	$\nu_{[001],[110]}$	$\nu_{[1\bar{1}0],[110]}$	$\nu_{(111),[111]}$
CA3	0,83	0,57	0,24	0,33	-0,07	0,07
CA7	0,739	1,25	0,47	1,14	-0,41	0,33
CA8	-0,606	-0,59	0,18	0,14	0,37	0,27
CA9	1,840	0,26	0,24	0,28	0,13	0,19
CB	1,584	0,46	0,36	0,47	0,17	0,30

Как видно из таблицы, среди фуллеранов обнаружено два частичных ауксетика - это фазы CA3 и CA7. Обе имеют отрицательный коэффициент Пуассона для ориентации $[1\bar{1}0], [110]$ Полных ауксетиков среди исследуемых алмазоподобных фаз не обнаружено. Наименьший коэффициент Пуассона выявляется у равновесной фазы CA7 $\nu_{[1\bar{1}0],[110]} = -0,4$, при этом наибольший коэффициент Пуассона наблюдается вдоль $[001], [110]$ и равен 1,14. Средний коэффициент Пуассона для всех представленных фаз оказывается положительный, лежит в пределах от 0,15 до 0,42.

Как видно из таблицы 4.12, значения коэффициентов Пуассона при частных ориентациях для равновесных алмазоподобных фаз удовлетворяют термодинамическим ограничениям, представленным выше.

Модуль сдвига определяется из известных соотношений [164]: $G_1 = s_{44}^{-1}$, $G_2 = (2(s_{11} - s_{12}))^{-1}$.

Таблица 4.13. Максимальные и минимальные значения модуля сдвига и коэффициента анизотропии Зенера A .

Фаза	A	G_1 , ГПа	G_2 , ГПа
CA3	1,85	400	216
CA7	6,56	275	41,9
CA8	0,67	169	254
CA9	1,27	137	108
CB	1,50	100	66

В таблице 4.13 представлены значения коэффициента анизотропии Зенера A и экстремальные значения для модуля сдвига. Как видно из таблицы, фуллеран CA3 имеет максимальное значение $G_1=400$ ГПа, а фуллерана CA7 имеет наименьшее значение модуля сдвига $G_2=41,9$ ГПа.

4.2.2. Тетрагональная, гексагональная и тригональная сингония

К тетрагональной сингонии относятся фазы TA1, TA3, TA5, TA6, LA3, к гексагональной TB и CA2, к тригональной - TA8. В таблице 4.14 приведены значения коэффициента податливости и жесткости для фаз, рассматриваемых в этом подразделе.

Для структур с гексагональной анизотропией модуля Юнга коэффициент Пуассона и модуль сдвига определяются как [174, 175]:

$$\frac{1}{s_{11}E} = 1 + (\Pi_1 - \Pi_{01} \sin^2 \theta) \cos^2 \theta, \quad (4.26)$$

$$-\frac{\nu}{s_{13}E} = 1 + (\Pi_2 \cos^2 \psi + \Pi_{02} \cos^2 \theta \cos^2 \psi) \sin^2 \theta, \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{s_{44}G} = 1 + (\Pi_3 \cos^2 \psi + 4\Pi_{03} \cos^2 \theta \cos^2 \psi) \sin^2 \theta, \quad (4.28)$$

Таблица 4.14. Коэффициенты податливости s_{ij} и жесткости c_{ij} для устойчивых УАФ с тетрагональной, гексагональной и тригональной сингонией.

Фаза	s_{11} , ТПа ⁻¹	s_{12} , ТПа ⁻¹	s_{13} , ТПа ⁻¹	s_{33} , ТПа ⁻¹	s_{44} , ТПа ⁻¹	s_{66} , ТПа ⁻¹	s_{14} , ТПа ⁻¹
CA2	2,51	0,09	-0,36	1,92	18,4	-	-
TA1	2,15	-0,88	-0,52	2,3	7,90	5,5 1	-
TA3	1,9	-0,71	-0,52	2,58	7,76	4,96	-
TA5	1,55	-0,49	-0,30	1,14	5,60	2,16	-
TA6	1,47	-0,01	-0,126	0,82	4,73	2,77	-
TA8	1,98	-0,94	-0,06	0,96	3,88	-	-0,005
TB	1,656	-0,159	-0,29	0,999	10,174	-	-
LA3	2,03	-2,03	-0,04	8,15	11,47	3,44	-
Фаза	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{13} , ГПа	c_{33} , ГПа	c_{44} , ГПа	c_{66} , ГПа	c_{14} , ГПа
CA2	413	-1,63	87,3	555	161	-	-
TA1	652	318	196	461	130	182	-
TA3	706	294	165	463	129	201	-
TA5	820	350	226	989	179	463	-
TA6	1854	55	-8,59	1214	442	221	-
TA8	657	315	67	1051	257	-	0,5
TB	600	-30,5	155	1067	3614	-	-
LA3	626	79	40	1232	87	290	-

$$\Pi_{01} \equiv \frac{\delta}{s_{11}}, \quad \Pi_{02} \equiv \frac{\delta}{s_{13}}, \quad \Pi_{03} \equiv \frac{\delta}{s_{44}}, \quad (4.29)$$

$$\Pi_1 \equiv \frac{s_{33} - s_{11}}{s_{11}}, \quad \Pi_2 \equiv \frac{s_{12} - s_{13}}{s_{13}}, \quad (4.30)$$

$$\Pi_3 \equiv \frac{2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}}{s_{44}}, \quad (4.31)$$

$$\delta \equiv s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}. \quad (4.32)$$

Модуль Юнга зависит только от одного угла Эйлера θ , а модуль сдвига и коэффициент Пуассона — от двух углов θ и ψ .

В случае фаз, которые имеют тетрагональную анизотропию, модуль Юнга E , коэффициент Пуассона ν и модуль сдвига G могут быть записаны в виде:

$$E^{-1}(\mathbf{n}) = s_{11}(n_1^4 + n_2^4) + s_{33}n_3^4 + (2s_{13} + s_{44})(1 - n_3^2)n_3^2 + (2s_{12} + s_{66})n_1^2n_2^2, \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})}{E(\mathbf{n})} = & m_1^2(s_{11}n_1^2 + s_{12}n_2^2 + s_{13}n_3^2) + m_2^2(s_{12}n_1^2 + s_{12}n_2^2 + s_{13}n_3^2) + \\ & + m_3^2(s_{13}n_1^2 + s_{13}n_2^2 + s_{33}n_3^2) - s_{44}m_3^2n_3^2 + s_{66}m_2m_3n_2n_3, \quad (4.34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = & 4s_{11}(n_1^2m_1^2 + n_2^2m_2^2) + 4s_{33}n_2^3m_2^3 + 8s_{12}m_1m_2n_1n_2 - 8s_{13}m_3^2n_3^2 + \\ & + s_{44}[(n_2m_3 + n_3m_2)^2 + (n_1m_3 + n_3m_1)^2] + s_{66}(n_1m_2 + n_2m_1)^2. \quad (4.35) \end{aligned}$$

Гексагональная фаза СА2. На рисунке 4.3 представлен график изменчивости коэффициента Пуассона для фазы СА2 как функция угла θ . Как видно из графика, наибольшие значения коэффициента Пуассона $\nu_{max}=0,67$ наблюдаются при $\theta=\pi/4$ и $\theta=3\pi/4$, в то время как наименьшее значение коэффициента Пуассона

составляет $-0,04$ и наблюдается при $\theta=\pi/2$. Это свидетельствует о том, что фаза СА2 является частичным ауксетиком. Среднее значение коэффициента Пуассона для данной фазы равно $0,25$. На вставке рисунка 4.3 показана зона ауксетичности, которая находится внутри области, закрашенной цветом. Как видно, фаза СА2 является частичным ауксетиком в достаточно небольшом диапазоне углов Эйлера θ и ψ .

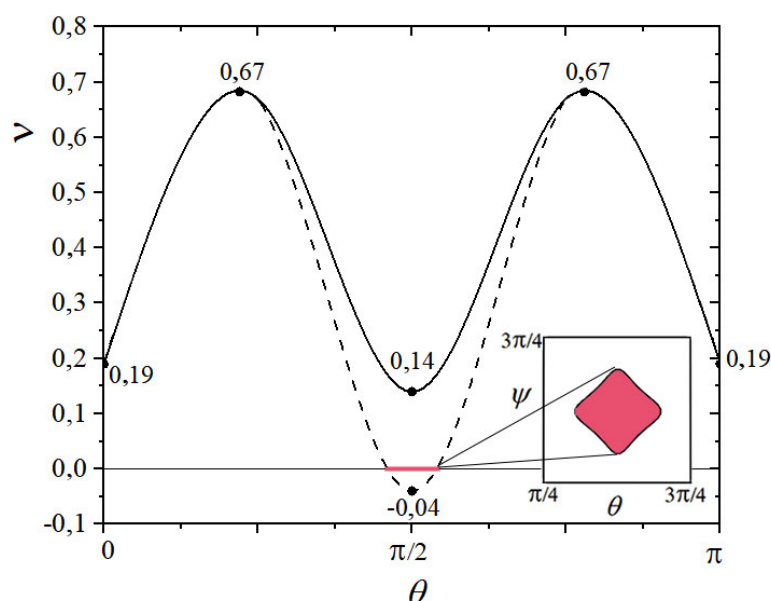


Рис. 4.3. Изменчивость коэффициента Пуассона для фазы СА2. На вставке: кривая ауксетичности в пространстве двух углов Эйлера. Красным цветом указана область, где коэффициент Пуассона ниже нуля ($\nu_{min} = -0,04$).

Ориентационная зависимость модуля Юнга для алмазоподобной фазы СА2 показана на рисунке 4.4 а. Максимальное значение 521 ГПа достигается при растяжении в направлении $[001]$. Минимальное значение модуля Юнга $E_{min}=181$ ГПа. Как видно из рисунка, модуль Юнга ориентационно зависимый и в направлении $[001]$ значительно превышает значения в других направлениях.

Изменчивость модуля сдвига для фазы СА2 изображена на рисунке 4.4 б. Как видно из рисунка, наибольшее значение 206 ГПа наблюдается при $\theta=\pi/2$, а наименьшие значения - при $\theta=0$ и $\theta=\pi$.

Гексагональная фаза ТВ. На рисунке 4.5 приведена ориентационная зависимость модуля Юнга фазы ТВ для плоскости $(01\bar{1}0)$. Максимальное значение

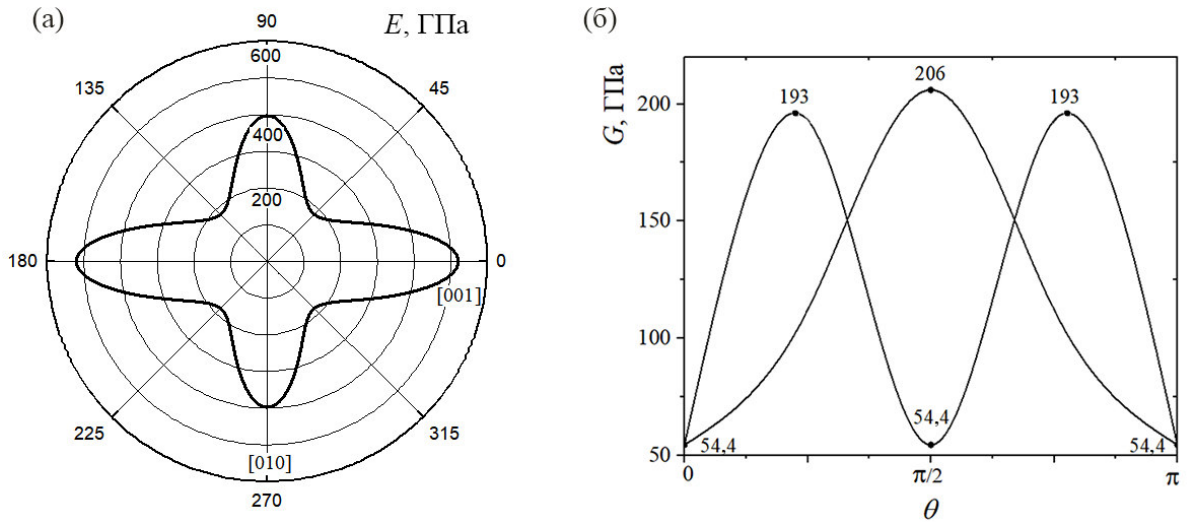


Рис. 4.4. (а) Ориентационная зависимость модуля Юнга фазы СА2. (б) Изменчивость модуля сдвига. Точками отмечены экстремальные значения модуля сдвига.

модуля Юнга равно 1730 ГПа (таблица 4.15) и наблюдается в направлении растяжения под углом 38° к $[0001]$. На рисунке 4.5 в направлении вдоль которого наблюдается максимальный модуль Юнга обозначен как \mathbf{n}_{max} . Высокий модуль Юнга (983 ГПа) наблюдается также при растяжении вдоль направления $[0001]$ (рисунок 4.5 в). Наименьшее значение модуля Юнга (573 ГПа) соответствует кристаллографическому направлению $[2\bar{1}10]$. Анализ изменчивости модуля сдвига фазы ТВ для плоскости скольжения $(01\bar{1}0)$ показывает, что модуль сдвига в направлении скольжения $[0001]$ превосходит модуль сдвига в направлении скольжения $[2\bar{1}10]$ в 11,5 раз ($G_{[0001]}=3623$ ГПа, $G_{[2\bar{1}10]}=315$ ГПа). Из рисунка 4.5 видно, что модуль Юнга и модуль сдвига вдоль $[0001]$ имеют более высокие значения по сравнению с направлением $[2\bar{1}10]$.

На рисунке 4.6 а представлена поверхность модуля сдвига в зависимости от двух углов Эйлера. Из этого рисунка и формул (4.7) и (4.8) видно, что максимальное значения модуля сдвига будет также в плоскости скольжения (0001) . На рисунке 4.6 б изображена поверхность коэффициента Пуассона. Коэффициент Пуассона меняется в диапазоне от -0,80 до 0,29, т.е. фаза ТВ является частичным ауксетиком. У этого же тубулана выявляется наибольшая разница между экстремальными значениями $\nu_{max} - \nu_{min} = 1,09$ среди всех рассмотренных в

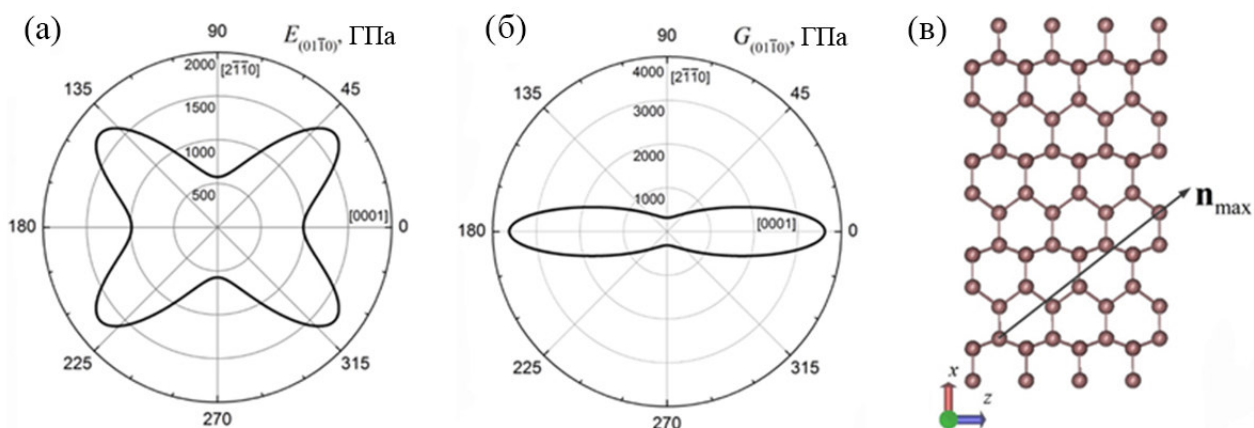


Рис. 4.5. Ориентационные зависимости модуля Юнга в плоскости $(01\bar{1}0)$ (а) и модуля сдвига для плоскости скольжения $(01\bar{1}0)$ (б), а также проекция плоскости тубулана ТВ на плоскости $(01\bar{1}0)$ или xz (в).

Таблица 4.15. Экстремальные значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона и значения для некоторых частных ориентаций для фазы ТВ.

Модуль Юнга				
E_{max} , ГПа; θ	E_{min} , ГПа	E_{max}/E_{min}	$E_{[2\bar{1}10]}$, ГПа	$E_{[0001]}$, ГПа
1730; 38°	983	1,76	573	983
Коэффициент Пуассона				
ν_{max}	ν_{min}	$\nu_{[2\bar{1}10],[0001]}$	$\nu_{[01\bar{1}0],[2\bar{1}10]}$	$\nu_{[0001],[2\bar{1}10]}$
0,29	-0,80	0,27	-0,09	0,16

данной работе тубуланов. На рисунке 4.6 в представлены линии ауксетичности ($\nu(\theta, \psi)=0$) для фазы ТВ. Область где $\nu(\theta, \psi)<0$ затенена. Таким образом можно определить углы Эйлера и направления, в которых будет наблюдаться отрицательный коэффициент Пуассона. Наименьший отрицательный коэффициент Пуассона выявляется при растяжении в направлении $\mathbf{n}=(\sqrt{2}/2, 0, \sqrt{2}/2)^T$ и поперечной деформации в направлении $\mathbf{m}=(-\sqrt{2}/2, 0, \sqrt{2}/2)^T$. Значение коэффициента Пуассона ($\nu_{[0001],[0001]} = 0,27$), близкое к максимальному значению будет, наблюдаться при растяжении $\mathbf{n}=(0,0,1)^T$ и поперечной деформации, лежащей в плоскости (0001) . В таблице 4.15 приведены значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона для

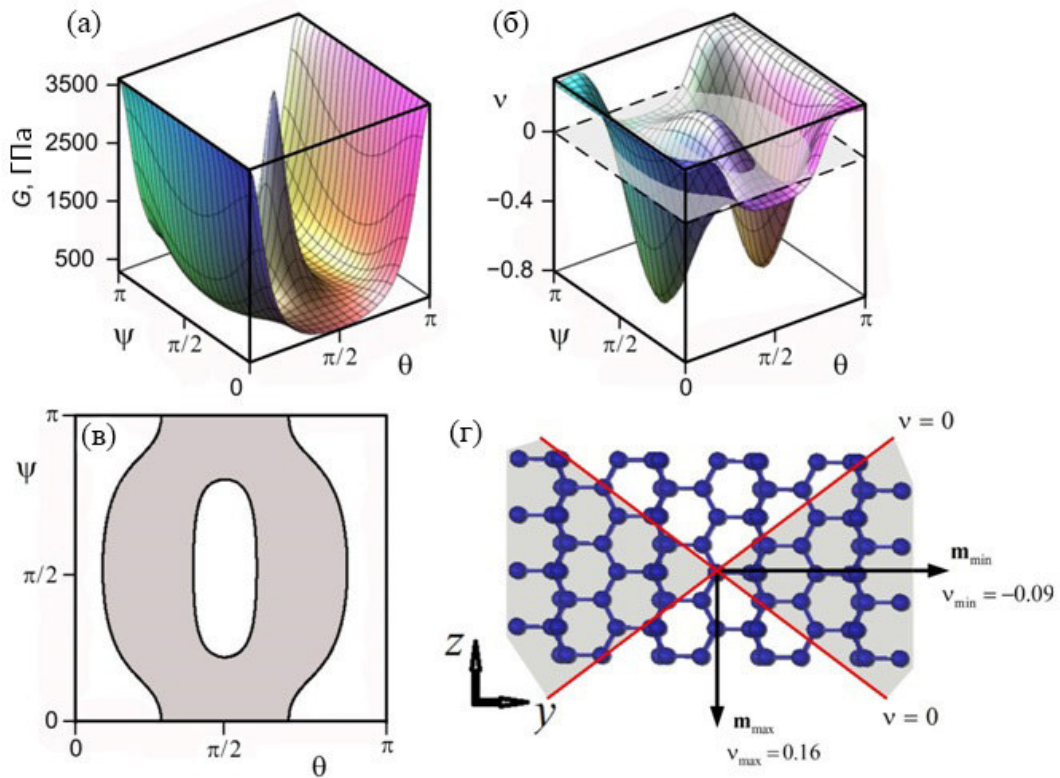


Рис. 4.6. Поверхности модуля сдвига (а) и коэффициента Пуассона (б) тубулана ТВ, а также зона ауксетичности для $\nu(\theta, \psi)=0$ (в). (г) Проекция тубулана ТВ на плоскость $(2\bar{1}\bar{1}0)$ при растяжении в направлении $[2\bar{1}\bar{1}0]$, области отрицательного коэффициента Пуассона затенены.

фазы ТВ для некоторых частных ориентаций.

Тетрагональные фазы TA1, TA3, TA5, TA6, LA3. Для исследования изменчивости модуля Юнга и модуля сдвига тубуланов были выбраны плоскости (100) и (001). Поведение упругих характеристик, лежащих в плоскостях (010) и (100) является сходным. На рисунке 4.7 представлены ориентационные зависимости модуля Юнга для фаз TA1, TA3, TA5 и TA6 в плоскостях (100) и (001). Значения модулей Юнга в частных направлениях и экстремальные значения представлены в таблице 4.16 для фаз с тетрагональной анизотропией. Как видно из рисунка 4.7 и таблицы 4.16 фаза TA1 обладает наименьшими значениями модуля Юнга по сравнению с TA3, TA5 и TA6. Максимальное значение модуля Юнга для TA1 выявляется при растяжении в плоскости (001) под углом 45° . В этом же направлении проявляется максимальное значение модуля Юнга у TA3. Вдоль этого направления у фаз TA1 и TA3 лежат ковалентные связи. В случае фаз TA5 и TA6

максимальные значения модуля Юнга будут в направлениях $[100]$ и $[010]$, вдоль которого также располагаются ковалентные связи.

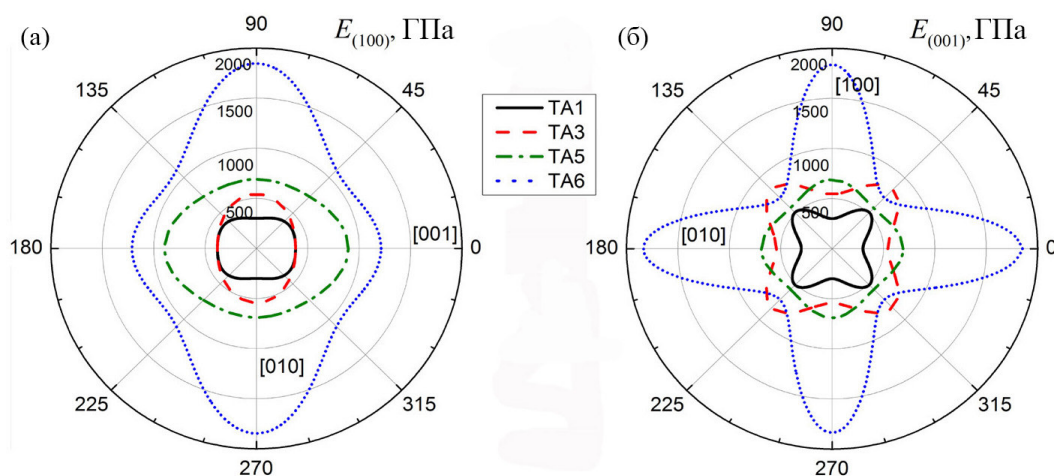


Рис. 4.7. Ориентационные зависимости модуля Юнга в плоскости (100) (а) и в плоскости (001) (б) для тубуланов ТА1, ТА3, ТА5, ТА6.

У фаз ТА6 и ТВ максимальные значения модуля Юнга превосходят 1 ТПа, что больше модуля Юнга графита при растяжении вдоль графеновых плоскостей. Для ТА6 модуль Юнга в плоскости (100) всегда больше 1 ТПа. Фаза ТА6 имеет наибольшую изменчивость модуля Юнга ($E_{max}/E_{min} = 2,58$) среди всех рассмотренных тубуланов с тетрагональной анизотропией. В случае фазы ТВ значения модуля Юнга больше 1 ТПа в окрестности направления, соответствующего растяжению под углом 38° , отсчитываемого от направления $[0001]$.

Таблица 4.16. Экстремальные значения модуля Юнга и значения для некоторых частных ориентаций.

Фаза	E_{max} , ГПа	E_{min} , ГПа	E_{max}/E_{min}	$E_{[100]}$, ГПа	$E_{[010]}$, ГПа	$E_{[001]}$, ГПа
ТА1	513	299	1,72	299	299	380
ТА3	834	380	2,19	542	542	380
ТА5	893	573	1,56	690	690	893
ТА6	1852	717	2,58	1852	1852	1214

Таблица 4.17. Экстремальные значения коэффициентов Пуассона (минимальные (ν_{min}), максимальные (ν_{max}) и средние ($\langle \nu \rangle$), значения коэффициента Пуассона в некоторых частных направлениях.

Фаза	ν_{min}	ν_{max}	$\langle \nu \rangle$	$\nu_{[010],[100]}$	$\nu_{[001],[100]}$	$\nu_{[100],[010]}$	$\nu_{[001],[010]}$	$\nu_{[100],[001]}$	$\nu_{[010],[001]}$
ТА1	0,03	0,58	0,25	0,58	0,13	0,58	0,13	0,16	0,16
ТА3	0,1	0,42	0,22	0,42	0,2	0,42	0,2	0,14	0,14
ТА5	0,15	0,57	0,31	0,48	0,16	0,48	0,16	0,21	0,21
ТА6	-0,01	0,62	0,17	0,03	-0,007	0,03	-0,007	-0,005	-0,005

Анализ изменчивости коэффициента Пуассона для фаз ТА1, ТА3, ТА5 и ТА6 показал, что ТА6 является частичным ауксетиком (таблица 4.17). Минимальное значение коэффициента Пуассона для ТА6 равно -0,01. У этой же фазы выявляется наибольшая разница $\nu_{max} - \nu_{min} = 0,63$ между экстремальными значениями. Три другие фазы (ТА1, ТА3, ТА5) имеют положительный коэффициент Пуассона при любых ориентациях. Минимальная разница между экстремальными значениями наблюдается у фазы ТА3 ($\nu_{max} - \nu_{min} = 0,32$). Максимальные значения коэффициента Пуассона для ТА1 и ТА5 превосходят значение 0,5, соответствующее верхней границе для изотропных материалов. На рисунке 4.8 а представлены ориентационные зависимости коэффициентов Пуассона фаз ТА1, ТА3, ТА5 при растяжении в направлении [100] и поперечной деформации, лежащей в плоскости (100). Аналогичное поведение коэффициента Пуассона будет наблюдаться при растяжении в направлении [010] и поперечной деформации в плоскости (010). При растяжении в направлении [001] коэффициент Пуассона остается постоянным (таблица 4.17). Как видно из рисунка 4.8 а коэффициент Пуассона $\nu_{[001],[100]}$ для фаз ТА1 и ТА3, соответствующий поперечной деформации в направлении [001], оказывается меньше чем коэффициент Пуассона $\nu_{[010],[100]}$ с поперечной деформацией в направлении типа [010]. На данном рисунке ориентационная зависимость коэффициента Пуассона для ТА6 не приведена, т.к. он слабо меняется вблизи нуля.

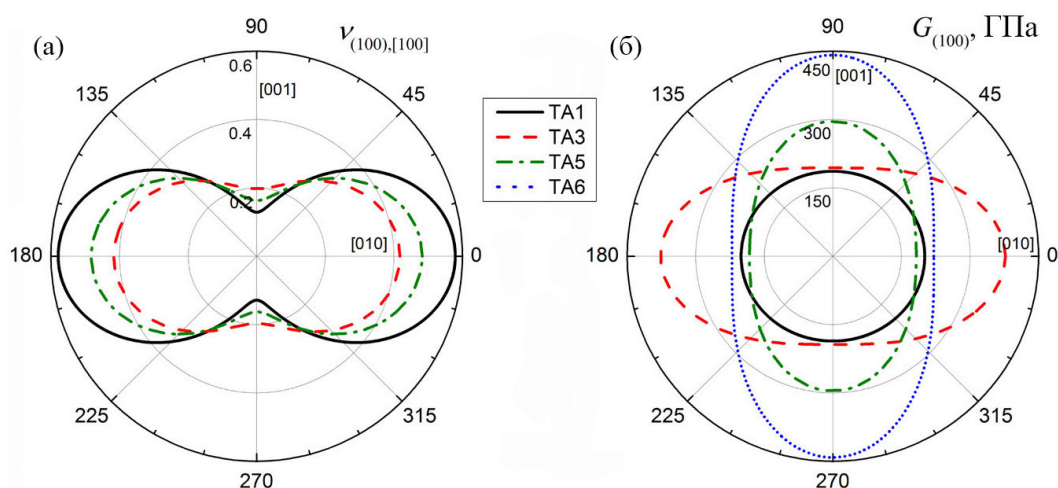


Рис. 4.8. Ориентационные зависимости коэффициента Пуассона для тубуланов TA1, TA3, TA5 и TA6 при растяжении в направлении [100] и поперечной деформации, лежащей в плоскости (100) (а) и ориентационные зависимости модуля сдвига для тубуланов TA1, TA3, TA5 и TA6 в плоскости скольжения (100) (б).

Анализ изменчивости модуля сдвига для фаз TA1, TA3, TA5 и TA6 проводился в плоскостях скольжения (100), (010) и (001). В плоскости скольжения модуль сдвига для фаз с тетрагональной анизотропией оказывается постоянным. В таблице 4.18 приведены значения модуля сдвига для TA1, TA3, TA5 и TA6 в различных направлениях. В плоскости скольжения (001) наименьшими модулями сдвига обладают фазы TA1 и TA3, наибольшим - TA6. Отличие между этими значениями более чем в два раза. На рисунке 4.8 б представлены ориентационные зависимости модуля сдвига для плоскости скольжения (100) (аналогичное поведение модуля сдвига будет наблюдаться для плоскости скольжения (010)). Из этой фигуры видно, что модуль сдвига фазы TA1 слабо изменяется (фаза создана на основе нанотрубок (2,2)). У фазы TA3, полученного из нанотрубок (2,0), отличие между максимальным и минимальным значением модуля сдвига в плоскости скольжения (100) составляет 1,94 раза. Также большое отличие будет наблюдаться у TA6 ($G_{max}/G_{min}=2$). В случае фазы TA3 максимальное значение выявляется вдоль направления типа «кресло», а минимальное значение – вдоль направления типа «зигзаг».

Таблица 4.18. Значения модулей сдвига в различных направлениях для тубуланов ТА1, ТА3, ТА5, ТА6.

Фаза	Плоскость (100)		Плоскость (010)		Плоскость (001)	
	$G_{[010]}$, ГПа	$G_{[001]}$, ГПа	$G_{[001]}$, ГПа	$G_{[100]}$, ГПа	$G_{[100]}$, ГПа	$G_{[010]}$, ГПа
ТА1	201	186	186	201	186	186
ТА3	377	194	194	377	194	194
ТА5	182	296	296	182	296	296
ТА6	221	442	442	221	442	442

Тригональная фаза ТА8. Фаза ТА8 обладает тригональной анизотропией. Для этой анизотропии модуль Юнга E , коэффициент Пуассона ν и модуль сдвига G могут быть записаны через модули податливости s_{ij} и компоненты единичных векторов \mathbf{n} и \mathbf{m} в виде:

$$E^{-1}(\mathbf{n}) = s_{11}(1 - n_3^2)^2 + s_{33}n_3^4 + (2s_{13} + s_{44})(1 - n_3^2)n_3^2 + 2s_{14}(3n_1^2 - n_2^2)n_2n_3, \quad (4.36)$$

$$-\frac{\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})}{E(\mathbf{n})} = s_{12}(m_1n_2 - m_2n_1)^2 + (s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44})m_3^2n_3^2 + s_{13}(m_3^2 + n_3^2) + s_{14}[m_2m_3(n_1^2 - n_2^2) + n_2n_3(m_1^2 - m_2^2) + 2m_1n_1(m_3n_2 + m_2n_3)], \quad (4.37)$$

$$G^{-1}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = s_{66}(m_1n_2 - m_2n_1)^2 + 4(s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44})m_3^2n_3^2 + s_{44}(m_3^2 + n_3^2) + 4s_{14}[(n_2m_3 + n_3m_2)(2n_1m_1 + n_2m_2) + n_1^2m_2m_3 + n_2n_3m_1^2]. \quad (4.38)$$

Для исследования изменчивости модуля Юнга и модуля сдвига фаз с такой анизотропией были выбраны плоскости (100), (010) и (001). Модули Юнга равны $E_{max}=1043$ ГПа, $E_{min}=504$ ГПа, $E_{max}/E_{min}=2,07$ ГПа, $E_{[100]}=504$ ГПа, $E_{[010]}=504$ ГПа, $E_{[001]}=1043$ ГПа. На рисунке 4.9 представлены ориентационные

зависимости модуля Юнга для двух плоскостей (100) и (001). Из-за того, что коэффициент податливости s_{14} оказывается существенно меньше других (таблица 4.14), то поведение модуля Юнга для плоскостей (100) и (010) похожи. Максимальное значение модуля Юнга равно 1043 ГПа и соответствует направлению [001] (рисунок 4.9). Минимальное значение модуля Юнга (504 ГПа) достигается в плоскости (001).

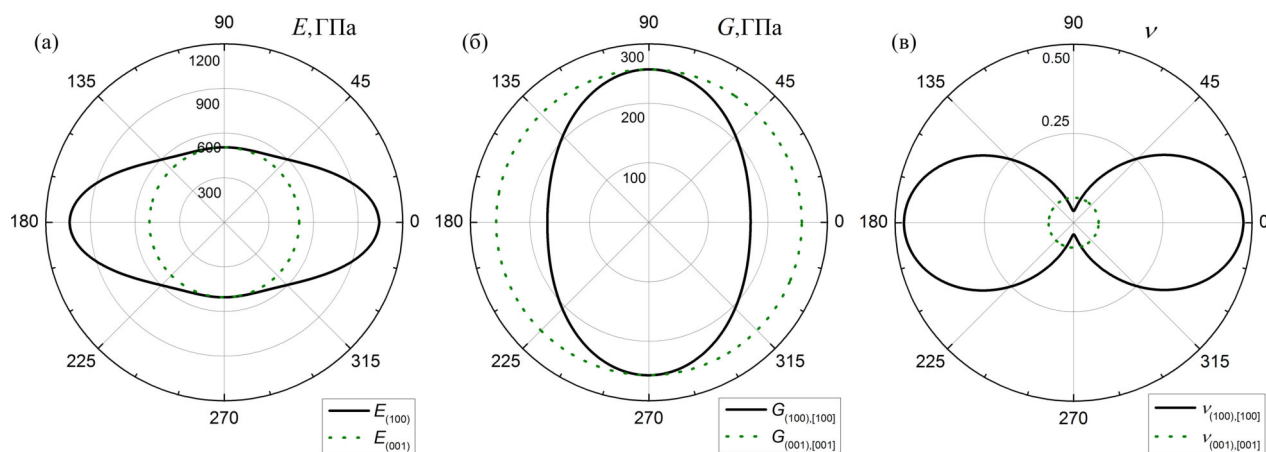


Рис. 4.9. Ориентационные зависимости модуля Юнга (а), модуля сдвига (б) и коэффициента Пуассона (в) для фазы ТА8.

При расчете модуля сдвига малая величина коэффициента податливости s_{14} приводит к тому, что ориентационные зависимости модуля сдвига в плоскостях скольжения (100) и (010) слабо отличаются. Наибольшая изменчивость модуля сдвига наблюдается в плоскости скольжения (100) (рисунок 4.9 б). Максимальное и минимальное значения равны 171 ГПа и 257 ГПа. В таблице 4.19 для фазы ТА8 для плоскостей скольжения (100), (010) и (001) даны значения модуля сдвига в некоторых частных направлениях.

Анализ коэффициента Пуассона для ТА8 показывает, что данный тубулан не является ауксетиком. Изменчивость коэффициента Пуассона при растяжении в направлениях [100], [010] и [001] показала, что в случае растяжения в направлении [100] коэффициент Пуассона может достигать как максимального (0,47) так и минимального (0,03) значение коэффициента Пуассона (рисунок 4.9). Стоит отметить, что ориентационные зависимости при растяжении в

Таблица 4.19. Значения модулей сдвига в различных направлениях для тубулана TA8.

Фаза	Плоскость (100)		Плоскость (010)		Плоскость (001)	
	$G_{[010]}$, ГПа	$G_{[001]}$, ГПа	$G_{[001]}$, ГПа	$G_{[100]}$, ГПа	$G_{[100]}$, ГПа	$G_{[010]}$, ГПа
TA8	174	257	257	171	257	257

направлениях [100] и [010] похожи, т.к. коэффициент податливости фазы TA8 существенно меньше коэффициентов податливости других фаз. Значения коэффициента Пуассона соответственно выбранным направлениям равны: $\nu_{max}=0,03$, $\nu_{min}=0,48$, $\langle\nu\rangle=0,23$, $\nu_{[010],[100]}=0,47$, $\nu_{[001],[100]}=0,03$, $\nu_{[100],[010]}=0,47$, $\nu_{[001],[010]}=0,03$, $\nu_{[100],[001]}=0,07$, $\nu_{[010],[001]}=0,07$.

4.2.3. Ромбическая сингония

В предыдущих подразделах были описаны углеродные алмазоподобные фазы на основе фуллереноподобных молекул и нанотрубок по сингониям. Среди УАФ на основе листов графена обнаружены только две устойчивые фазы LA3 и LA6. Фаза LA3 имеет тетрагональную сингонию (константы упругости показаны в таблице 4.14), а фаза LA6 имеет ромбическую сингонию. Поскольку обе фазы рассматриваются в аналогичных плоскостях, представляется рациональным описать их в данном подразделе и сравнить полученные кривые.

На основании моделирования имеем 9 коэффициентов податливости $s_{11}=2,45 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{12}=-1,4 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{13}=-0,35 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{22}=2,23 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{23}=-0,13 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{33}=1,21 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{44}=2,15 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{55}=2,36 \text{ ТПа}^{-1}$, $s_{66}=2,52 \text{ ТПа}^{-1}$. И соответствующие коэффициенты жесткости $c_{11}=720 \text{ ГПа}$, $c_{12}=473 \text{ ГПа}$, $c_{13}=271 \text{ ГПа}$, $c_{22}=761 \text{ ГПа}$, $c_{23}=229 \text{ ГПа}$, $c_{33}=933 \text{ ГПа}$, $c_{44}=454 \text{ ГПа}$, $c_{55}=423 \text{ ГПа}$, $c_{66}=395 \text{ ГПа}$.

Для фаз LA3 и LA6 рассмотрим плоскости (100), (010), (001). На основании выражений (4.6)-(4.8) модуль Юнга E как функция угла ориентации (угол между

направлением растяжения и кристаллографической осью) можно записать как:

$$E_{(100)}^{-1}(\theta) = s_{22}\sin^4\theta + s_{33}\cos^4\theta + (2s_{23} + s_{44})\sin^2\theta\cos^2\theta \quad (4.39)$$

$$E_{(010)}^{-1}(\theta) = s_{11}\sin^4\theta + s_{33}\cos^4\theta + (2s_{13} + s_{55})\sin^2\theta\cos^2\theta \quad (4.40)$$

$$E_{(010)}^{-1}(\varphi) = s_{11}\sin^4\varphi + s_{22}\cos^4\varphi + (2s_{12} + s_{66})\sin^2\varphi\cos^2\varphi \quad (4.41)$$

где угол θ считается в плоскостях (100)(при $\varphi=0$), (010)(при $\varphi = \pi/2$) в направлении [001] и угла φ в плоскости (100)(при $\theta = \pi/2$) в направлении $[0\bar{1}0]$. Модуль сдвига в этих плоскостях записываются как:

$$G_{(100)}^{-1} = s_{55}\sin^2\psi + s_{66}\cos^2\psi \quad (4.42)$$

$$G_{(010)}^{-1} = s_{44}\sin^2\psi + s_{66}\cos^2\psi \quad (4.43)$$

$$G_{(001)}^{-1} = s_{44}\sin^2\psi + s_{55}\cos^2\psi \quad (4.44)$$

где угол ψ рассчитывается из плоскостей (100) и (001) в направлении [010], и (010) в направлении $[\bar{1}00]$. Выражения (4.39)-(4.44) для плоскостей (100),(010) (001) используются для тетрагонального кристалла при $s_{11} = s_{22}$, $s_{44} = s_{55}$, $s_{13} = s_{23}$.

Для фазы LA6 при растяжение в плоскости (100) максимальное значение модуля Юнга $E_{max}=838$ ГПа наблюдается при угле $21,2^\circ$. Для плоскости (010) максимальное значение модуля Юнга 861 ГПа при $\theta=22,9^\circ$. Для растяжения в плоскости (001) найдено существенное различие между максимальным и минимальным модулем Юнга $E_{max}/E_{min} = 2,55$, $E_{min} = 1039$ ГПа при $\varphi \sim 45^\circ$. Значение модуля Юнга относительно всех рассмотренных плоскостей фазы LA6 соответственно имеют значения: $E_{[100]}=407$ ГПа, $E_{[010]}=447$ ГПа, $E_{[001]}=826$ ГПа.

Объемный модуль рассчитывается как:

$$B = (c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2c_{12} + 2c_{13} + 2c_{23})/9$$

и он равен $B=475$ ГПа. Модуль B оказался выше, чем для других рассмотренных фаз. Только фаза СА7 имеет наибольшее значение объемного модуля равного 694 ГПа.

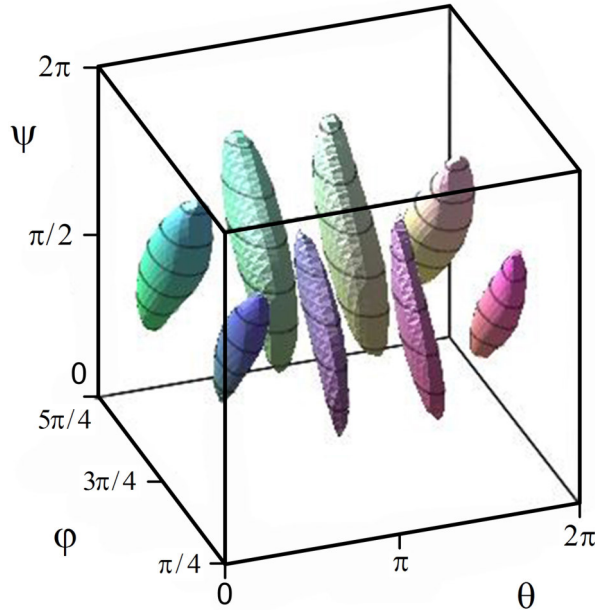


Рис. 4.10. Поверхность анизотичности ($\nu=0$) фазы LA6

На рисунке 4.10 показана поверхность анизотичности $\nu=0$ фазы LA6 в пространстве углов Эйлера. Также на основании расчетов коэффициента Пуассона были получены следующие значения: $\nu_{min} = -0,14$, $\nu_{max}=0,66$, $\nu_{[010],[100]}=0,57$, $\nu_{[001],[100]}=0,14$, $\nu_{[100],[010]}=0,63$, $\nu_{[001],[010]}=0,06$, $\nu_{[100],[001]}=0,29$ и $\nu_{[010],[001]}=0,11$.

Таблица 4.20. Экстремальные значения и значения для некоторых частных ориентаций модуля Юнга для углеродных фаз на основе графена LA3 и LA6.

Фаза	E_{max} , ГПа	E_{min} , ГПа	E_{max}/E_{min}	$E_{[100]}$, ГПа	$E_{[010]}$, ГПа	$E_{[001]}$, ГПа
LA3	1235	293	4,22	671	671	1235
LA6	1039	407	2,55	407	447	826

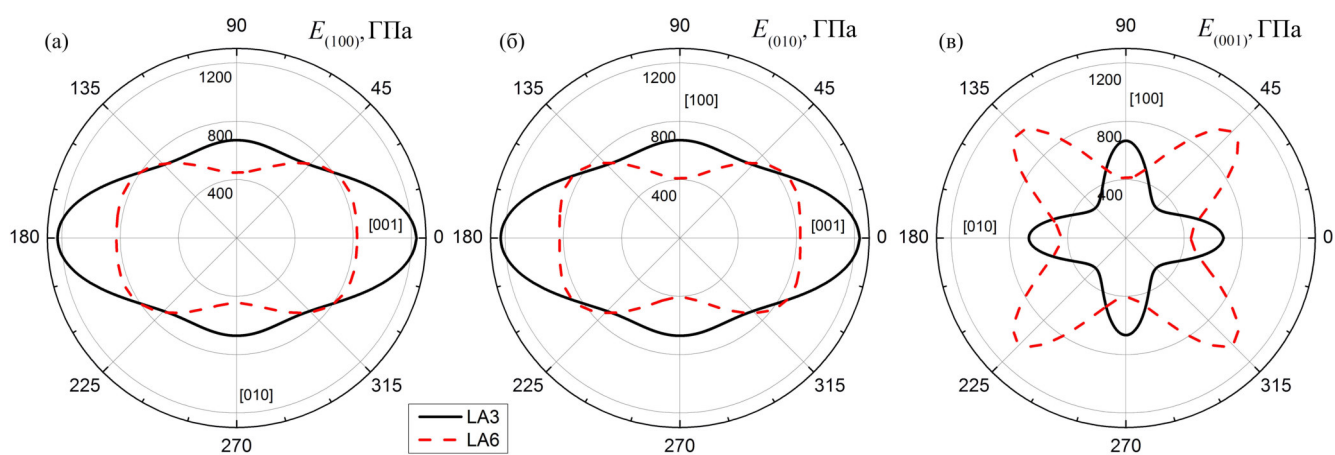


Рис. 4.11. Ориентационные зависимости модуля Юнга в плоскости (100) (а), в плоскости (010) (б) и в плоскости (001) (в) для углеродных фаз на основе графена LA3 и LA6.

На рисунке 4.11 приведены ориентационные зависимости модуля Юнга углеродных фаз LA3 и LA6 для плоскостей (100), (010) и (001). У алмазоподобной фазы LA3 ориентационные зависимости в плоскостях (100) и (010) имеют одинаковый вид (см. рисунок 4.11 а и б). Это связано с тем, что LA3 имеет тетрагональную анизотропию. Максимальное значение модуля Юнга в этих плоскостях равно 1235 ГПа и наблюдается в направлении растяжения [001] (см. таблицу 4.20). При растяжении в направлениях [100] и [010] модуль Юнга оказывается в два раза меньше, чем в направлении растяжения [001] ($E_{[100]} = E_{[010]} = 671$ ГПа). На рисунке 4.12 а, б для фазы LA3 указаны направления вдоль которых наблюдается максимальный (\mathbf{n}_{max}) и минимальный (\mathbf{n}_{min}) модуль Юнга. Как видно из рисунка 4.11 и таблицы 4.20 для углеродной фазы LA6 ориентационные зависимости в плоскостях (100) и (010) имеют похожий вид. Значения модулей Юнга при растяжении в направлении [100] и [010] слабо отличаются ($E_{[100]} = 407$ ГПа и $E_{[010]} = 447$ ГПа). Модуль Юнга $E_{[010]}$ оказывается больше из-за того, что в направлении [010] существует дополнительная связь между атомами углерода (рисунок 4.12). На рисунке 4.12 в приведены также направления максимального (\mathbf{n}_{max}) и минимального (\mathbf{n}_{min}) модуля Юнга. Максимум модуля Юнга для углеродной фазы LA6 обнаруживается при растяжении в плоскости (001) под углом близким к 45° к направлению [100]. В том же направлении выявляется минимальное значение модуля Юнга углеродной фазы

LA3. Для фазы LA6 минимальное значение модуля Юнга обнаруживается в направлении растяжения $[100]$. Отметим, что максимальные значения модуля Юнга у LA3 (1235 ГПа) и LA6 (1039 ГПа) оказываются больше 1 ТПа, что соответствует максимальному значению модуля Юнга для графита [13].

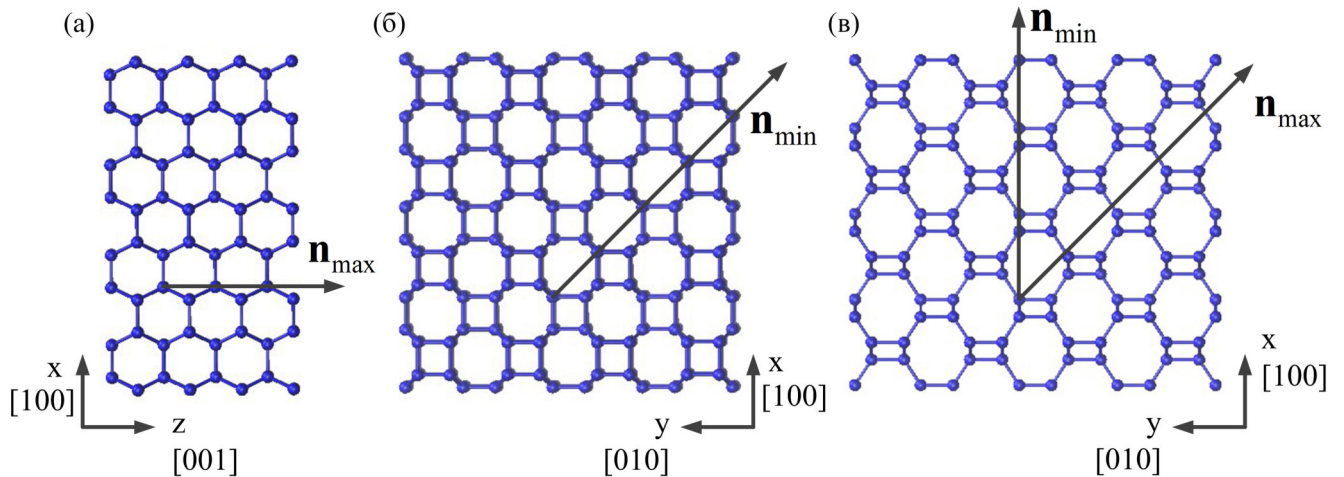


Рис. 4.12. Проекция фазы LA3 на плоскости (010) (а), (001) (б) и фазы LA6 на плоскость (001) (в)

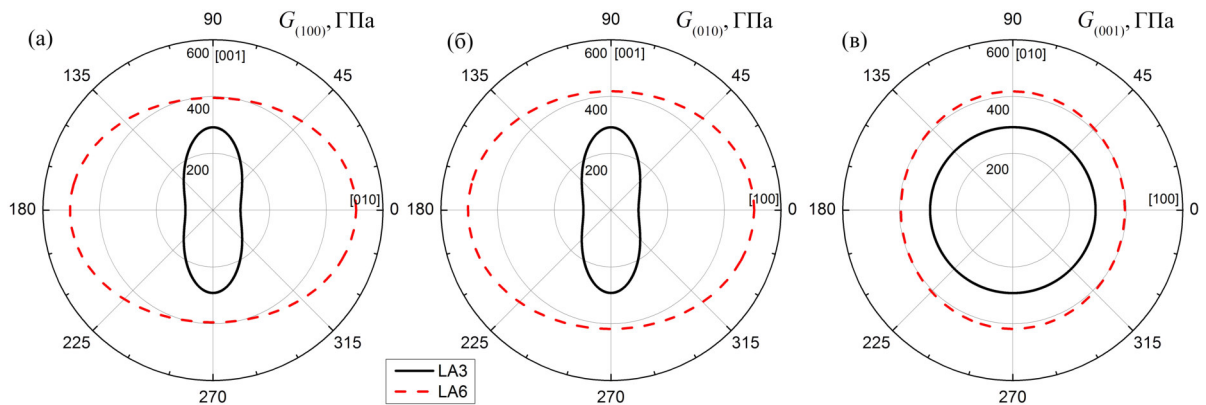


Рис. 4.13. Ориентационные зависимости модуля сдвига в плоскости (100) (а), в плоскости (010) (б) и в плоскости (001) (в) для углеродных фаз на основе графена LA3 и LA6.

Анализ изменчивости модуля сдвига фаз LA3 и LA6 проводился в плоскостях скольжения (100), (010) и (001). На рисунке 4.13 представлены ориентационные зависимости в этих плоскостях, а в таблице 4.21 приведены значения модулей сдвига для некоторых частных направлений. Ориентационные зависимости модуля сдвига углеродной фазы LA3 в плоскостях скольжения (100) и (010) похожи (см. рисунок 4.13 а и б), т.к. эта фаза имеет тетрагональную анизотропию. Для этих плоскостей скольжения максимальное значение модуля сдвига фазы LA3 выявля-

Таблица 4.21. Значения модулей сдвига в различных направлениях для углеродных фаз на основе графена LA3 и LA6.

Фаза	Плоскость (100)		Плоскость (010)		Плоскость (001)	
	$G_{[010]}$, ГПа	$G_{[001]}$, ГПа	$G_{[001]}$, ГПа	$G_{[100]}$, ГПа	$G_{[100]}$, ГПа	$G_{[010]}$, ГПа
LA3	97,1	292	292	97,1	292	292
LA6	505	395	418	505	395	418

ется в направлении скольжения [001] ($G_{[001]}=292$ ГПа, таблица 4.21). Минимальное значение модуля сдвига для фазы LA3 обнаруживается в направлениях скольжения [100] и [010] ($G_{[100]}=G_{[010]}=97,1$ ГПа). В плоскости скольжения (001) модуль сдвига для углеродной фазы LA3 остается постоянным и равен 292 ГПа (рисунок 4.12). В этой плоскости скольжения у фазы LA6 модуль сдвига слабо меняется от 395 ГПа до 418 ГПа. Эти значения соответствуют направлениям скольжения [100] и [010]. Более высокие значения модуля сдвига проявляются в направлении, в котором имеется большее количество ковалентных связей.

Таблица 4.22. Экстремальные значения коэффициента Пуассона для углеродных фаз LA3 и LA6 (минимальные ν_{min} , максимальные ν_{max}) и значения коэффициентов Пуассона в некоторых частных направлениях.

Фаза	ν_{min}	ν_{max}	$\nu_{[010],[100]}$	$\nu_{[001],[100]}$	$\nu_{[100],[010]}$	$\nu_{[001],[010]}$	$\nu_{[100],[001]}$	$\nu_{[010],[001]}$
LA3	-0,13	0,51	-0,13	0,03	-0,13	0,06	0,06	0,06
LA6	-0,14	0,66	0,57	0,14	0,63	0,06	0,29	0,11

Анализ изменчивости коэффициента Пуассона показал, что фазы LA3 и LA6 являются частичными ауксетиками [13] (см. таблицу 4.22). Для фаз LA3 и LA6 минимальные значения коэффициента Пуассона принимают близкие значения ($\nu_{min}=-0,13$ для LA3 и $\nu_{min}=-0,14$ для LA6). Максимальные значения коэффициента Пуассона для LA3 и LA6 превосходят значение 0,5, соответствующее верх-

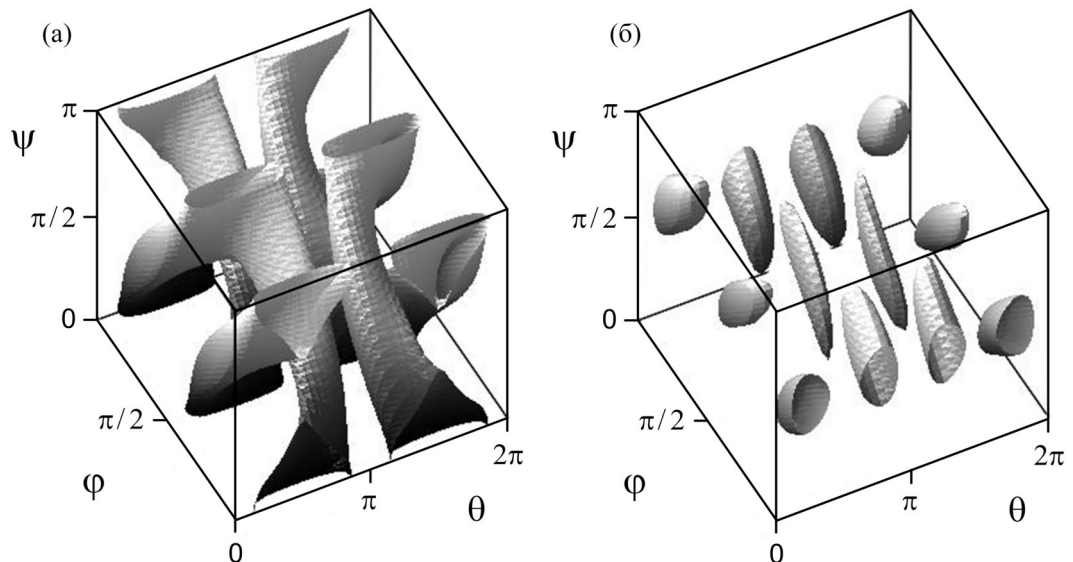


Рис. 4.14. Поверхности ауксетичности $\nu(\varphi, \theta, \psi) = 0$ в пространстве углов Эйлера для фаз LA3 (а) и LA6(б).

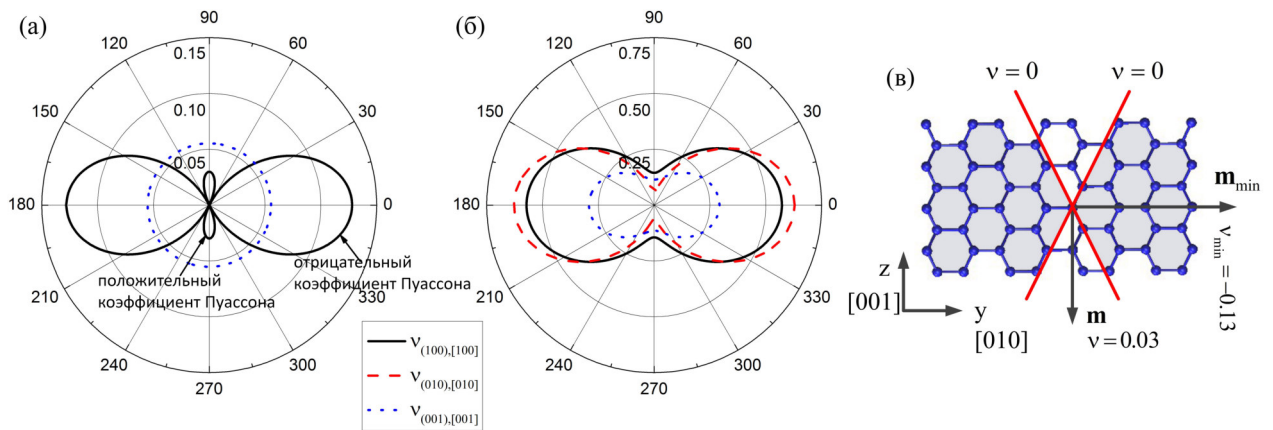


Рис. 4.15. Ориентационные зависимости коэффициентов Пуассона $\nu_{(100),[100]}$ (черная сплошная линия), $\nu_{(010),[010]}$ (красная пунктирная линия), $\nu_{(001),[001]}$ (синяя пунктирная линия) для LA3 (а) и LA6 (б). (в) Проекция фазы LA3 на плоскость (100) при растяжении в направлении $[100]$, области отрицательного коэффициента Пуассона затенены.

ней границе для изотропных материалов. У LA6 выявляется наибольшая разница между экстремальными значениями $\nu_{max} - \nu_{min} = 0,80$. На рисунке 4.14 приведены поверхности ауксетичности $\nu(\varphi, \theta, \psi) = 0$ в пространстве углов Эйлера для фаз LA3 и LA6. Зоны ауксетичности $\nu(\varphi, \theta, \psi) < 0$ располагаются внутри замкнутых объемов. Ориентационные зависимости коэффициентов Пуассона для LA3 и LA6 при растяжении в направлении $[100]$, $[010]$ и $[001]$ приведены на рисунке 4.15 а, б. Зависимости $\nu_{(100),[100]}$ и $\nu_{(010),[010]}$ для LA3 имеют похожий вид, т. к. данная фаза

обладает тетрагональной симметрией. При растяжении в направлении $[100]$ у LA3 выявляется отрицательный коэффициент Пуассона. Проекция данной структуры на плоскость (100) изображена на рисунке 4.15 в. На этой плоскости указано направление поперечной деформации, при котором будет наблюдаться минимальные значения коэффициента Пуассона при растяжении в направлении $[100]$, а также затенены области с отрицательным коэффициентом Пуассона.

4.2.4. Сравнение упругих постоянных УАФ

В данном разделе приведен сравнительный анализ данных из литературы полученных в диссертационной работе. В таблице 4.23 и рисунке 4.16 представлено сравнение упругих постоянных исследованных УАФ с теоретическими и экспериментальными данными. В работе [176] можно найти полное описание модулей упругости различных алмазоподобных структур на основе УНТ, и результаты хорошо согласуются с представленными в этой работе.

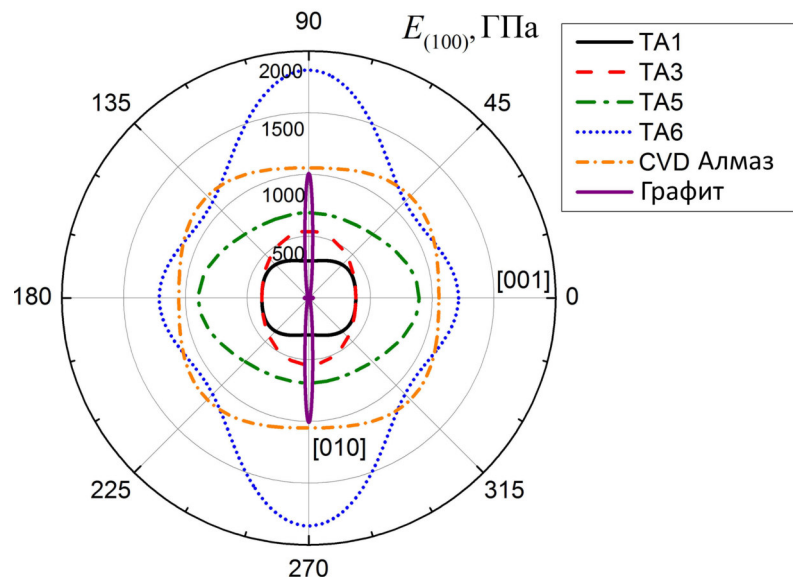


Рис. 4.16. Ориентационные зависимости модуля Юнга для тубуланов ТА1, ТА3, ТА5, ТА6, CVD-алмаза и графита.

Рассмотрим сравнение упругих характеристик на примере тубулана, графита и алмаза. Результаты расчетов показали необычные механические свойства, такие как высокий модуль Юнга, отрицательность коэффициента Пуассона и высокую

твердость. Модули упругости имеют среднее значение между алмазом и другими алмазоподобными структурами. Также следует отметить, что полученные модули упругости хорошо согласуются с ранее рассчитанными для структур того же типа, например для полимеризованных нанотрубок (3,0) и (4,0) [177] или УАФ на основе одностенных нанотрубок [123]. Как известно упругие постоянные однослойных и многослойных УНТ зависят от хиральности, диаметра и длины нанотрубок. В таблице 4.23 показаны некоторые из известных значений модулей упругости. В данной работе УАФ ТА1 создана на основе нанотрубки кресло (2,2), фаза ТА3 на основе УНТ зигзаг (2,0), ТА5, ТА6 - УНТ зигзаг (4,0) и ТА8, ТВ - УНТ кресло (3,3). По сравнению с одномерными нанотрубками у УАФ более высокий модуль Юнга, объемный модуль и модуль сдвига. УНТ очень жесткие в осевом направлении, а в радиальном - гибкие и эластичные. Таким образом, радиальные модули многостенных УНТ составляют всего 0,3–4,0 ГПа и 9,7–80,0 ГПа [178, 179], в то время как осевой модуль Юнга составляет около 1 ТПа [180, 181].

Механические свойства алмазоподобных структур зависят от доли sp^3 атомов углерода и меняются даже при малой их концентрации в неупорядоченном графите, до близких к значениям доли sp^3 -атомов в алмазе. В случае УАФ, имеющих почти полную sp^3 -гибридизацию, на основе нанотрубок упругие константы могут изменяться в широких пределах в зависимости от типа трансляционной ячейки. Как видно из таблицы 4.23, данные полученные в [190] полуэмпирическими методами и в данной работе методом МД, количественно, отличаются, что может объясняться различием метода исследования. Кроме того, применение эмпирических межатомных потенциалов приводит к релаксации структуры, что может повлиять на величину модулей.

Из рисунка 4.16 видно, что модуль Юнга фазы ТА1 ведет себя качественно как модуль Юнга CVD-алмаза, хотя его значение в два раза выше. По сравнению с CVD-алмазом, модуль Юнга для тубулана ТА6 в два раза выше в направлении [010] и имеет близкие значения в направлении [001]. Рассматриваемые алмазоподобные фазы имеют модуль Юнга, изменяющийся в широком диапазоне от очень малых

Таблица 4.23. Упругие постоянные углеродных структур и графита. Здесь "АП пленка" - алмазо-подобная пленка, "РГ" - ромбоэдрический графит.

Структура	E , ГПа	ν	G , ГПа	H_V , ГПа	B , ГПа	Источник
Гекс. графит	14,2-1020	0,01-0,86	–	–	–	[13]
РГ	36,4-1020	–0,002-0,80	–	–	–	[13]
Графен	1000	1,129-1,441	213-233	–	–	[182]
УНТ(4,0)	–	–	30,7	–	33,1	[182]
УНТ(2,2)	–	–	24,3	–	70,4	[182]
Алмаз	1050	–	–	56-102	–	[183]
Алмаз		0,148±0,006	–	–	–	[184]
Алмаз	1144,6	0,07	534,3	–	444,8	[185]
Алмаз	1051-1207	0,01-0,11	–	–	442	[14, 163]
CVD алмаз	1143	0,0691	–	31-109	–	[186]
АП пленка	500-530	–	–	80-100	–	[187]
АП пленка	541-875	–	–	31-109	–	[188]
АП пленка	87±18	0,22±0,33	–	–	–	[189]
УАФ на основе	–	–	–	62-150	462-546	[123]
УНТ						
ta-C:H	300	0,3	115	–	248	[185]
ta-C	757,5±47,5	0,12	337,5±47,5	–	334	[185]
WWW-ta-C	822,9	0,124	366	–	365	[185]
3D (3,0)-hC	–	–	541,4	–	462,7	[177]
3D (4,0)-C	–	–	244	–	294,2	[177]
TA1	–	–	–	75,4	356,6	[190]
TA1	229-513	0,03-0,58	186-201	–	269	
TA3	–	–	–	74,5	337,7	[190]
TA3	380-834	0,10-0,42	194-377	–	338	
TA5	–	–	–	77,0	336,5	[190]
TA5	573-893	0,15-0,57	182-296	–	597	
TA6	–	–	–	80,7	372,7	[190]
TA6	717-1852	–0,01-0,62	221-442	–	530	
TA8	–	–	–	76,5	353,9	[190]
TA8	504-1043	0,30-0,48	171-257	–	360	
TB	–	–	–	72,2	348,7	[190]
TB	983-1730	–0,80-0,29	315-3623	–	269	

значений до значений выше, чем для алмаза. Кроме того, модуль Юнга сильно анизотропен, что может эффективно использоваться в различных практических приложениях.

Также на рисунке 4.17 представлено сравнение объемных модулей изученных устойчивых УАФ, полученных в данной работе, со значениями, представленными в литературе. Как видно, полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными при *ab – initio* моделировании [68, 78, 80, 173]. Наибольший объемный модуль выявляется у фазы СА7 (694 ГПа), а наименьший — у фазы СА9 (173 ГПа). Для сравнения, объемный модуль кубического алмаза составляет ~ 440 ГПа. Однако следует отметить, что для фаз СА7, ТА5 и ТА6 разница в данных весьма значительна, что можно объяснить нестабильностью исследуемых структур и несовершенством применяемых методов расчета. Экспериментальных данных по модулям упругости УАФ на данный момент не получено.

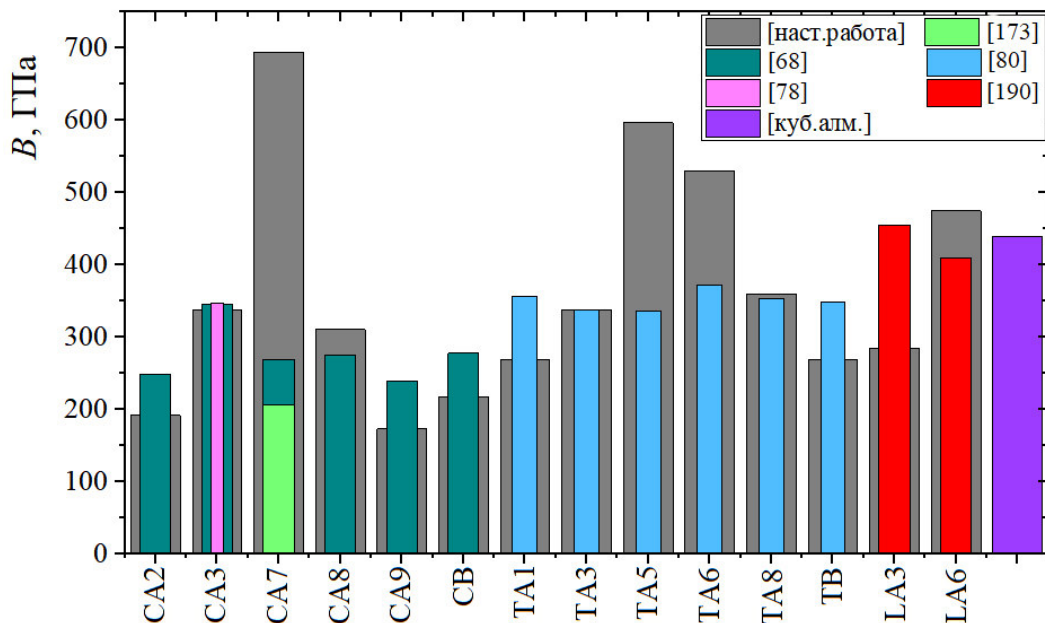


Рис. 4.17. Сравнение объемных модулей устойчивых УАФ и данных из литературы.

Упругие постоянные материала одна из основных характеристик, которые описывают структурные особенности. Из теории упругости на основании коэффициентов податливости и жесткости проанализированы упругие постоянные углеродных алмазоподобных фаз. Показано, что:

- все устойчивые УАФ могут упруго деформироваться до 1%;
- результаты полученные различными численными и экспериментальными методами, несколько отличаются друг от друга, в следствии подхода к задаче, и в том, что в реальных кристаллах присутствуют примеси, в то время как модельная структура имеет "чистый" состав;
- анализ упругих характеристик показал, что все выявленные структуры-ауксетики являются частичными, модуль Юнга некоторых УАФ превышают значения 1 ТПа;
- коэффициенты упругости изученных фаз являются ориентационно-зависимыми.

Глава 5

Деформационное поведение УАФ

В данном разделе рассматривается деформационное поведение углеродных алмазоподобных фаз на основе фуллереноподобных молекул, углеродных нанотрубок и листов графена. Для каждого типа устойчивых углеродных алмазоподобных фаз исследованы механизмы деформации в условиях гидростатического растяжения и сжатия. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [160, 191, 167, 166, 170].

В данной главе полученные результаты разделены по типу структуры на три подраздела - фуллераны, тубуляны и УАФ на основе листов графена. Для каждого типа структур рассмотрено два типа гидростатической деформации - сжатие и растяжение. Кривые давление-деформация для фуллеранов, тубулянов и УАФ на основе листов графена показаны вместе для их сравнения. Расчеты проводились для двух температур - 1 К и 300 К, кривые также представлены ниже для анализа.

Механизмы деформации УАФ могут быть проанализированы на основе структурных преобразований и изменения компонент напряжений, поэтому для одной из структур для каждого класса УАФ рассматривается изменение основных параметров решетки и валентных углов между связями в единичном структурном элементе. Поведение структуры при гидростатическом сжатии также анализируется с помощью функции радиального распределения.

5.1. Фуллераны

Гидростатическое растяжение

Механизмы деформации УАФ могут быть проанализированы на основе структурных преобразований и изменения компонент напряжений. На рисунке 5.1 а, б показаны кривые давление-деформация для устойчивых алмазоподобных фаз при

гидростатическом растяжении при температуре 1 К (а) и 300 К (б) для всех устойчивых УАФ. На всех кривых наблюдаются аналогичные участки в зависимости от смены механизма деформации - упругий участок, участок неупругого деформирования и предкритический участок. Все фазы могут быть растянуты до больших степеней около 10%. Наименьшую прочность на растяжение имеют фазы СА7 и СА9. Влияние на процесс деформирования увеличения температуры до комнатной достаточно слабое. Тепловые флуктуации снижают критическую деформацию разрушения примерно на 5-18 % в зависимости от фазы, но качественных отличий не наблюдается.

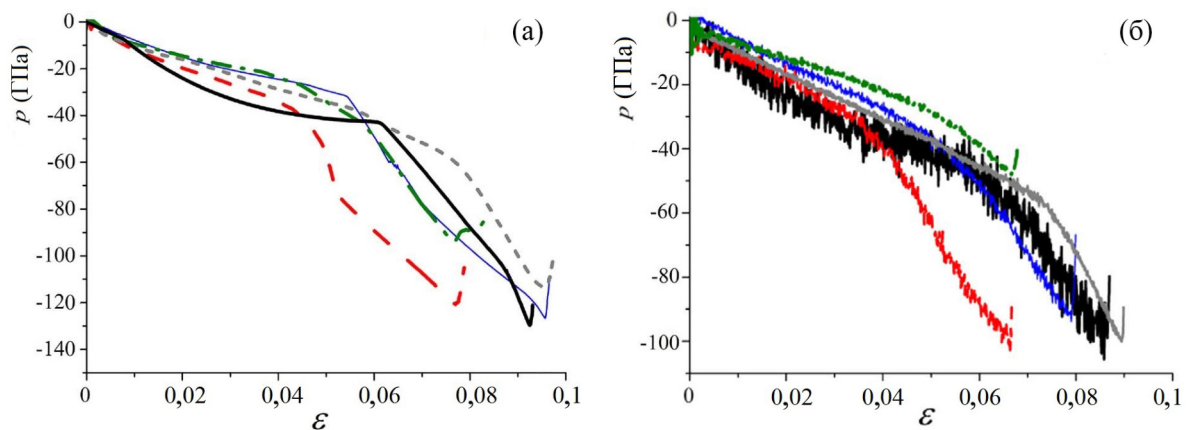


Рис. 5.1. Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых УАФ при растяжении (а) при $T = 1$ К: СА3 (черная сплошная кривая), СА7 (красная пунктирная кривая), СА8 (синяя тонкая сплошная кривая), СА9 (зеленая штрих-пунктирная кривая) и СВ (серая, пунктирная кривая с малым пунктиром). Кривые давление-деформация для тех же алмазоподобных фаз при $T=300$ К (б).

Деформационное поведение УАФ на основе фуллереноподобных молекул рассмотрено в деталях на примере фазы СА3. На рисунке 5.2 а отдельно показаны кривые давление-деформация для УАФ СА3 при 1 К (черная кривая) и 300 К (серая кривая). Фаза СА3 выбрана потому, что имеет характерные упругую и неупругие стадии деформации и является одной из самых устойчивых среди фаз на основе фуллереноподобных молекул.

На кривой можно выделить следующие участки: до деформации 0,009 наблюдается упругий режим; при $0,009 < \varepsilon < 0,06$ происходит неупругая необратимая

деформация; при деформации выше 0,06 произошло изменение схемы деформирования, после чего в скором времени наблюдался разрыв ковалентных связей, поэтому данный этап будем считать предкритическим.

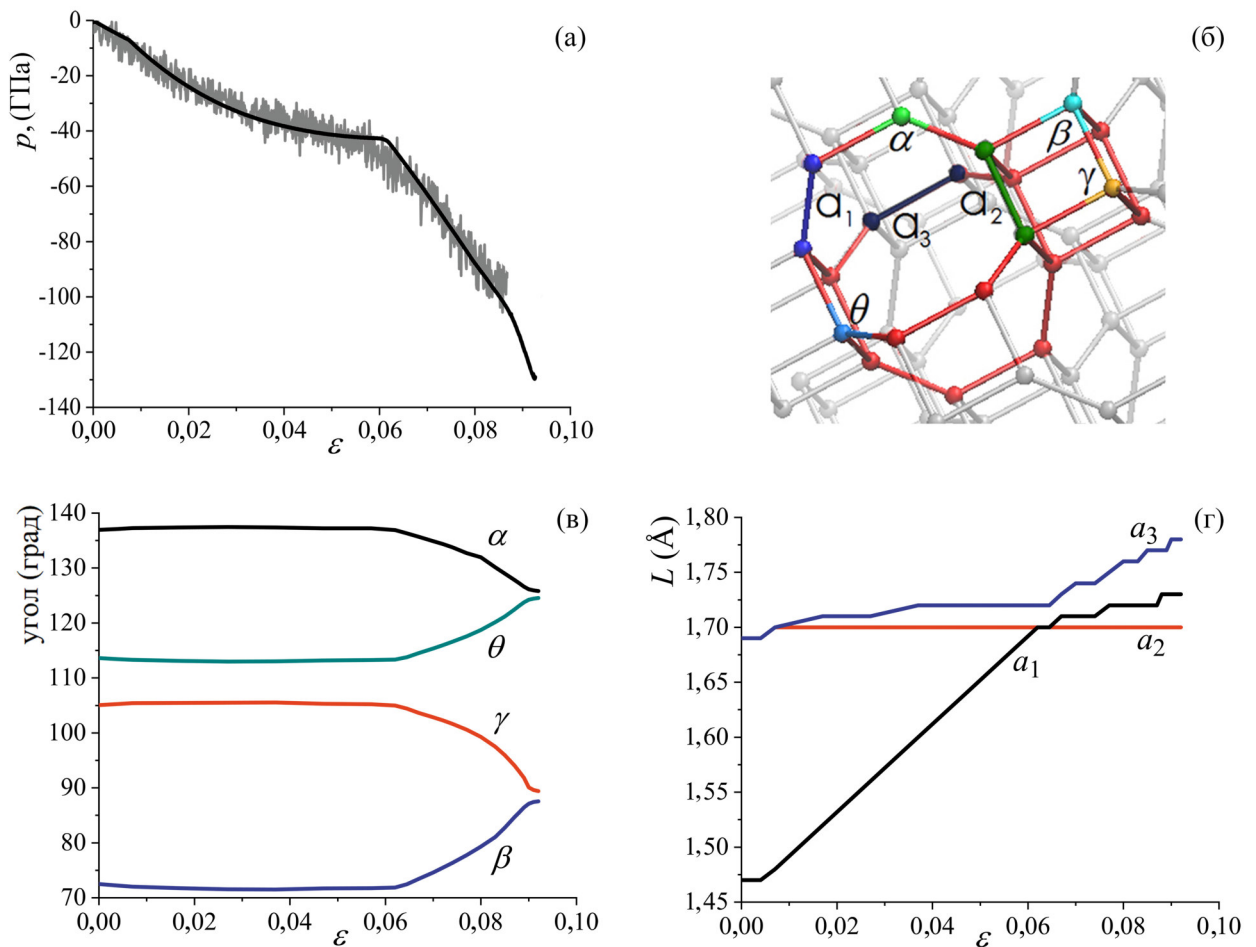


Рис. 5.2. Кривые давление-деформация для фазы СА3 при гидростатическом растяжении (а) при 1 К (черные кривые) и 300 К (серые кривые). Обозначение анализируемых углов и связей на единичном структурном элементе фазы СА3 (б) Изменение значений валентных углов (в) и длины межатомных связей (г) при гидростатическом растяжении.

Для того, чтобы проанализировать механизм деформирования на рисунке 5.2 в и г показано изменение межатомных связей и валентных углов, которые обозначены на части структурного элемента (рисунок 5.2 б), в процессе гидростатического растяжения. Первым этапом является релаксация фазы, которая приводит к изменению начальных углов между ковалентными связями, что обсуждалось в Главе 4. Следует отметить, что на рисунке 5.2 в и г область релаксации не показана. Соответствующие структурные изменения в процессе растяжения в проекции

на плоскость xy показаны на рисунке 5.3.

Как видно из рисунка 5.3 после релаксации (фрагмент б) произошло изменение углов и длин связей, а растяжение до $\varepsilon=0,072$ приводит к дальнейшему постепенному их увеличению, что также можно проанализировать на основе рисунка 5.2 г. При $\varepsilon=0,095$ происходит переход к состоянию, когда углы составили угол 90° , подобно начальной не релаксированной структуре.

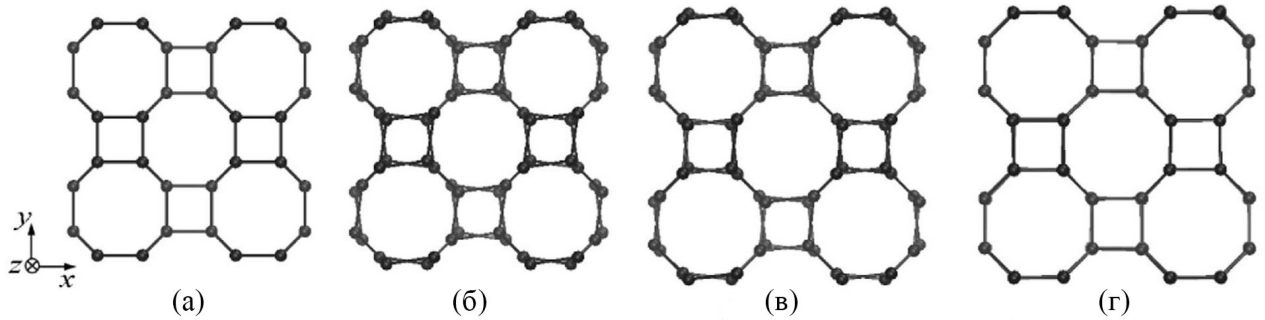


Рис. 5.3. Фаза СА3 в проекции на плоскость xy (а-г) при гидростатическом растяжении: начальное состояние (а); фаза после релаксации (б); при деформации (в) $\varepsilon = 0,072$ и (г) $\varepsilon = 0,095$.

Основными связями, характерными для фазы СА3, являются a_1 , a_2 и a_3 (рисунок 5.2 г), начальные неравновесные значения которых ($1,45 \text{ \AA}$, $1,57 \text{ \AA}$, $1,57 \text{ \AA}$) изменяются после релаксации и становятся равными $1,47 \text{ \AA}$, $1,69 \text{ \AA}$ и $1,69 \text{ \AA}$. Далее, в упругом режиме происходит дальнейшее увеличение связей и на заключительном этапе при деформации $0,009$ величины составляют соответственно $1,52 \text{ \AA}$, $1,7 \text{ \AA}$ и $1,72 \text{ \AA}$.

В неупругом режиме связи продолжают изменяться, достигая значений $a_1=1,72 \text{ \AA}$, $a_2=1,7 \text{ \AA}$, $a_3=1,74 \text{ \AA}$. Более того, после $\varepsilon \approx 0,06$ из-за сильного растяжения фазы СА3 начинается изменение углов в сторону начальных значений в 90° , в результате чего наблюдается значительное понижение гидростатического давления, что означает приближение к критическому значению растягивающей деформации. Критическое напряжение для фазы СА3 составляет $0,092$, после чего фаза разрушается. Анализ показал, что деформация в основном определяется удлинением a_1 , а длина a_2 остается неизменной после достижения равновесного

значения $1,7 \text{ \AA}$.

Как было отмечено ранее релаксация приводит к изменению валентных углов от значения 90° к более равновесным значениям $\alpha = 137^\circ$, $\beta = 73^\circ$, $\gamma = 105^\circ$ и $\theta = 113^\circ$ (рисунок 5.2 в). Все четыре угла постепенно меняются, а в предкритической стадии возвращаются к своим начальным значениям, что неизбежно приводит к переходу в нестабильное состояние и разрушению. Все этапы изменения длин связей и валентных углов совпадают с изменениями хода кривой давление-деформация.

Из рисунка 5.2 а видно, что деформирование фазы СА3 при комнатной температуре не приводит к значительному изменению хода деформационной кривой, однако уменьшает критическое напряжение разрыва при растяжении. Тем не менее, качественно кривые давление-деформация при 1 К и 300 К схожи.

Гидростатическое сжатие

Для всех фаз сжатие происходило до плотностей $3,1\text{-}3,3 \text{ г/см}^3$, что близко к плотности алмаза ($3,47\text{-}3,55 \text{ г/см}^3$ [192]). Ранее было показано, что алмаз остается устойчивым до очень высокого давления (140 ГПа), а углы между ковалентными связями могут под давлением стремиться к величине 180° [193]. На рисунке 5.4 а, б показано то же, что и на рисунке 5.1 а-в, но для процесса гидростатического сжатия. Как видно из рисунка 5.1 а фуллераны также остаются устойчивыми до высоких давлений с максимальным значением $\approx 120 \text{ ГПа}$. Интересно, что фаза СА3 выдерживает самый высокий уровень давления при самом низком критическом напряжении.

Из рисунка 5.4 а видно, что почти все кривые имеют небольшое плато, которое указывает на переход в другое структурное состояние. Обнаружено два характерных вида кривых: с малым (СА3 и СА8) и большим (СА7, СА9 и СВ) плато. Плато на кривой появляется при переходе структуры из кристаллического в аморфоподобное состояние, кроме того, о нарушении кристаллического порядка свидетельствует изменение характера функции радиального распределения

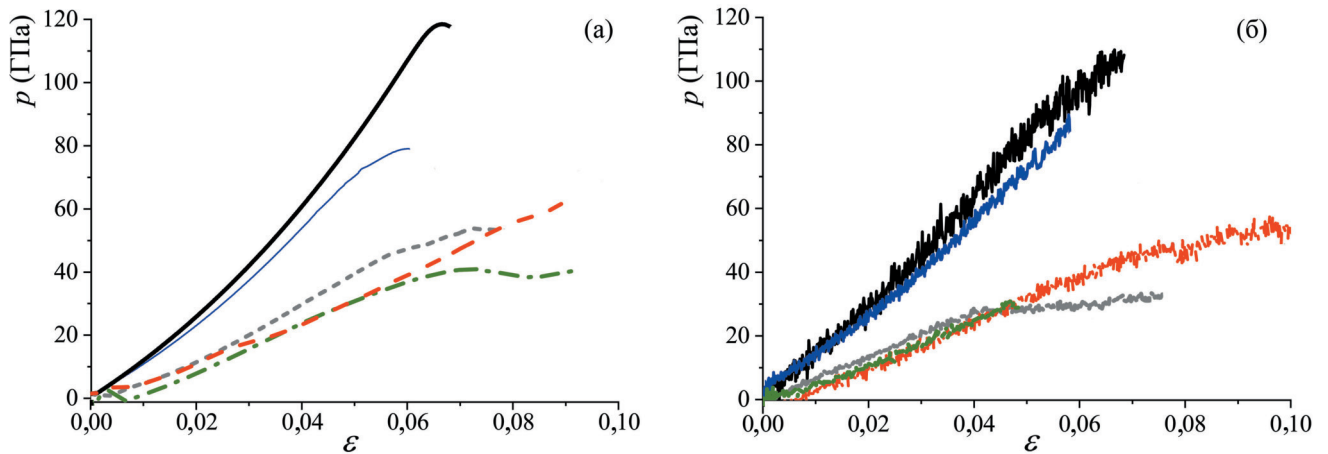


Рис. 5.4. Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых фуллеренов при сжатии (а) при $T=1$ К: СА3 (черная сплошная кривая), СА7 (красная пунктирная кривая), СА8 (синяя тонкая сплошная кривая), СА9 (зеленая штрих-пунктирная кривая) и СВ (серая, пунктирная кривая с малым штрихом). Кривые давление-деформация для тех же алмазоподобных фаз при $T=300$ К показаны на (б).

(ФРР). Для фаз СА3 и СА8 аморфоподобное состояние наблюдается при больших давлениях и плотностях близких к плотности алмаза. Для фаз СА7, СА9 и СВ переход в аморфоподобное состояние происходит уже при небольших плотностях и давлении порядка 40-50 ГПа.

Из анализа компонент напряжений при гидростатическом сжатии установлено, что фазы СА3, СА8 и СА9 деформируются иначе, чем фазы СА7 и СВ. Если рассмотреть СА3 в качестве примера, видно, что деформация до $\varepsilon=0,06$ реализуется главным образом из-за уменьшения длин связей, в то время как для более высоких деформаций сдвиговые компоненты напряжения, первоначально близкие к 0,01 ГПа, увеличиваются до ≈ 10 ГПа при 0,073. Для фаз СА7 и СВ компоненты напряжения сдвига во время всего моделирования составляли 1-2 ГПа. Таким образом, для фаз СА3, СА8 и СА9 деформация происходила из-за уменьшения длины связей, а для фаз СА7 и СВ деформирование происходит вследствие уменьшения длин связей и изменения ковалентных углов.

На рисунке 5.4 б показаны кривые давление-деформация для устойчивых алмазоподобных фаз при гидростатическом сжатии при $T=300$ К. Качественно кри-

вые давление-деформация при 1 К и 300 К схожи. В процессе гидростатического сжатия температура незначительно влияет на критическое значение деформации, облегчая переход в аморфоподобное состояние.

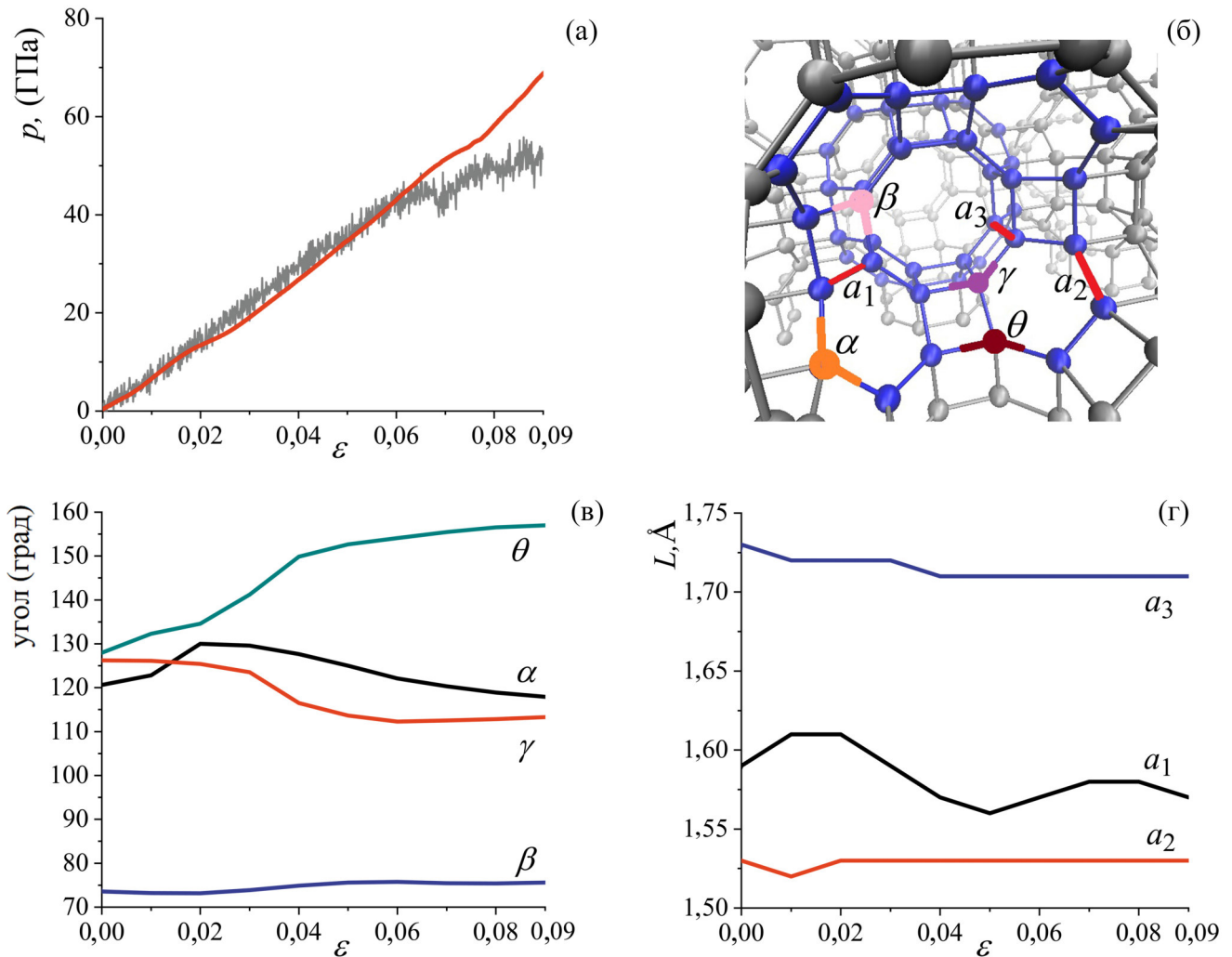


Рис. 5.5. Кривые давление-деформация для фазы СА7 при 1 К (красная кривая) и 300 К (серая кривая) (а). Обозначение анализируемых углов и связей на единичном структурном элементе фазы СА7 (б). Изменение значения валентных углов (в) и длин связей (г) для фазы СА7 как функция времени при гидростатическом сжатии.

Чтобы детально проанализировать механизмы деформации, рассмотрим процесс сжатия фазы СА7, которая демонстрирует характерное поведение. На рисунке 5.5 а показаны кривые давление-деформация для фазы СА7 в процессе гидростатического сжатия при 1 К (красная линия) и 300 К (серая линия), на 5.5 б обозначены связи и углы, отслеживаемые в процессе растяжения, а на 5.5 в, г представлена зависимость изменения углов и длин связей как функция деформации.

На графиках, как и ранее, область релаксации не приведена. Углы γ и θ в начальный момент времени имеют значение 126 и 127° соответственно, и в процессе деформирования кривые расходятся противоположные стороны до значений $\gamma=113^\circ$ и $\theta=157^\circ$. За счет изменения этих углов происходит основная деформация фазы СА7 при гидростатическом сжатии. Анализ изменения длин связей a_1 , a_2 и a_3 (рисунок 5.5 г) для СА7 при гидростатическом сжатии показал, что связь a_2 не вносит существенного вклада в деформацию фазы (она не изменяется при деформации и имеет значение 1,53 Å), так же как и углы α (от 120° до 117°) и β (изменяется на 1°). В то время как связь a_1 демонстрирует существенное изменение в ходе деформации. Так после релаксации связь удлиняется, далее меняется механизм деформации и ее длина падает до 1,56 Å, после чего снова расчет до 1,57 Å. В конечный момент связи равны 1,57 Å, 1,53 Å и 1,71 Å соответственно.

Структурные изменения для фазы СА7 показаны на рисунке 5.6. Как отмечено выше, деформирование фазы происходит за счет изменения валентных углов между связями. В начальный момент времени есть только углы величиной 90° и 120°, и их изменение происходит уже при малых деформациях. Детальный анализ показал, что в процессе деформирования квадраты трансформируются в ромбы, что хорошо видно из рисунка 5.6 а. При этом тупые углы при вершинах ромбов принимают значения от 103° до 110°, а значения величины острых углов лежат в диапазоне 72-79° (рисунок 5.6 б). В шестиугольниках углы изменяют равновесную величину 120° на значения в диапазоне 100 – 141°. Деформация также сопровождается изменением длин валентных связей, причем, при больших степенях деформации происходит даже небольшое удлинение связей, что характерно и для структуры алмаза [193].

На рисунке 5.7 в качестве примера показаны ФРП фазы СА7 при четырех степенях деформации $\varepsilon=\{0; 0,005; 0,03; 0,09\}$. Как видно из рисунка 5.7 а в начальный момент ($\varepsilon=0$) фаза СА7 имеет упорядоченную структуру, далее при $\varepsilon=0,005$ (рисунок 5.7 б) первый пик уширяется вдвое и уменьшается по высоте, что говорит об изменении кристаллического порядка и переходе в другое структурное

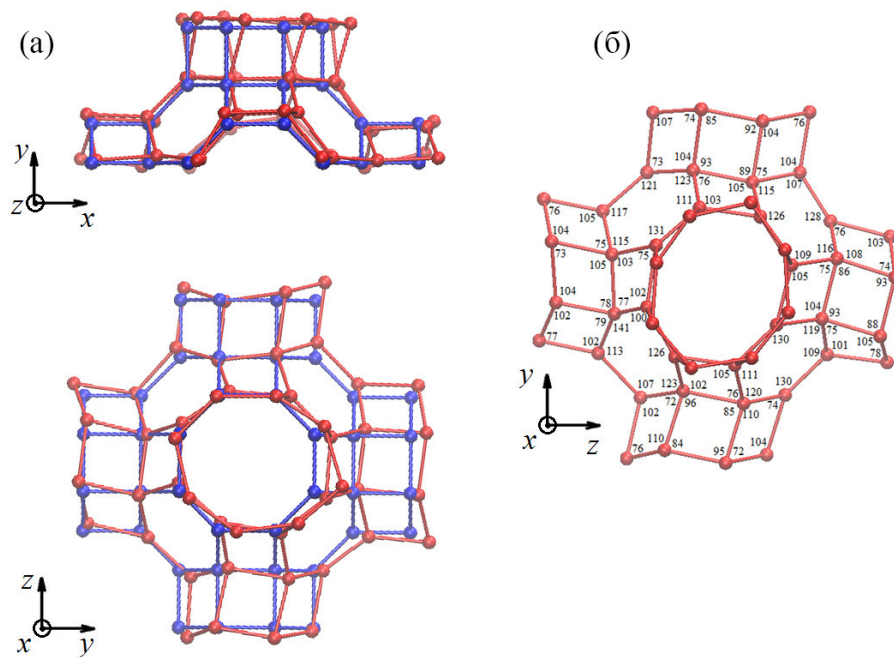


Рис. 5.6. Фуллеран C_{70} в проекции на плоскости xy и yz в начальный и конечный момент времени (а). Синим цветом показаны атомы в начальный момент времени, красным – в конечный момент времени, предшествующий потере кристаллического порядка. Структурный элемент в проекции на плоскости yz в конечный момент времени с обозначением углов между связями (б).

состояние. Уже при $\varepsilon=0,03$ на кривой $p - \varepsilon$ видно появление небольшого плоского участка, которое сопровождается изменением вида ФРР. С приближением к критической деформации пики смещаются и сглаживаются, но первый пик не меняет своей ширины, что свидетельствует о сохранении ближнего порядка, но потере дальнего порядка укладки атомов.

Температура не вносит сильных изменений в ход кривой давление-деформация, лишь снижает критическое значение напряжения на 15 ГПа (смотри рисунок 5.5 а).

В таблице 5.1 приведены критические значения деформации для устойчивых фуллеранов.

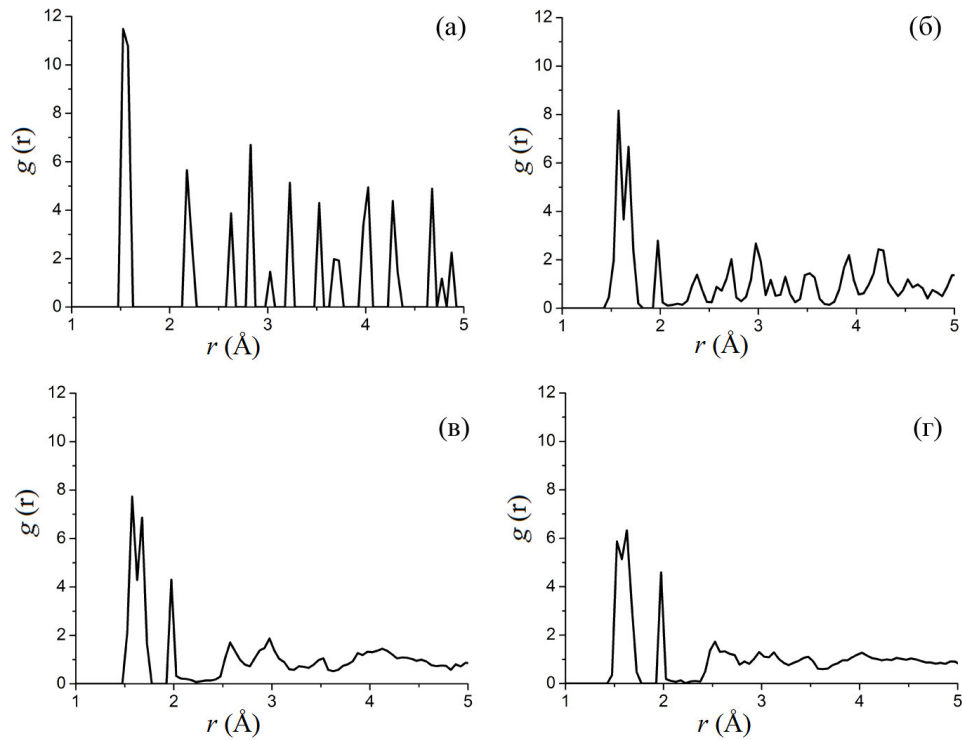


Рис. 5.7. Функция радиального распределения для фазы СА7 при четырех степенях деформации (а) $\varepsilon=0$, (б) $\varepsilon=0,005$, (в) $\varepsilon=0,03$, (г) $\varepsilon=0,09$.

Таблица 5.1. Критические значения деформации для устойчивых УАФ. Здесь, t - время релаксации (пс), ε_{el} - критическое упругое напряжение, ε_{cr}^+ - критическое напряжение растяжения, ε_{cr}^- - критическое напряжение сжатия.

УАФ	t , пс	ε_{el}	ε_{cr}^+ , 1 К	ε_{cr}^+ , 300 К	ε_{cr}^- , 1 К	ε_{cr}^- , 300 К
СА3	0,35	0,009	0,09	0,086	0,073	0,68
СА7	0,12	-	0,077	0,065	0,131	0,19
СА8	1,93	0,0038	0,095	0,078	0,1	-
СА9	1,49	-	0,079	0,069	0,151	0,15
СВ	0,17	-	0,097	0,088	0,167	0,153

5.2. Тубуляны

Из шести устойчивых конфигураций можно выделить три группы со схожим деформационным поведением: (i) ТА1, ТА5, ТА8; (ii) ТА3, ТВ; (iii) ТА6. Механизмы деформации для каждой из групп будут рассмотрены на примере ТА5, ТА3 и ТА6 соответственно при гидростатическом растяжении и сжатии.

Гидростатическое растяжение

На рисунке 5.8 а, б показаны кривые давление-деформация при гидростатическом растяжении для первой группы тубуланов соответственно при $T=1$ К (а) и $T=300$ К (б). Кривые при $T=1$ К можно разделить на три подобласти: область упругой (до $\varepsilon=0,01$); область неупругой деформации ($0,01 < \varepsilon < 0,07$ (ТА1); $0,01 < \varepsilon < 0,085$ (ТА5); $0,01 < \varepsilon < 0,105$ (ТА8)) и предкритическую область ($\varepsilon > 0,07$ (ТА1); $\varepsilon > 0,085$ (ТА5); $\varepsilon > 0,105$ (ТА8)), которые характеризуются разными механизмами деформирования. Аналогичное поведение наблюдалось для фуллеранов (описано выше). Температура не вносит значительных изменений в деформационное поведение тубуланов. Максимальное критическое значение деформации растяжения при $T=300$ К имеет фаза ТА8 $\varepsilon=0,12$.

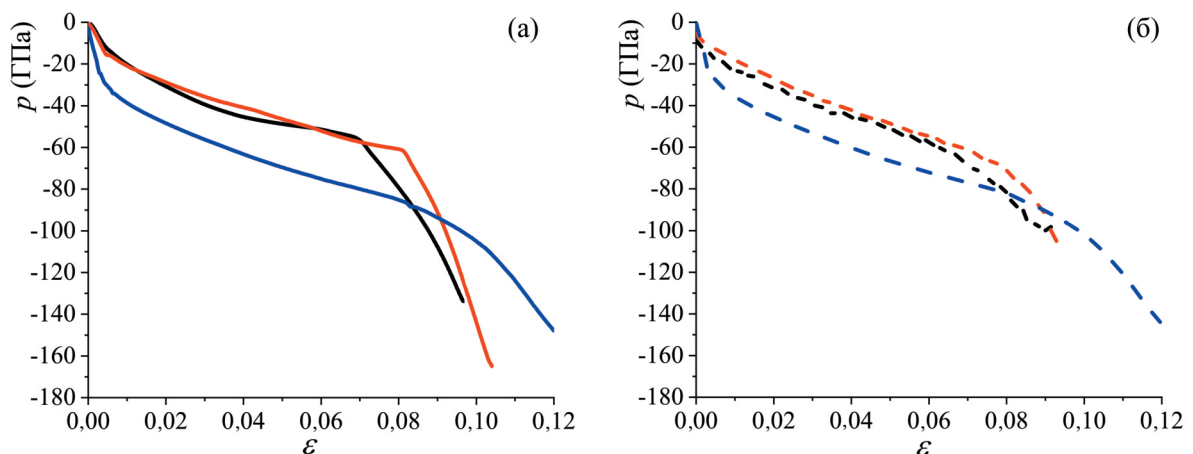


Рис. 5.8. Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых тубуланов ТА1, ТА5, ТА8 при растяжении (а) при $T=1$ К: ТА1 (черная сплошная кривая), ТА5 (красная сплошная кривая), ТА8 (синяя сплошная кривая); (б) при $T=300$ К: ТА1 (черная пунктирная кривая) и ТА5 (красная пунктирная кривая), ТА8 (синяя пунктирная кривая).

Как уже было отмечено, механизм деформации будет рассмотрен на примере фазы ТА5, и проанализирован на основе структурных преобразований и изменения компонент напряжений. Следует отметить что фаза ТА5 имеет тетрагональную сингонию. Кривые давление-деформация для фазы ТА5 при гидростатическом растяжении показаны для двух температур на рисунке 5.9 а. Температура снижает критическое значение деформации примерно на 1 %.

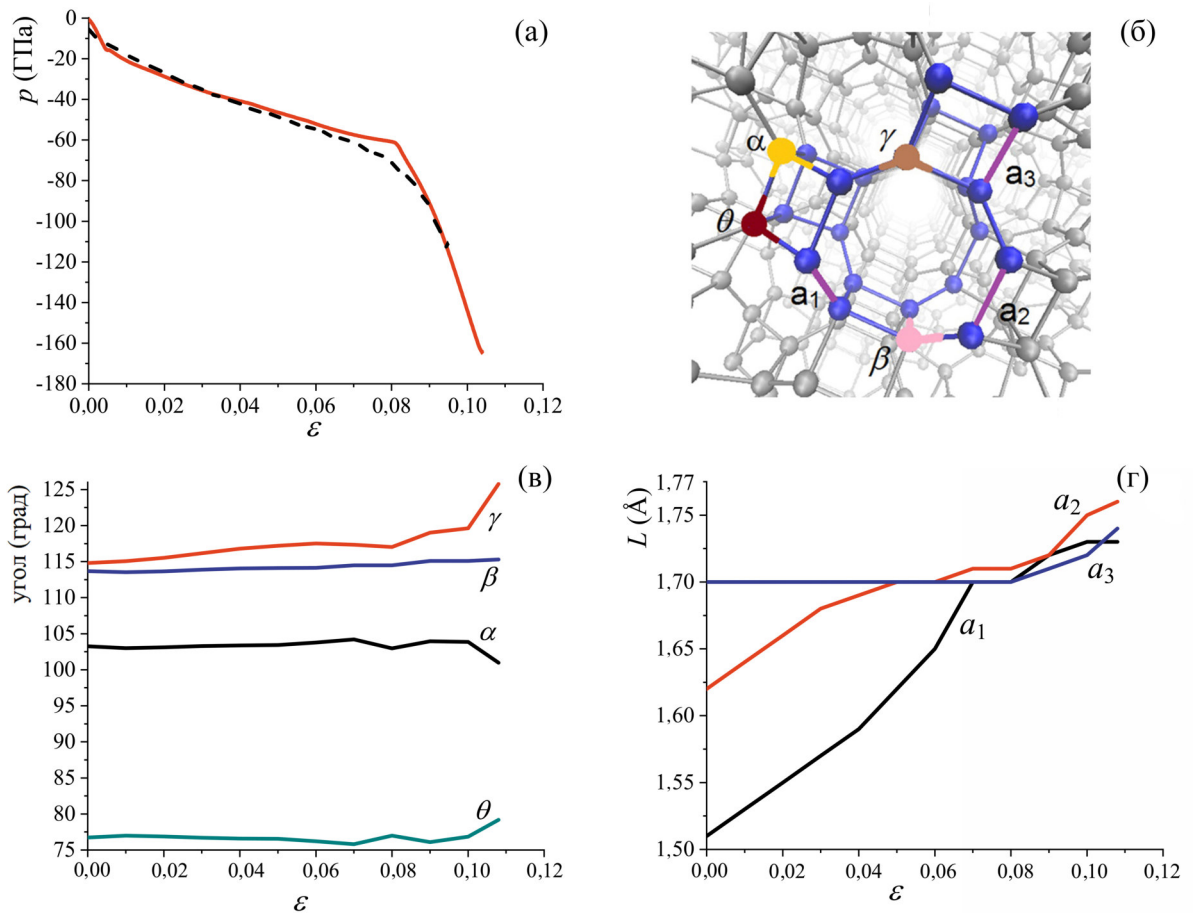


Рис. 5.9. Кривые давление-деформация для фазы ТА5 при гидростатическом растяжении при 1 К (красная сплошная кривая) и 300 К (черная пунктирная кривая) (а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе ТА5 (б). Изменение значения ковалентных углов (в) и длин связей (г) фазы ТА5 как функция деформации при гидростатическом растяжении.

На рисунке 5.9 в, г показана зависимость изменения углов и межатомных связей при гидростатическом растяжении для фазы ТА5 как функция деформации. Единичный элемент с обозначением углов и длин связей показан на рисунке 5.9 б. Как видно, угол β практически не изменяется в процессе деформирования, а угол γ меняется в пределах 10° , наибольшее изменение происходит при приближении к критической деформации. Небольшой вклад в деформирование вносят также углы α и θ , значения которых в процессе релаксации достигают $103,39^\circ$ и $73,64^\circ$ соответственно. Затем, как и в случае с фуллераном СА3, деформация в основном определяется изменением длины связи a_1 . При $\varepsilon \approx 0,08$ происходит смена механизма деформации, начинается удлинение трех характерных параметров решетки и рост угла γ до достижения критических значений.

В основном процесс деформирования до $\varepsilon \approx 0,07$ определяется удлинением связи a_1 (\approx на $0,19 \text{ \AA}$) и связи a_2 (\approx на $0,08 \text{ \AA}$). Длина связи $a_3=1,7 \text{ \AA}$ не меняется до $\varepsilon \approx 0,08$, после чего растет до $1,73 \text{ \AA}$. Со сменой механизма деформирования при $\varepsilon \approx 0,08$, все три связи практически линейно растут, и в конечный момент значения связей составляют $a_1 = 1,72 \text{ \AA}$, $a_2 = 1,76 \text{ \AA}$, $a_3=1,73 \text{ \AA}$. Критическое значение деформации фазы ТА5 $\approx 0,095$, после чего структура необратимо разрушается.

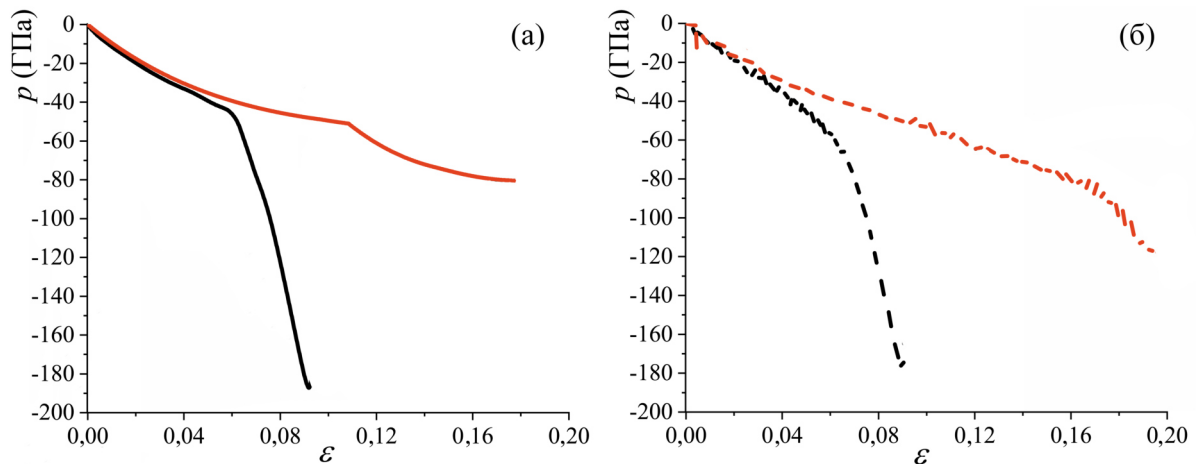


Рис. 5.10. Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых УАФ при гидростатическом растяжении при (а) $T=1 \text{ К}$ и (б) $T=300 \text{ К}$: ТА3 (черная кривая) и ТВ (красная кривая).

На рисунке 5.10 а, б для второй группы тубуланов представлены графики давление-деформация (фазы ТА3 и ТВ) при двух температурах (1 и 300 К) при гидростатическом растяжении. Кривые при $T=1 \text{ К}$ можно разделить на три подобласти: область упругой (до $\varepsilon=0,005$); область неупругой деформации ($0,005 < \varepsilon < 0,06$ (ТА3); $0,005 < \varepsilon < 0,11$ (ТВ)) и предкритическую область ($\varepsilon > 0,05$ (ТА3); $\varepsilon > 0,11$ (ТВ)), которые характеризуются разными механизмами деформирования. Одним из факторов, влияющих на допустимую степень деформации является плотность фазы. Так, ТВ является наименее плотной из устойчивых фаз и при этом деформируется на наибольшую величину.

Как видно из графиков, температура повлияла на ход кривой для тубулана ТА3, однако значительно увеличила область неупругого деформирования для тубулана ТВ. Отсюда можно сделать вывод, что температура может как сократить время деформирования и уменьшить критическую деформацию, так и увеличить,

поскольку тепловые процессы приводят к случайному смещению атомов, одно из которых может привести к разрушению структуры. При 300 К тубулан ТВ деформировался до $\varepsilon \approx 0,19$.

Во второй группе для примера рассмотрим деформационное поведение фазы ТА3. На рисунке 5.11 в отдельном показаны кривые для фазы ТА3 (а), единичный структурный элемент с обозначением длин связей и углов (б), а также кривые изменения длин связей (в) и углов (г) от деформации.

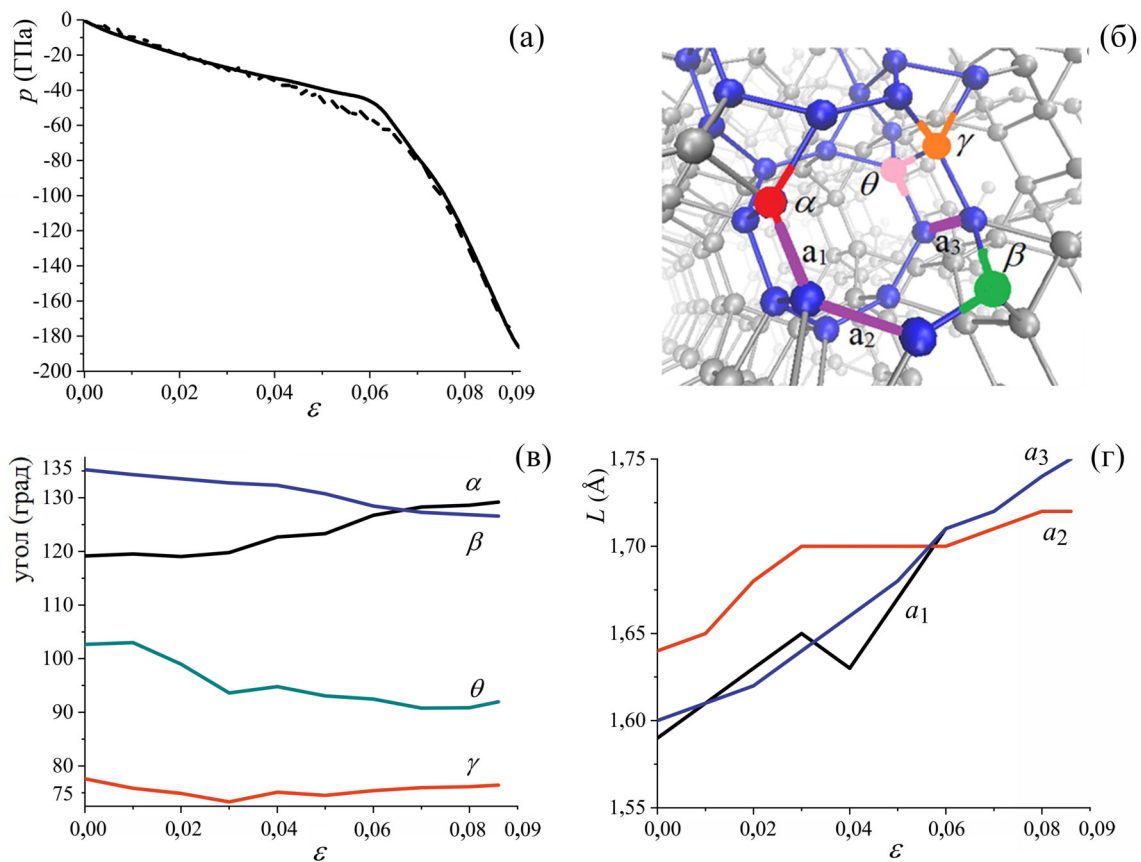


Рис. 5.11. Кривые давление-деформация для фазы ТА3 при гидростатическом растяжении при 1 К (черная сплошная кривая) и 300 К (черная пунктирная кривая)(а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе ТА3 (б). Изменение значения ковалентных углов (в) и длин связей (г) как функция времени при гидростатическом растяжении.

Поведение кривых при нулевой и комнатной температуре практически не различаются. Кривую можно разделить на две характерные области неупругой деформации $0,005 < \varepsilon < 0,06$ и $\varepsilon > 0,6$. Критическое значение деформации $\approx 0,09$ достигается при $p = -185$ ГПа. Из рисунка 5.11 а, где представлены кривые для двух

температур, видно что на отрезке $0,04 < \varepsilon < 0,07$ кривая при 300 К сглажена. Это говорит о том, что деформация идет при комнатной температуре более равномерно, однако серьезных качественных отличий в процессе деформирования при близкой к нулю и комнатной температуре не наблюдается.

В процессе деформирования углы α и β изменяются зеркально друг другу: α уменьшается, а β увеличивается, и при достижении $\varepsilon=0,065$ принимают одинаковые значения, после чего ход кривых снова меняется. Углы θ и γ уменьшаются до $\varepsilon=0,03$, затем γ возвращается к значению после релаксации, а θ продолжает уменьшаться. В конечный момент деформирования углы равны $\alpha=130^\circ$, $\beta=128^\circ$, $\theta=92^\circ$, и $\gamma=79^\circ$.

После релаксации удлинение связей продолжается в течение всего процесса деформирования. Все три связи вносят значительный вклад в деформирование. Наибольший вклад вносит удлинение связей a_1 и a_3 , которые имеют схожий ход кривых длина-деформация, и практически одинаковые значения удлинения (разница между начальным и конечным значением длины около $0,18 \text{ \AA}$). В конечный момент значения длин связей составляют $a_1=1,75 \text{ \AA}$, $a_2=1,72 \text{ \AA}$ и $a_3=1,75 \text{ \AA}$.

В третьей группе только одна устойчивая фаза ТА6. На рисунке 5.12 а показаны кривые давление-деформация при гидростатическом растяжении для двух температур 1 К (сплошная кривая) и 300 К (пунктирная кривая). Критические точки наблюдаются при $\varepsilon=0,005$ (упругая область) и $\varepsilon=0,085$ (предкритическая деформация в неупругой области). После достижения деформации 0,085 напряжения резко убывают, что говорит о приближении к критическому моменту и последующему разрушению. Фаза была продеформирована до $\varepsilon \approx 0,115$ и давления $p=-250$ ГПа.

На рисунке 5.12 представлен график изменения углов (в) и длин связей (г) как функция деформации при гидростатическом растяжении. При деформировании фазы ТА6 наибольшее изменение претерпевает угол γ : растет до $\varepsilon=0,02$, затем механизм деформации меняется и угол γ снова уменьшается до значения, достигнутого после релаксации (при $\varepsilon=0,04$). До $\varepsilon=0,09$ угол практически перестает из-

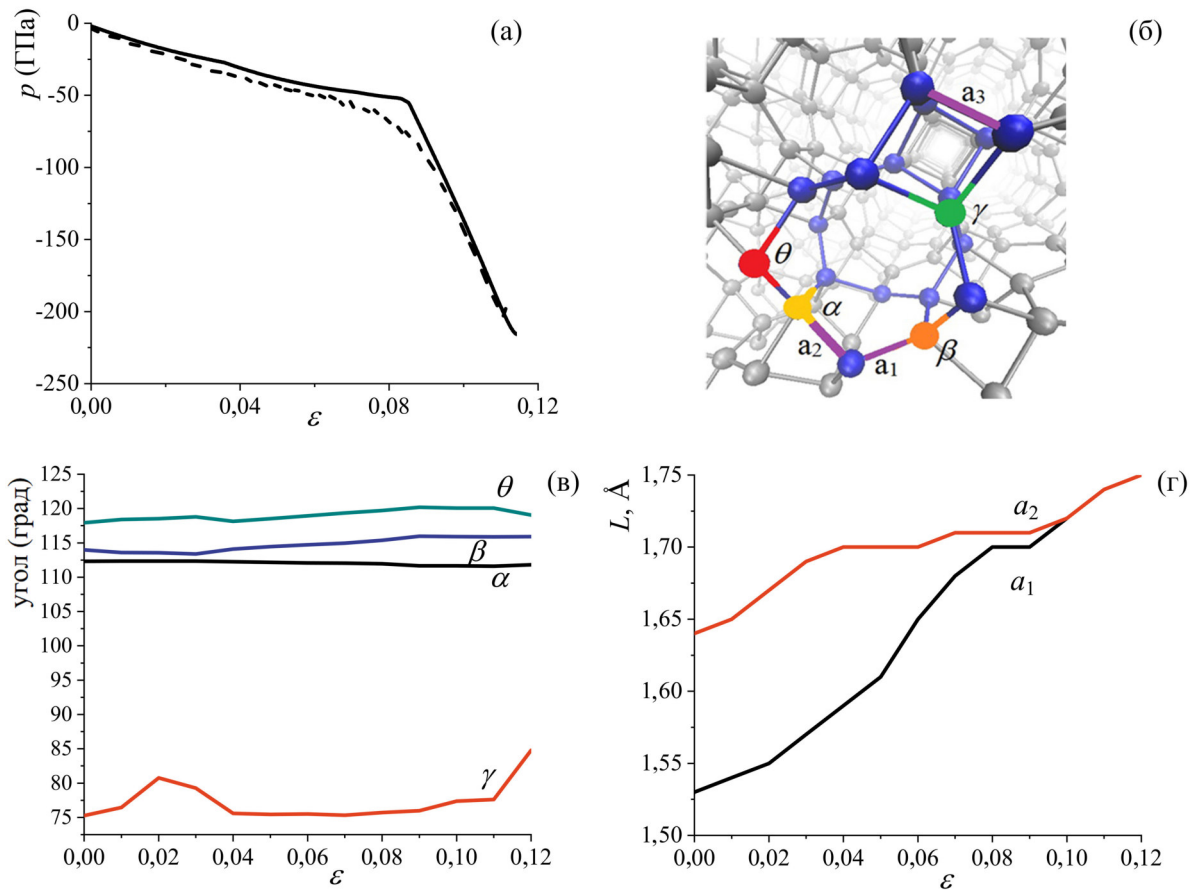


Рис. 5.12. (а) Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивой УАФ ТА6 при растяжении. Сплошная (пунктирная) кривая показывает ход деформации при температуре $T=1$ К ($T=300$ К). (б) Единичный элемент с обозначением рассмотренных углов и связей. (в,г) Изменение значения углов и длин ковалентных связей для фазы Т6 как функция времени при гидростатическом растяжении.

меняться, и с приближением к критическому значению напряжения снова быстро растет. Углы θ , β и α при растяжении имеют наименьшее изменение значений от 1 до 3° в течение всего процесса деформирования. В конечный момент деформации углы достигают следующих значений $\alpha=112^\circ$, $\beta=116^\circ$, $\gamma=85^\circ$ и $\theta=117^\circ$.

Связи a_1 и a_2 постепенно удлиняются в течение всего процесса деформирования. Связь a_3 не показана, поскольку изменяется аналогично связи a_1 . Связь a_1 увеличивается примерно на 15 %. В конечный момент времени связи достигают значений $a_1=a_2=a_3=1,75 \text{ \AA}$.

На примере данной фазы хорошо видно как при смене механизма деформирования меняется ход кривых, соответствующих изменению валентных углов

и ковалентных связей. На первом участке неупругой деформации до $\varepsilon=0,02$ деформация в основном определялась изменением угла γ , и связей a_1 , a_2 и a_3 . На втором участке от 0,02 до 0,09 деформация определялась увеличением всех связей. На последней стадии неупругой деформации валентные углы, кроме угла γ практически не изменялись, и растяжение происходило за счет удлинения только параметров решетки.

Гидростатическое сжатие

На рисунке 5.13 а, б представлена зависимость гидростатического сжатия как функция деформации для первой группы устойчивых тубуланов (ТА1, ТА5 и ТА8) при $T=1$ К (а) и $T=300$ К (б).

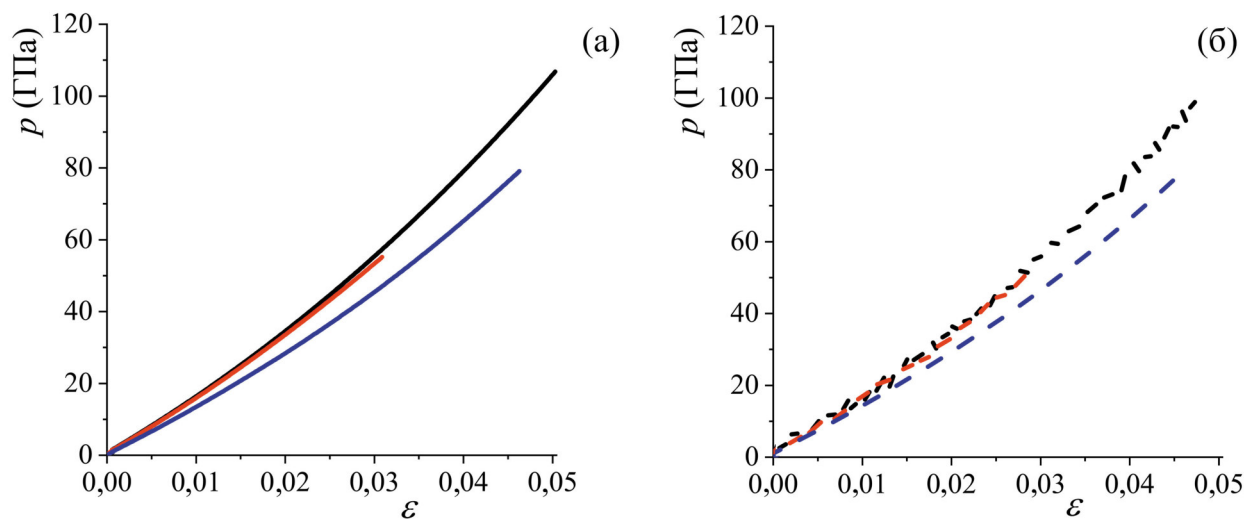


Рис. 5.13. Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых алмазоподобных фаз при сжатии при (а) $T=1$ К и (б) $T=300$ К: ТА1 (черная кривая), ТА5 (красная кривая), ТА8 (синяя кривая).

Для всех фаз сжатие происходило до плотностей близких к плотности алмаза. Как видно из рисунка 5.13 а тубуланы, как и фуллераны остаются устойчивыми до высоких давлений с максимальным значением ≈ 115 ГПа. Плато на кривой, характерное для фуллеранов не наблюдается, что свидетельствует о том, что тубуланы первой группы сохраняют кристаллический порядок до высоких степеней сжатия. Максимальное значение деформации 0,05 при $p=115$ ГПа (при 1 К) имеет

фаза TA1.

Как и при гидростатическом растяжении, при сжатии температура не оказывает значительного влияния на процесс деформации (рисунок 5.13 б).

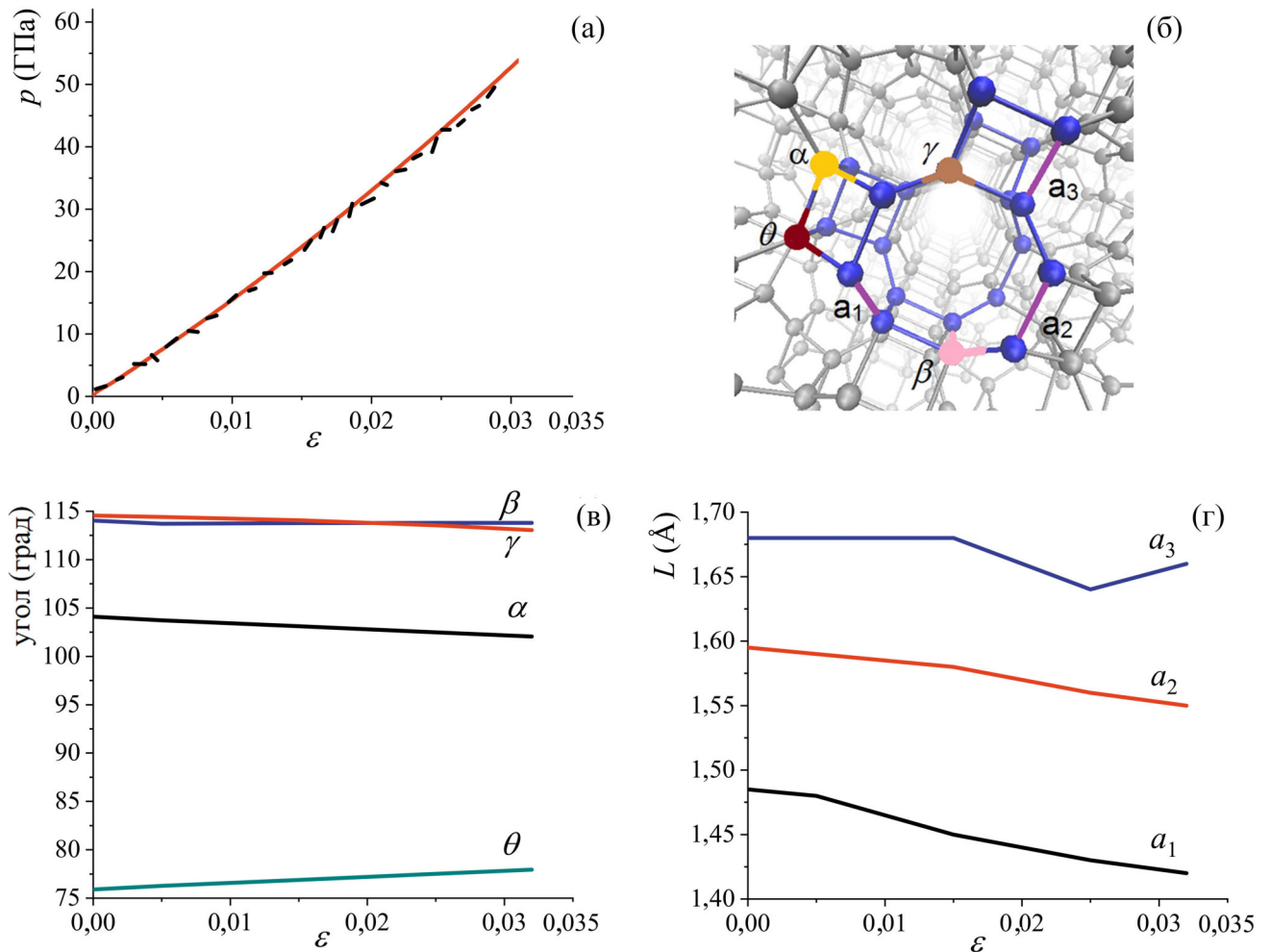


Рис. 5.14. Кривые давление-деформация для фазы TA5 при гидростатическом сжатии при 1 К (сплошная кривая) и 300 К (пунктирная кривая)(а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе TA5 (б). Изменение значения валентных углов (в) и длин ковалентных связей (г) фазы TA5 как функция времени при гидростатическом сжатии.

На рисунке 5.14 отдельно показаны кривые давление-деформация для фазы TA5 (а), единичный элемент с обозначением углов и связей (б) и кривые их изменения в процессе деформирования (в, г). Углы α и θ изменяются зеркально в процессе деформации: α уменьшается, а θ растет по сравнению с начальными значениями. Углы β и γ имеют близкие значения и меняются слабо. В процессе деформирования все углы изменяются незначительно, примерно на 1-3°. Дли-

ны связей a_1 и a_2 уменьшаются приблизительно одинаково, примерно на 3%. Длина связи a_3 меняется неравномерно: уменьшается в интервале деформаций $0,015 < \varepsilon < 0,025$ и далее увеличивается до конца деформирования, возвращаясь к начальному значению после релаксации. В конечный момент связи имеют длину $a_1=1,42 \text{ \AA}$, $a_2=1,55 \text{ \AA}$ и $a_3=1,67 \text{ \AA}$ (рисунок 5.14 г).

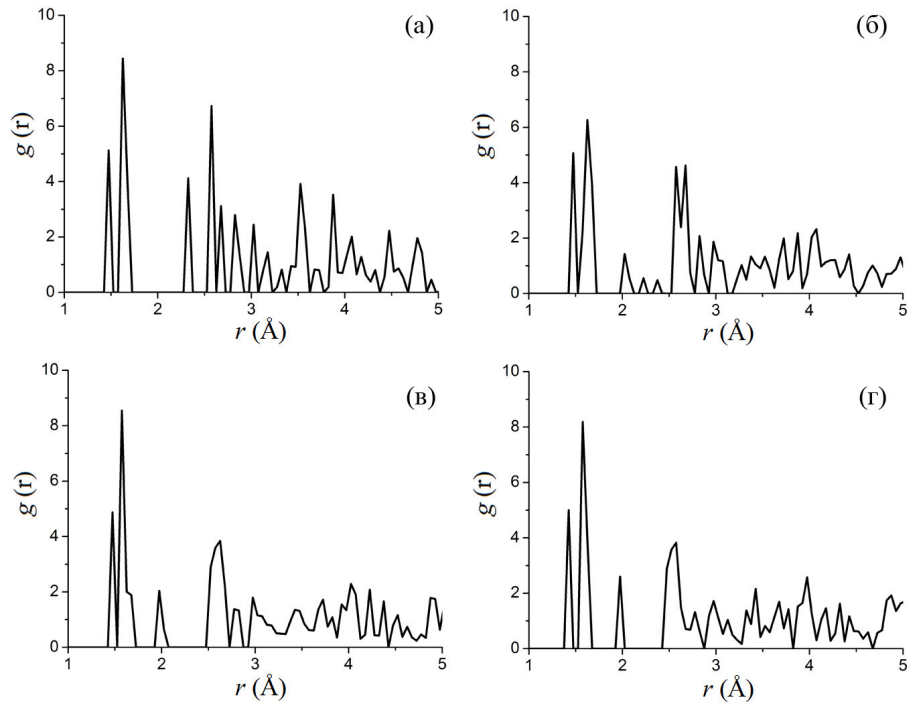


Рис. 5.15. Функция радиального распределения для фазы ТА5 при четырех степенях деформации (а) $\varepsilon=0$, (б) $\varepsilon=0,007$, (в) $\varepsilon=0,02$, (г) $\varepsilon=0,032$.

На рисунке 5.15 показаны ФРР фазы ТА5 при четырех степенях деформации. Как видно из рисунка, даже при больших степенях деформации не происходит полного сглаживания пиков (как это происходило при сжатии фуллеранов). Это означает, что даже при больших плотностях сохраняется относительный кристаллический порядок и не происходит аморфизации.

На рисунке 5.16 показано гидростатическое давление как функция деформации для второй группы устойчивых тубуланов (ТА3 и ТВ). Деформация фазы ТВ идет равномерно и достигает критического значения при $\varepsilon=0,052$. В то время как у фазы ТА3 в диапазоне деформаций $0,03-0,045$ происходит изменение механизма деформации и на кривой появляется плато. Из рисунка 5.16 б видно, что

температура незначительно увеличивает критическую деформацию фазы ТА3, и уменьшает критическую деформацию для фазы ТВ.

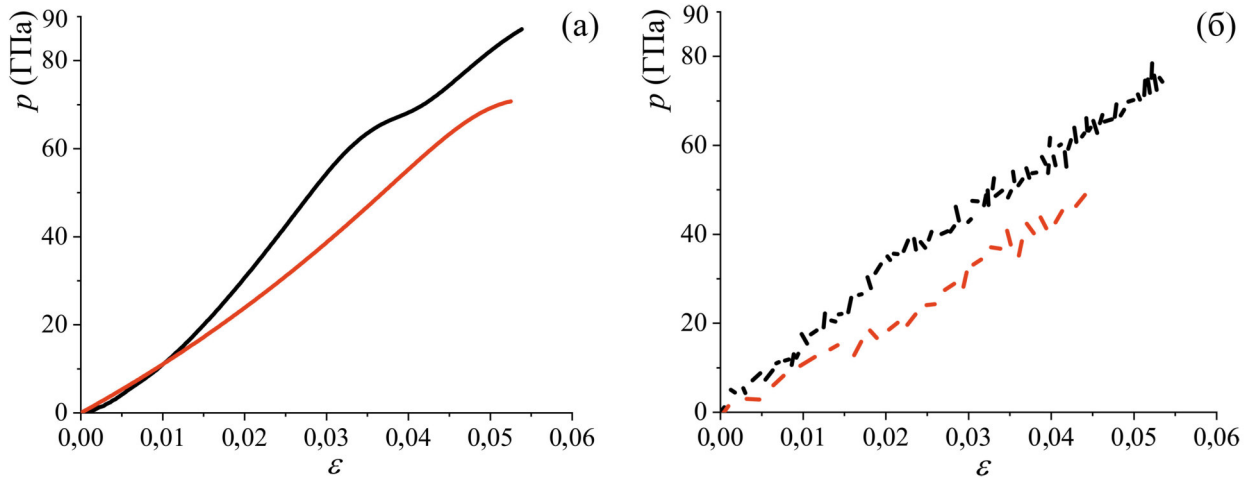


Рис. 5.16. (а) Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых алмазоподобных фаз при сжатии $T=1$ К (а) и $T=300$ К (б): ТА3 (черная кривая) и ТВ (красная кривая).

На рисунке 5.17 отдельно показаны кривые давление-деформация для фазы ТА3 (а), единичный структурный элемент с обозначением характерных углов и связей (б) и изменение углов и длин связей как функция приложенной деформации (в, г).

Наиболее заметное изменение значений угла наблюдается для α и β : углы сначала имеют постоянные величины (до $\varepsilon < 0,023$, после чего меняются противоположно друг другу до $\varepsilon = 0,43$ и продолжают убывать до конца деформирования. Угол γ медленно растет после деформации 0,03 и отклоняется от начального значения на 3° . Угол θ уменьшается по сравнению с величиной после релаксации на 4° . В конечный момент углы равны $\alpha = 120^\circ$, $\beta = 123^\circ$, $\gamma = 80^\circ$ и $\theta = 98^\circ$. Связи a_1 и a_2 после релаксации имеют схожий механизм изменения, они уменьшаются до $\varepsilon = 0,023$ (принимают значения $1,5 \text{ \AA}$ и $1,54 \text{ \AA}$ соответственно), затем связь a_2 перестает изменяться, а связь a_1 продолжает уменьшаться, и при достижении $\varepsilon = 0,043$ далее не меняется до конца процесса деформирования (итоговая длина $1,47 \text{ \AA}$). Связь a_3 не меняется вплоть до 0,023, после чего начинает уменьшаться. В конечный момент времени связи a_1 , a_2 и a_3 равны $1,47 \text{ \AA}$, $1,57 \text{ \AA}$ и $1,54 \text{ \AA}$ соответственно.

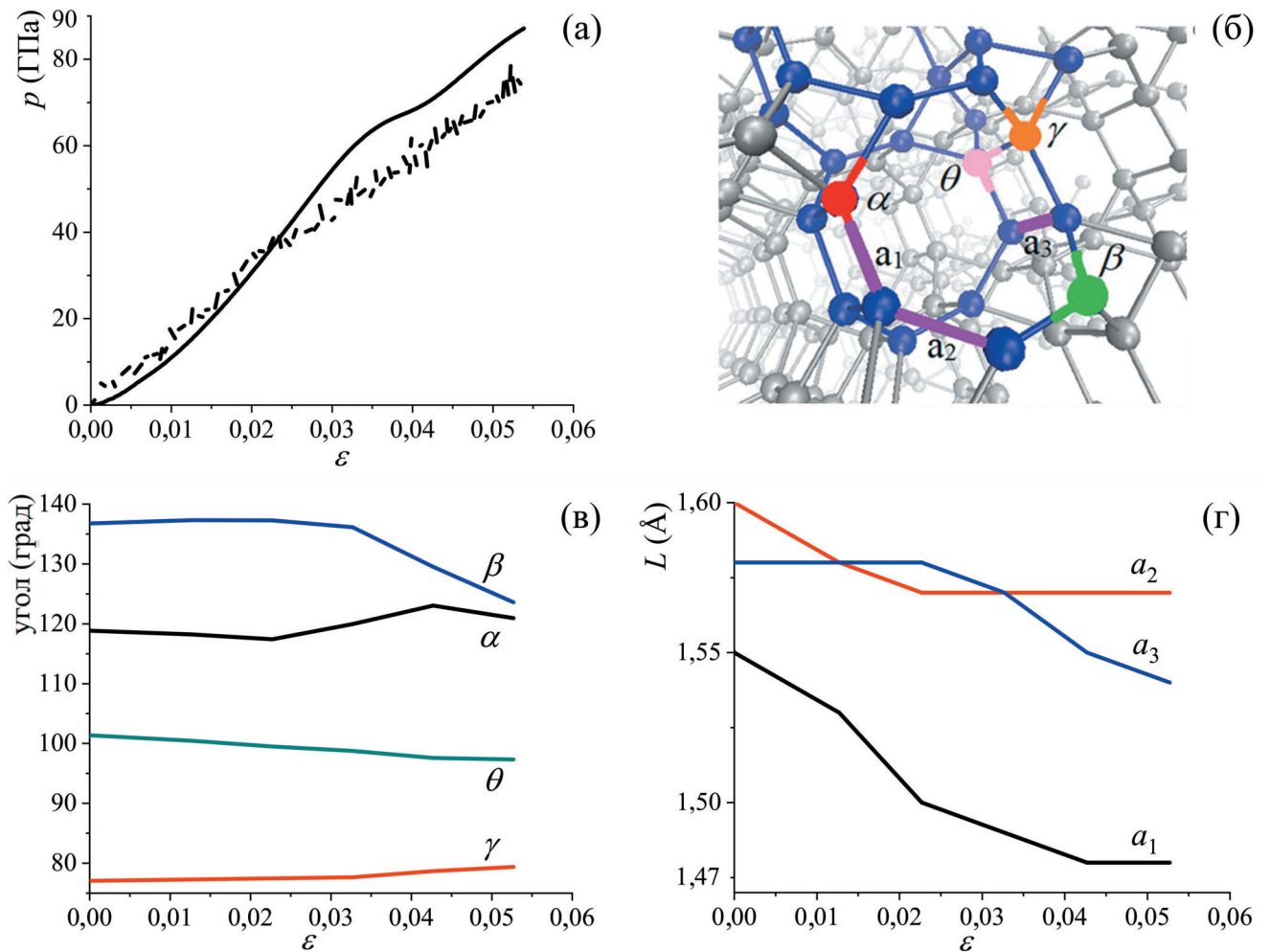


Рис. 5.17. Кривые давление-деформация для фазы ТА3 при гидростатическом сжатии при 1 К (сплошная кривая) и 300 К (пунктирная кривая) (а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе (б). Изменение значения ковалентных углов (в) и длин связей (г).

Чтобы охарактеризовать структурное состояние были построены ФРП фазы ТА3 при четырех степенях деформации (рисунок 5.18). Как видно из рисунка с увеличением давления не наблюдается сильного сглаживания пиков. Это свидетельствует о переходе в состояние с ближним порядком, но частичном нарушении дальнего порядка. На кривых нагрузка-деформация также наблюдаются плато в этом диапазоне деформаций.

Для фазы ТА6 кривые давление-деформация при гидростатическом сжатии представлены на рисунке 5.19 а. Из графика видно, что при $T=1$ К деформация во всей исследованной области идет равномерно, и с приближением к критическому

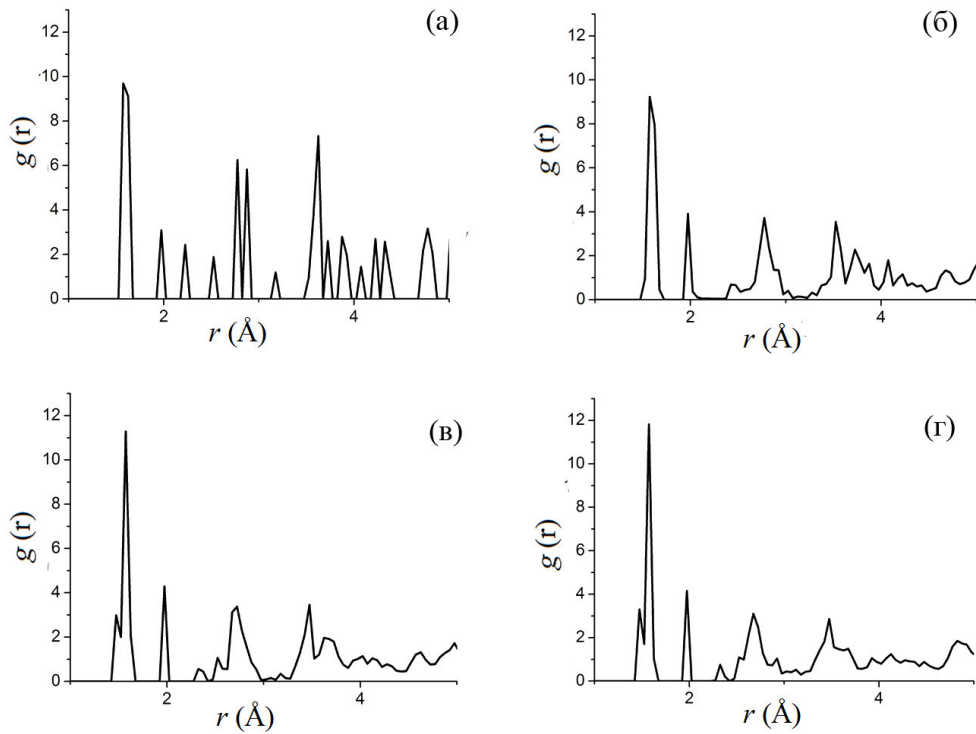


Рис. 5.18. Функция радиального распределения для фазы ТА3 при четырех степенях деформации (а) $\varepsilon=0$, (б) $\varepsilon=0,01$, (в) $\varepsilon=0,03$, (г) $\varepsilon=0,04$.

значению угол наклона кривой плавно увеличивается. Критическое значение, при котором происходит переход к фазе с более низкой симметрией, достигается при деформации $\varepsilon=0,084$ и давлении $p=290$ ГПа. Температура не вносит заметных изменений в ход деформации, но приводит к снижению критической деформации примерно на 6 % ($\varepsilon=0,079$ при $p=250$ ГПа).

Изменение углов и длин связей в ходе сжатия фазы ТА6 показаны на рисунке 5.19 (в) и (г) соответственно. Углы α , β и θ не меняются до предкритических степеней деформации. При приближении к критическому значению деформации отмечается быстрый рост угла β и уменьшение угла θ , что является предвестником наблюдающегося фазового перехода. Угол γ медленно растет на протяжении всего процесса деформирования, в среднем на $1-2^\circ$. В конечной момент сжатия углы равны $\alpha=112^\circ$, $\beta=120^\circ$, $\gamma=82^\circ$ и $\theta=110^\circ$. Длины связей a_1 и $a_2=a_3$ линейно убывают с деформацией. В конечный момент длины связей a_1 и a_2 равны 1,26, и 1,51 Å соответственно. Отметим, что основной вклад в процесс деформации вносит изменение длин связей.

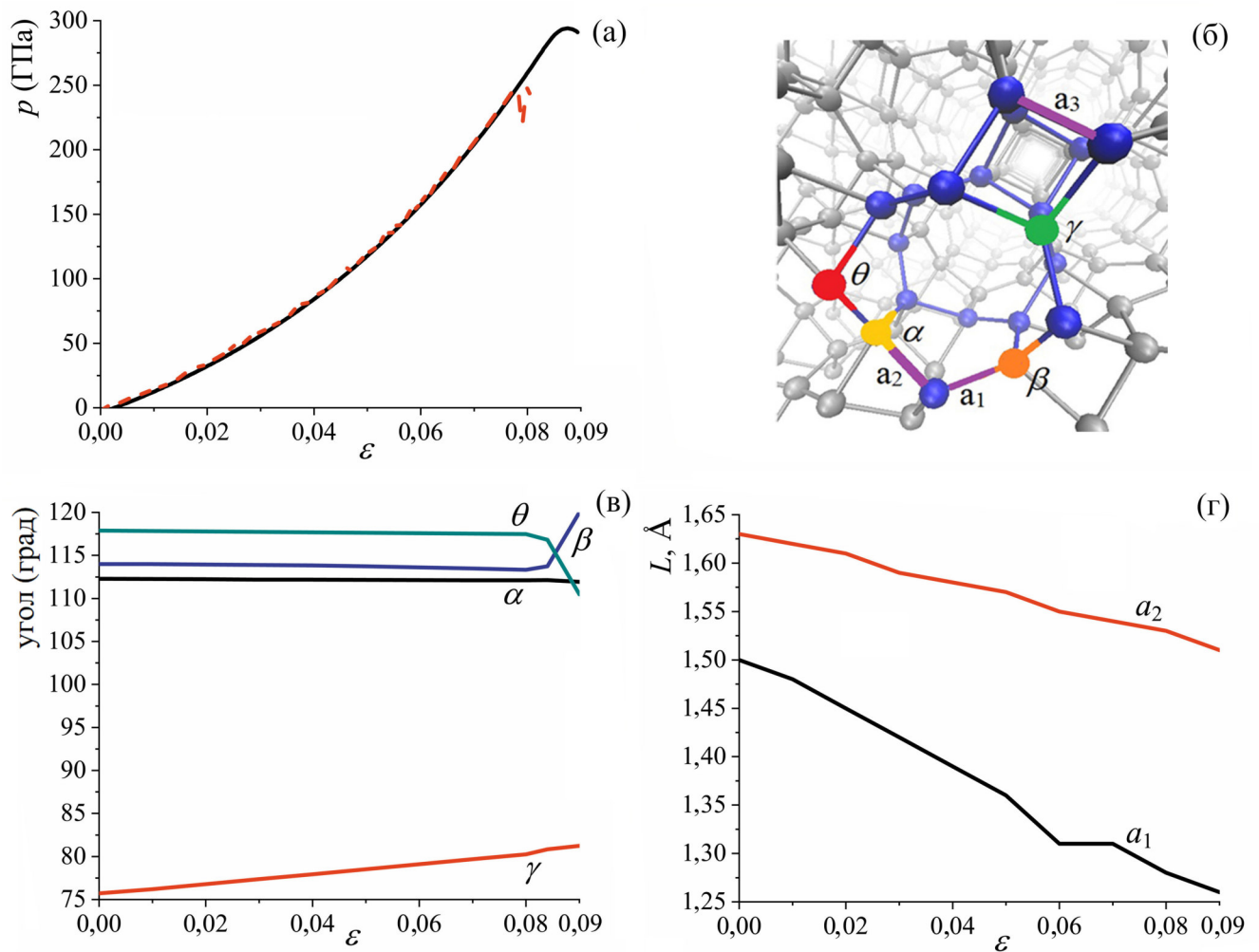


Рис. 5.19. Кривые давление-деформация для фазы ТА6 при гидростатическом сжатии при 1 К (сплошная кривая) и 300 К (пунктирная кривая) (а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе ТА6 (б). Изменение значения ковалентных углов (в) и длин связей (г) в фазе Т6 как функция времени при гидростатическом сжатии.

Для фазы ТА6 ФРР при четырех степенях деформации показаны на рисунке 5.20. Как видно из графиков при любых степенях деформирования не происходит сильного нарушения кристаллического порядка, и фаза не переходит в аморфоподобное состояние до критических значений деформации.

В таблице 5.2 приведены критические значения деформации для устойчивых тубуланов.

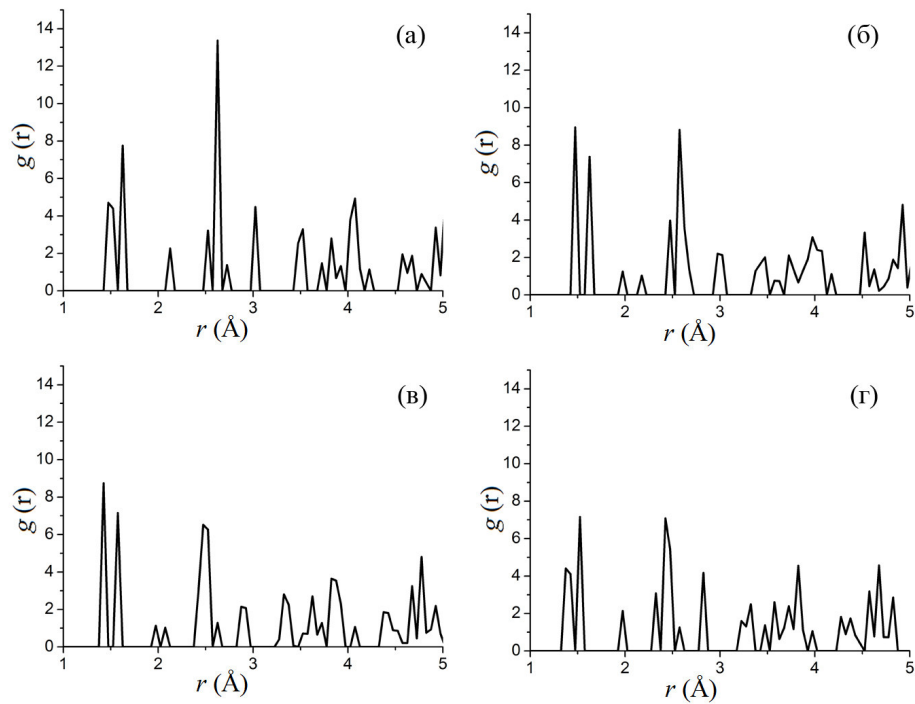


Рис. 5.20. Функция радиального распределения для фазы ТА6 при четырех степенях деформации (а) $\varepsilon=0$, (б) $\varepsilon=0,02$, (в) $\varepsilon=0,05$, (г) $\varepsilon=0,065$.

Таблица 5.2. Критические значения деформации для устойчивых алмазоподобных фаз. Здесь, t - время релаксации(пс), ε_{el} - критическое упругое напряжение, ε_{cr}^+ - критическое напряжение растяжения, ε_{cr}^- - критическое напряжение сжатия.

УАФ	t , пс	ε_{el}	ε_{cr}^+ , 1 К	ε_{cr}^+ , 300 К	ε_{cr}^- , 1 К	ε_{cr}^- , 300 К
ТА1	0,16	0,0045	0,096	0,09	0,131	0,058
ТА3	0,26	0,0073	0,093	0,091	0,094	0,074
ТА5	0,12	0,0045	0,102	0,094	0,031	0,025
ТА6	0,15	0,0021	0,128	0,124	0,072	0,086
ТА8	0,001	0,0025	0,125	0,122	0,036	0,039
ТВ	0,21	0,013	0,175	0,195	0,052	0,049

5.3. УАФ на основе листов графена

Из восьми рассмотренных УАФ на основе листов графена устойчивыми являются всего две фазы: LA3 с тетрагональной и LA6 ромбической анизотропией.

Гидростатическое растяжение

На рисунке 5.21 показано гидростатическое давление как функция деформации при растяжении для фаз LA3 и LA6 при $T=1$ К (а) и $T=300$ К (б). Кривые при $T=1$ К можно разделить на три подобласти: область упругой (до $\varepsilon=0,01$); область неупругой деформации ($0,01 < \varepsilon < 0,085$ (LA3); $0,01 < \varepsilon < 0,087$ (LA6)) и предкритическую область ($\varepsilon > 0,085$ (LA3); $\varepsilon > 0,087$ (LA6)), которые характеризуются разными механизмами деформирования. Температура не вносит значительных изменений в деформационное поведение УАФ на основе листов графена. Максимальное критическое значение деформации растяжения при $T=300$ К имеет фаза LA6 $\varepsilon=0,125$.

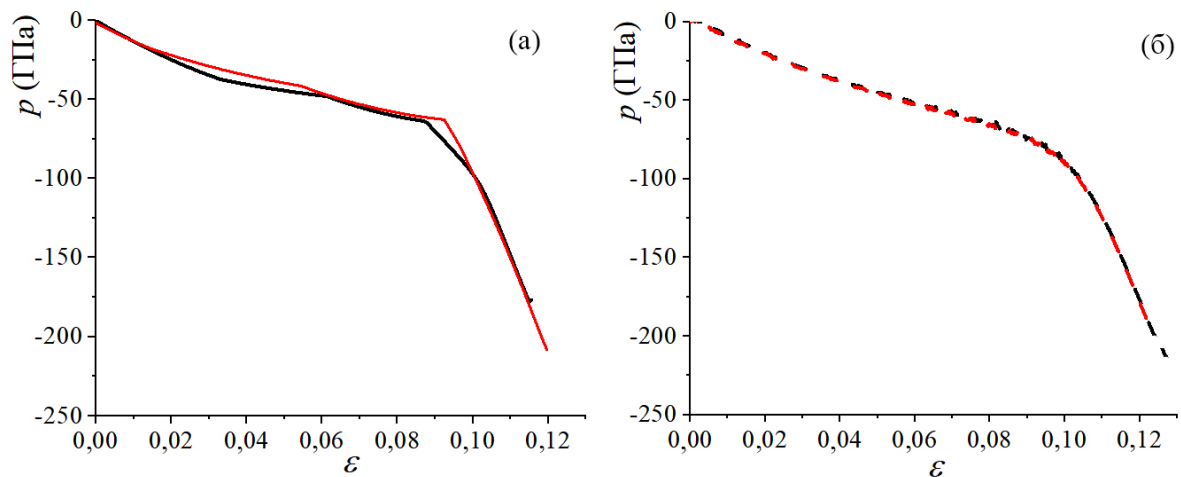


Рис. 5.21. Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых УАФ на основе листов графена LA3 (красная кривая) и LA6 (черная кривая) при растяжении при $T=1$ К (а) и при $T=300$ К (б).

На рисунке 5.22 а показаны кривые давление-деформация при гидростатическом растяжении при двух температурах $T=1$ К (сплошная линия) и $T=300$ К (пунктирная линия) для фазы LA3. Кривая деформации имеет линейно-спадающий вид, фаза растягивается равномерно на всем участке благодаря своей достаточно высокой плотности ($\rho=3,356$ г/см³), которая влияет на процесс деформации и прочностные качества исследуемой фазы. Наблюдаются три различных режима деформации: линейный упругий режим (ε до 0,01); неупругий режим (в диапазоне ε 0,011-0,085); и предкритический режим деформации (ε от 0,085 до 0,12).

На рисунке 5.22 б фрагмент с указанием основных ковалентных углов и

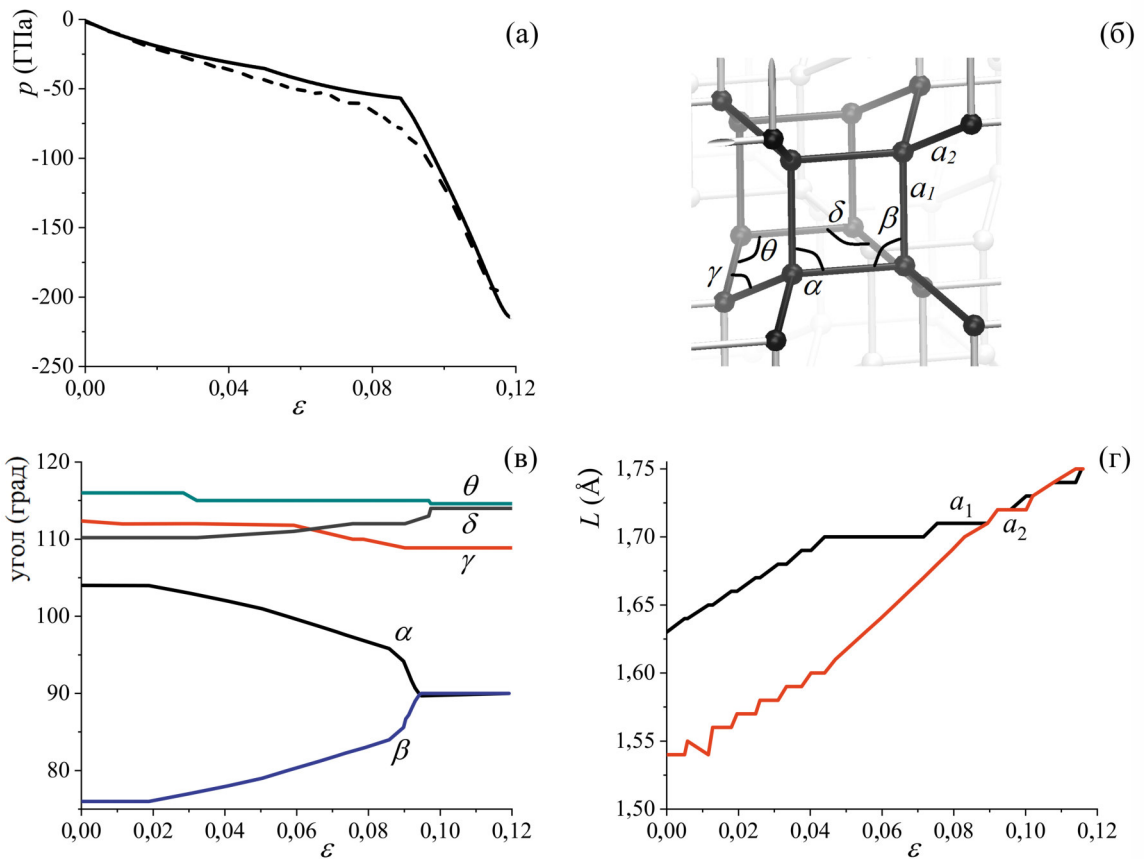


Рис. 5.22. Зависимость гидростатического давления от деформации для фазы LA3 при гидростатическом растяжении при температуре $T=1$ К (сплошная кривая) и $T=300$ К (пунктирная кривая)(а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе LA3 (б). Изменение значения ковалентных углов (в) и длин связей (г) как функция деформации.

связей определяющих структурные превращения фазы, а на 5.22 в и г показаны изменения длин связей и углов как функция деформации. Связи a_1 и a_2 , характеризующие фазу LA3, имеют начальные значения соответственно $1,54 \text{ \AA}$ и $1,63 \text{ \AA}$. В линейном упругом режиме имело место удлинение характерных связей до $a_1=1,64 \text{ \AA}$ и $a_2=1,55 \text{ \AA}$. На участке от 0,044 до 0,073 связь a_1 не меняется, после чего в предкритической области начинает расти. Связь a_2 в течение всего процесса деформирования почти линейно растет и дает наибольший вклад в процесс растяжения. В конечный момент длины связей достигают значений $a_1=a_2=1,75 \text{ \AA}$.

Углы α и β демонстрируют наибольшее изменение в неупругом режиме, в то время как три остальных угла γ , θ и δ показывают меньшее изменение за все время деформирования ($3-5^\circ$). Далее в области критической деформации идет

резкое уменьшение или повышение значения угла с образованием плато после $\varepsilon=0,095$. Углы α и β меняются зеркально и возвращаются к значениям, которые наблюдались до релаксации фазы. Вблизи критической деформации углы равны $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=109^\circ$ и $\theta=115^\circ$, $\delta=114^\circ$.

На рисунке 5.23 а представлено то же, что на рисунке 5.22, но для фазы LA6. До значения деформации около 0,01 наблюдается область упругости, от 0,01 до 0,087 - область неупругой необратимой деформации, а в диапазоне от 0,087 идет предкритическая деформация. В области неупругой деформации происходит наиболее сильное растяжение и фаза начинает необратимо разрушаться вблизи $\varepsilon=0,9$. Плотность фазы также достаточно высокая ($\rho=3,071$ г/см³). Температура оказывает слабое влияние на процесс деформирования.

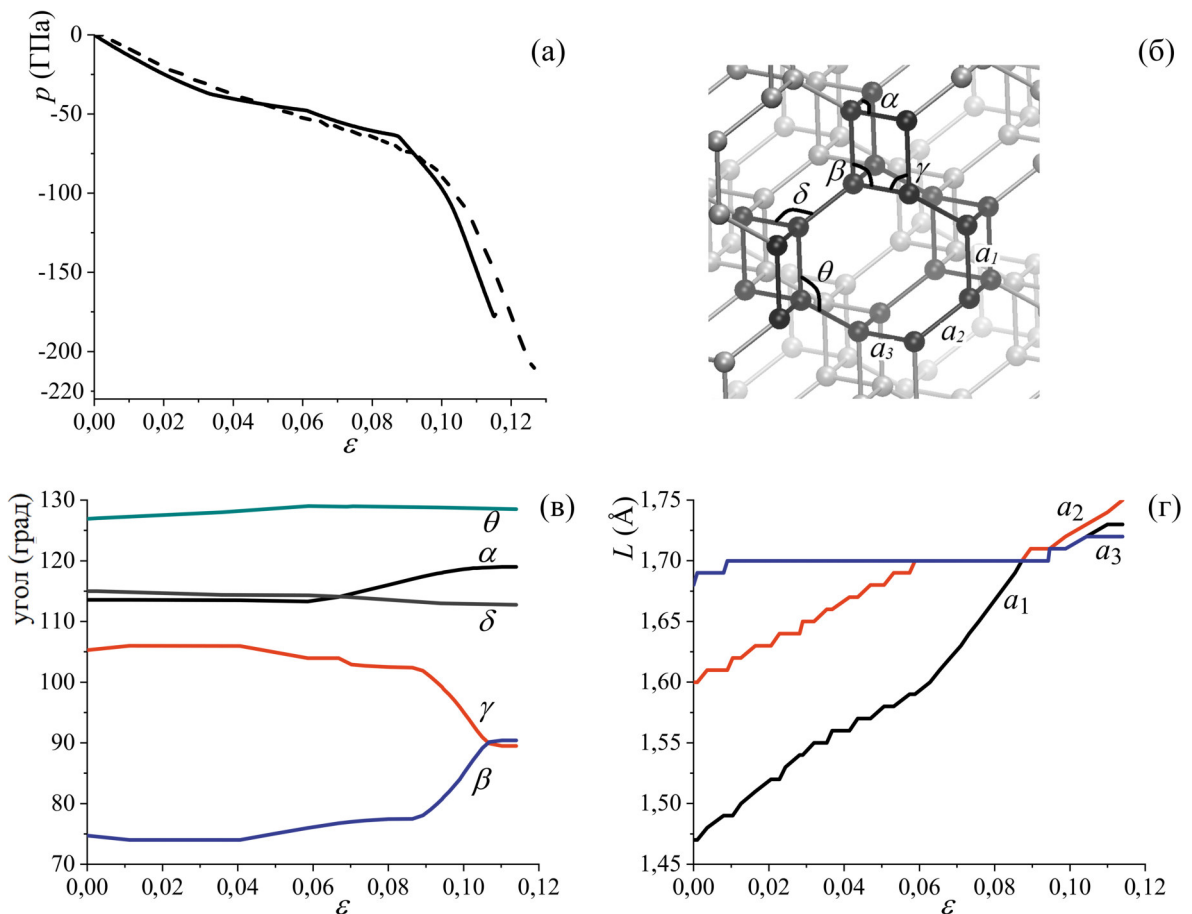


Рис. 5.23. Зависимость гидростатического давления от деформации для фазы LA6 при гидростатическом растяжении при температуре $T=1$ К (сплошная кривая) и $T=300$ К (пунктирная кривая)(а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе LA6 (б). Изменение значения длин связей (в) и ковалентных углов (г) как функция времени.

Характеризующие фазу углы α , β , γ , θ и δ показаны на рисунке 5.23 в. Анализ показал, что углы θ и δ практически не меняются в процессе деформации. Угол α не меняет своих значений до $\varepsilon=0,06$, затем увеличивается на 5° . Углы β и γ изменяются прямо противоположно друг другу: β незначительно растет в области неупругой деформации, а γ уменьшается, и с приближением к области предкритической деформации (после $\varepsilon=0,09$) начинают резко менять значения, пока не сходятся в плато на $\varepsilon=0,105$. Вблизи критической деформации значения углов составили $\alpha=119^\circ$, $\beta=91^\circ$, $\gamma=89^\circ$, $\theta=128^\circ$ и $\delta=113^\circ$.

На рисунке 5.23 г показана зависимость изменения длин связей от деформации. В упругом режиме (после $\varepsilon=0,01$) длины связей a_1 и a_2 постепенно увеличиваются, а длина связи a_3 меняется мало. Связи a_1 и a_2 за время деформации изменяются на 17% и 8% соответственно, и вносят основной вклад в процесс деформирования фазы в неупругом режиме. Связь a_3 с достижением предкритических значений деформаций увеличивается примерно на 1%. В конечный момент значения длин связей становятся примерно равны и составляют $a_1=1,73 \text{ \AA}$, $a_2=1,75 \text{ \AA}$ и $a_3=1,72 \text{ \AA}$.

Ранее поведение на растяжение фазы LA3 также изучалось в [86, 194], где рассчитанная прочность на растяжение в осевом и радиальном направлениях составляет 112,36 ГПа и 93,8 ГПа соответственно [86]; 75,1 ГПа [194]; 78,9 ГПа [195]. В настоящей работе давление для гидростатического растяжения LA3 перед критическим режимом деформации равно 70 ГПа, что хорошо согласуется с предыдущими результатами.

Гидростатическое сжатие

На рисунке 5.24 представлено гидростатическое давление как функция деформации при сжатии для фаз LA3 и LA6. Различие в ходе кривых не наблюдается как при 1 К, так и при 300 К. Деформация фазы LA3 идет равномерно и достигает критического значения при $\varepsilon=0,075$. В то время как у фазы LA6 в диапазоне деформаций 0,085-0,09 происходит изменение механизма деформации и на кривой

появляется небольшое плато. Из рисунка 5.24 б видно, что температура незначительно уменьшает критическую деформацию фазы LA3, и для LA6 уменьшает критическую деформацию на ≈ 30 ГПа.

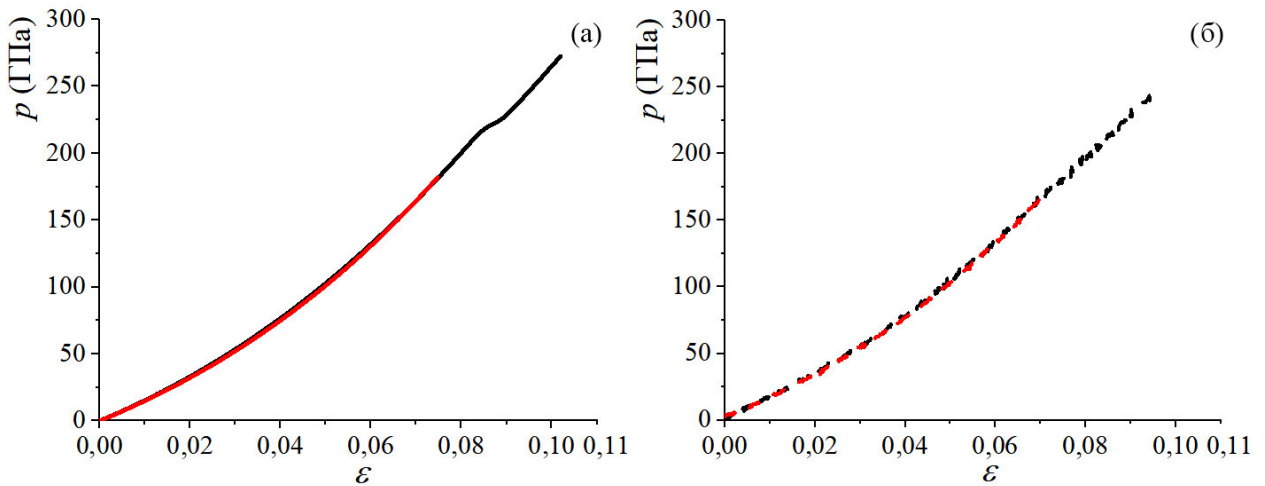


Рис. 5.24. Гидростатическое давление как функция деформации для устойчивых УАФ на основе листов графена LA3 (красная кривая) и LA6 (черная кривая) при сжатии при $T=1$ К (а) и при $T=300$ К (б).

На рисунках 5.25 а, 5.27 а показана зависимость гидростатического сжатия от деформации для фазы LA3 (рисунок 5.25 а) и LA6 (рисунок 5.27 а) при двух температурах 1 К (сплошная кривая) и 300 К (пунктирная кривая). На рисунках 5.25 б, 5.27 б показан единичный структурный элемент, а на рисунках 5.25 в, г, 5.27 в, г показано изменение длин связей и углов для фаз LA3 и LA6 соответственно.

Для обеих фаз сжатие проводилось до плотностей $4,0 \text{ г/см}^3$, что близко к плотности алмаза при высоком давлении [196-198]. Как видно из рисунков, структуры УАФ на основе графена остаются стабильными даже до высоких давлений с максимальным значением 180 ГПа (для LA3) и 250 ГПа (для LA6). Температура незначительно влияет на механическое поведение УАФ при гидростатическом сжатии: понижает критическое давление. Тем не менее, качественно кривые давления-деформации при 1 К и 300 К похожи.

Из рисунка 5.25 г видно, что кривые зависимости длины связи от деформации имеют равномерный линейно-ниспадающий вид. На графике показано всего две

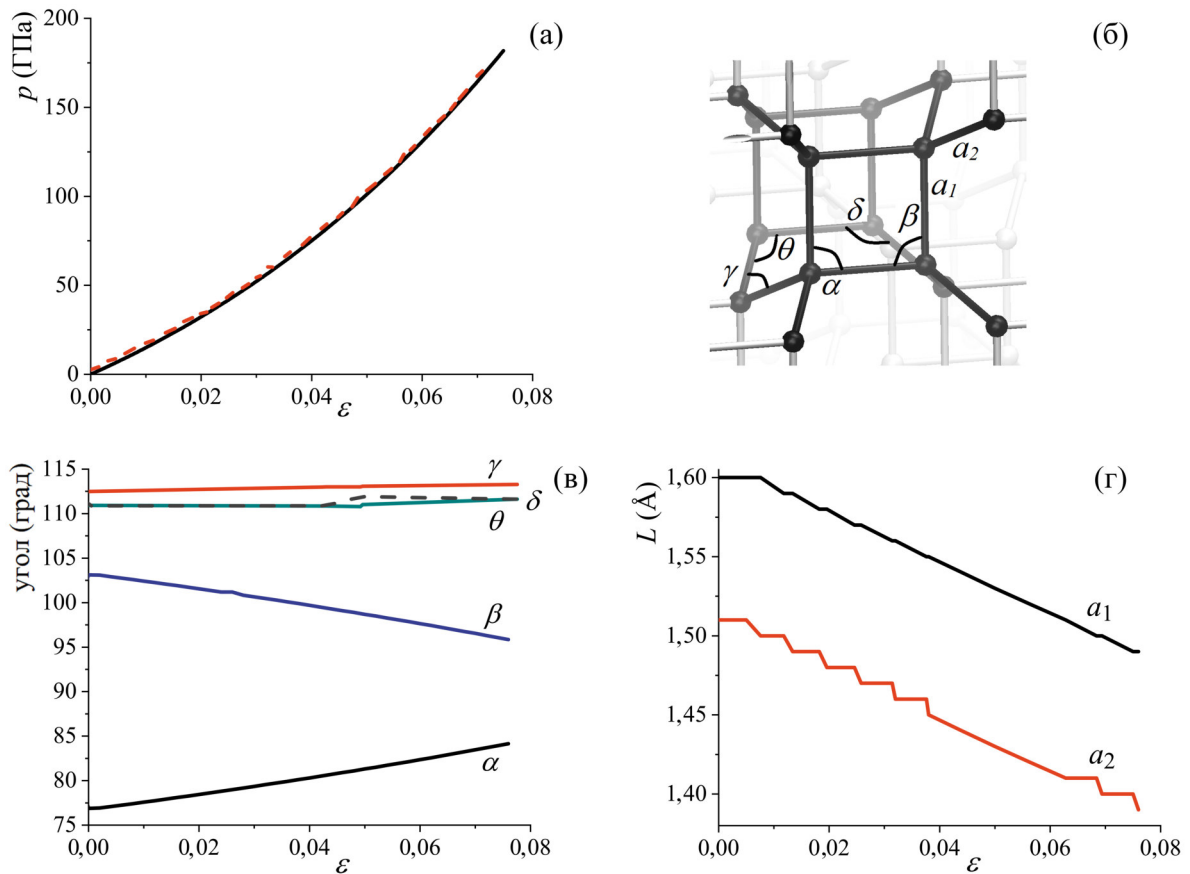


Рис. 5.25. Зависимость гидростатического давления от деформации для фазы LA3 при гидростатическом сжатии при температуре $T=1$ К (сплошная кривая) и $T=300$ К (пунктирная кривая) (а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе фазы LA3 (б). Изменение значения ковалентных углов (в) и длин связей (г) как функция деформации.

связи, так как a_1 и a_3 изменяются при сжатии одинаково (имеют идентичные значения). Все три связи вносят свой вклад в сжатие фазы и уменьшаются на величину $0,11 \text{ \AA}$ (или на 7,5%) меняются от начальных значений $1,6 \text{ \AA}$ и $1,51 \text{ \AA}$ до $a_1=1,49 \text{ \AA}$ и $a_2=1,39 \text{ \AA}$.

На рисунке 5.25 в анализируемые углы α и β изменяются зеркально относительно друг друга. Остальные три угла γ , θ и δ практически не меняются (на $1,5^\circ$ в среднем). Таким образом, за сжимаемость фазы LA3 отвечает изменение всех основных связей, а также углов α и β . В конечный момент углы составляют $\alpha=84^\circ$, $\beta=96^\circ$, $\gamma=113^\circ$, $\theta=111^\circ$ и $\delta=111^\circ$.

На рисунке 5.26 показан график ФРП для фазы LA3, откуда видно, что перехода в аморфоподобное состояние не происходит.

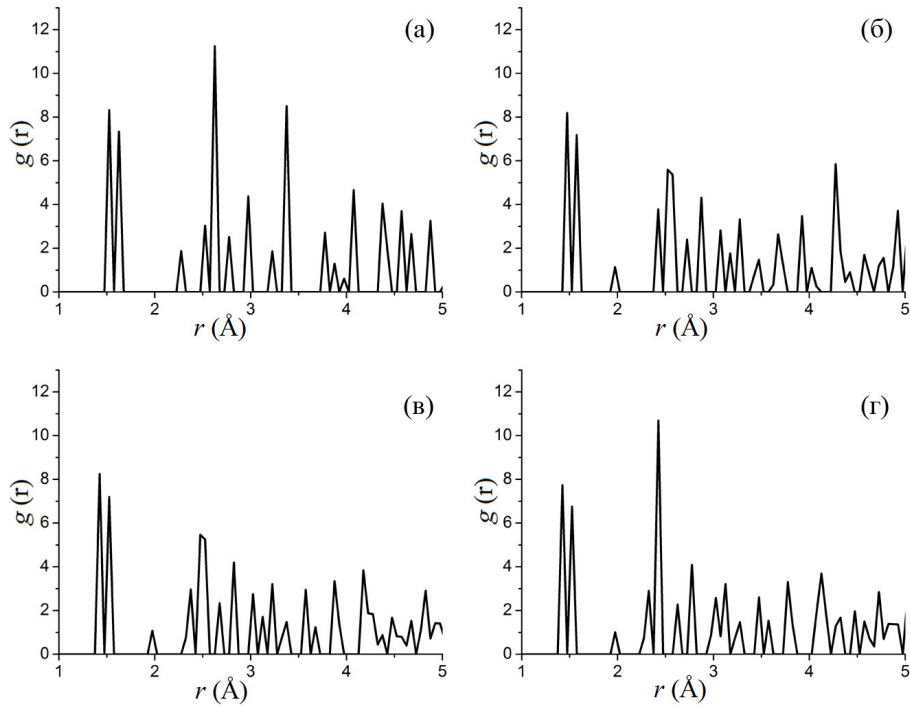


Рис. 5.26. Функция радиального распределения для фазы LA3 при четырех степенях деформации (а) $\varepsilon=0$, (б) $\varepsilon=0,03$, (в) $\varepsilon=0,05$, (г) $\varepsilon=0,07$.

Из рисунка 5.27 видно, что деформирование фазы LA6 протекает равномерно, с небольшим плато при $\varepsilon=0,085$. Как и в случае с растяжением углы β и γ изменяются зеркально; θ и δ изменяются аналогично друг другу: в области неупругой деформации изменение углов минимальное, а с приближением к значению $\varepsilon=0,085$ резко уменьшаются на $4-5^\circ$ и $2-3^\circ$ соответственно. Угол α практически не меняет своих значений. В конечный момент углы составляют $\alpha=113^\circ$, $\beta=85^\circ$, $\gamma=95^\circ$, $\theta=113^\circ$ и $\delta=110^\circ$.

Все три связи a_1 , a_2 и a_3 равномерно уменьшаются при деформации фазы, и с достижением значения деформации 0,083 практически перестают изменяться. Для LA6 три постоянные решетки изменяются от начальных значений $1,6 \text{ \AA}$, $1,46 \text{ \AA}$ и $1,67 \text{ \AA}$ до $1,31 \text{ \AA}$, $1,43 \text{ \AA}$ и $1,52 \text{ \AA}$ соответственно.

Пунктирные кривые показанные на рисунках 5.23 а и 5.25 а описывают процесс деформации при температуре. Температура влияет на процесс гидростатического сжатия уменьшая критические значения деформации и давления.

На рисунке 5.28 представлен график ФРП для фазы LA6 при четырех степе-

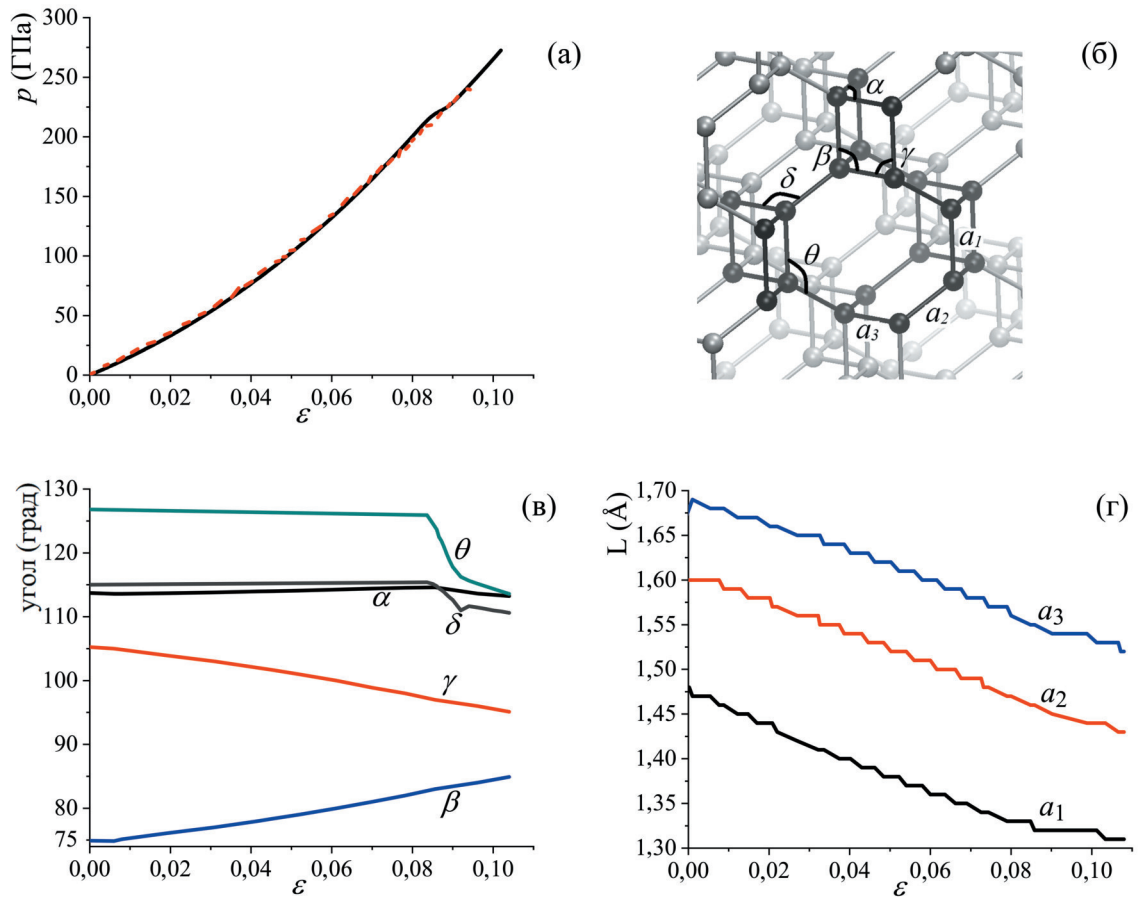


Рис. 5.27. Зависимость гидростатического давления от деформации для фазы LA6 при гидростатическом сжатии при температуре $T=1$ К (сплошная кривая) и $T=300$ К (пунктирная кривая) (а). Обозначение анализируемых связей и углов на единичном структурном элементе LA6 (б). Изменение значения длин связей (в) и ковалентных углов (г) как функция деформации.

нях деформации. Видно, что структура в процессе сжатия сохраняет кристаллический порядок.

В таблице 5.3 приведены критические значения деформации для УАФ на основе листов графена.

Таблица 5.3. Критические значения деформации для устойчивых УАФ. Здесь, t - время релаксации(пс), ε_{el} - критическое упругое напряжение, ε_{cr}^+ - критическое напряжение растяжения, ε_{cr}^- - критическое напряжение сжатия.

УАФ	t , пс	ε_{el}	ε_{cr}^+ , 1 К	ε_{cr}^+ , 300 К	ε_{cr}^- , 1 К	ε_{cr}^- , 300 К
LA3	0,2	0,01	0,12	0,127	0,076	0,07
LA6	0,23	0,01	0,117	0,123	0,105	0,095

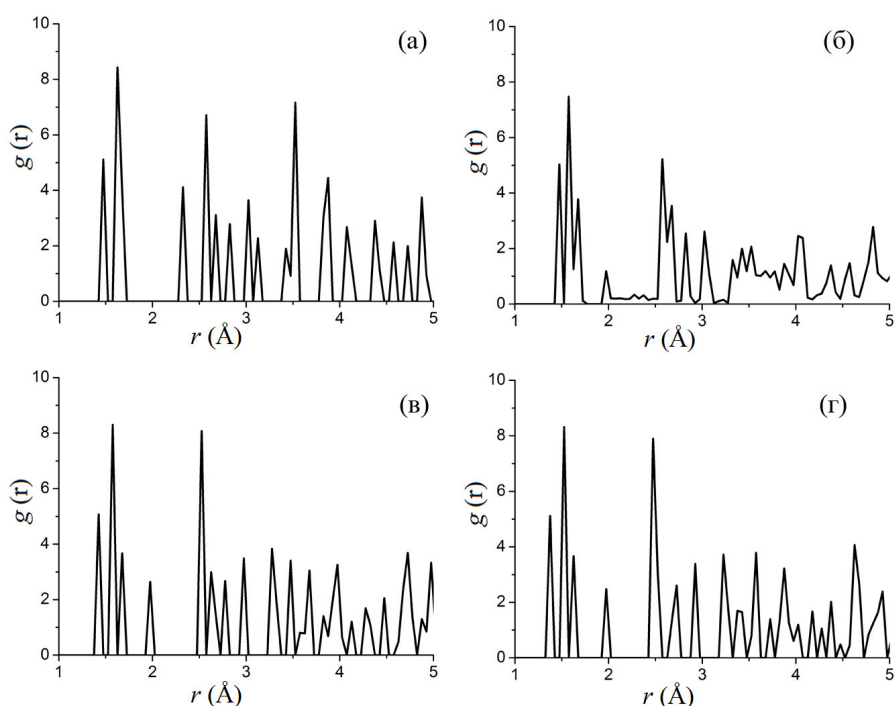


Рис. 5.28. Функция радиального распределения для фазы LA6 при четырех степенях деформации (а) $\varepsilon=0$, (б) $\varepsilon=0,01$, (в) $\varepsilon=0,03$, (г) $\varepsilon=0,05$.

Можно сделать вывод, что для обеих фаз частично деформационным механизмом является уменьшение валентных связей и, частично - изменение двух ковалентных углов в ромбических элементах структуры. Детальный анализ фазы LA3 показывает, что структурные элементы типа "куб" в процессе релаксации превращаются в ромбы, но при высоком уровне деформации происходит обратное преобразование, как это обсуждалось на примере фуллерена CA7 (обсуждается в подразделе 5.1). Во время деформации обратный переход происходил на финальной стадии (в случае с УАФ на основе листов графена).

5.4. Общие выводы по главе

Не смотря на то, что существует достаточно много работ, посвященных исследованию влияния гидростатического сжатия на структурные преобразования углеродных фаз, большинство таких работ касается использования гидростатического сжатия для получения sp^3 -структур с высокой плотностью из углеродных

материалов на основе отдельных полиморфов углерода, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Наиболее подходящей для сравнения структурой, близкой к УАФ, является алмаз. Ранее было показано, что алмаз может быть гидростатически сжат до значений напряжения 140 ГПа [193], что достаточно близко к значениям, полученным для фаз СА3 (120 ГПа) и СА8 (80 ГПа). Таким образом, УАФ могут рассматриваться как новые перспективные сверхпрочные структуры.

Для процесса гидростатического сжатия наблюдаются три типа трансформации структуры в зависимости от структурных особенностей фазы:

(i) переход в аморфоподобное состояние при больших сжимающих деформациях;

(ii) сохранение ближнего порядка до достижения критических значений напряжений, после чего происходит аморфизация структуры;

(iii) сохранение кристаллического порядка до высоких плотностей.

Анализ функции радиального распределения на разных уровнях деформации как при сжатии, так и при растяжении подтверждает, что алмазоподобные фазы имеют кристаллическую структуру во всем процессе деформации. Критические значения величины приложенных деформаций можно сравнить с значениями деформации алмаза для анализа полученных результатов. Ранее было показано, что алмаз может выдерживать максимальное значение растягивающих напряжений 225 ГПа, 130 ГПа и 90 ГПа соответственно для [100], [110] и [111] направлений одноосного растяжения [199] и от 80 ГПа до 200 ГПа растягивающих напряжений при деформации растяжения от 0,12 до 0,3 для разных направлений, полученных разными методами в рамках одной работы [200]. Для деформации сжатия было показано, что алмаз может быть гидростатически сжат до 140 ГПа [193], а поликристаллический алмаз может выдерживать общие осевые деформации до 15 % [201]. Для поликристаллического алмаза также наблюдается гораздо более высокая вязкость разрушения 23 % и 32 % для крупнозернистых и мелкозернистых образцов [202], что объясняется образованием пор. Следовательно полученные в работе результаты хорошо согласуются с известными из литературы, хотя прямых

экспериментальных наблюдений рассмотренных УАФ пока не существует.

Для всех рассмотренных фаз наблюдается аналогичное деформационное поведение при растяжении:

(i) немедленное изменение начальных неравновесных значений ковалентных связей и углов (число разных углов и связей зависит от типа структуры);

(ii) наличие упругой области, а также двух-трех областей неупругой деформации, характеризующихся различным механизмом растяжения;

(iii) все кривые давление-деформация могут быть охарактеризованы значительным уменьшением значения давления, которое соответствует отклонению ковалентных углов и ковалентных связей от равновесных значений;

(iv) уровень деформации составляет менее 10 %, только фаза ТВ деформируется вплоть до 20%.

Поскольку все УАФ различаются числом основных параметров решетки и базовыми валентными углами, конкретные механизмы деформации различны: для одних структур растяжение происходит в основном за счет изменения параметров решетки, для других - за счет изменения валентных углов, или одновременного изменения этих параметров. В предкритическом режиме наблюдается быстрое изменение напряжений для всех структур, сопровождающееся в основном удлинением ковалентных связей и последующим разрывом.

Заключение

В работе исследовано большое многообразие объемных углеродных наноматериалов, а именно, фуллериты, слоистые структуры и углеродные алмазоподобные фазы на основе фуллереноподобных молекул, нанотрубок и листов графена. Методом молекулярной динамики найдены их равновесные и устойчивые конфигурации, исследованы структура и свойства под действием упругой и неупругой деформации, а также температуры. Изученные углеродные наноматериалы характеризуются различным типом гибридизации в зависимости от вида структурного элемента. Среди рассмотренных материалов есть структуры с sp^2 , sp^3 , и смешанной $sp^2 - sp^3$ гибридизацией, что в значительной мере определяет их физические и структурные свойства.

Среди полученных результатов можно выделить следующие:

1. Методом молекулярной динамики исследованы объемные sp^2 и sp^3 наноструктуры, созданные на основе фуллеренов и фуллереноподобных молекул, УНТ, листов графена. В числе изученных наноструктур: фуллериты с ПК- и ГЦК-упаковкой молекул и УАФ с различной морфологией.

2. Определены устойчивые конфигурации фуллеритов и УАФ. Для УАФ предложены три критерия устойчивости, которые показывают устойчива ли структура в процессе минимизации энергии, в процессе деформирования и соблюдаются ли критерии термодинамической устойчивости. Показано, что в процессе минимизации энергии и деформирования не все УАФ остаются устойчивыми. Из 35 теоретически известных УАФ, предложенная в данной работе молекулярно-динамическая модель позволяет считать устойчивыми 14.

3. Для фуллеритов наблюдается рост жесткости под действием сжимающей деформации. Все рассмотренные кристаллы фуллерита остаются упруго деформируемыми до плотностей, близких к плотности алмаза. Фуллерит с ГЦК структурой выдерживает меньшие напряжения по сравнению с фуллеритом с ПК укладкой. Найдены фуллериты-ауксетики, причем на проявление отрицательного коэффи-

циента Пуассона влияет как тип укладки, так и тип структурной единицы.

4. Методом молекулярной динамики рассчитаны коэффициенты жесткости и податливости. С помощью аналитических методов рассчитаны коэффициент Пуассона, модуль Юнга и модуль сдвига, объемный модуль фуллеритов и УАФ. Показано, что для большинства фаз модули упругости являются ориентационно-зависимыми и в зависимости от направления растяжения могут изменяться в два-три раза.

5. Выявлены новые структуры - частичные ауксетики. Отрицательный коэффициент Пуассона имеют УАФ на основе фуллереноподобных молекул (CA2, CA3 и CA7), на основе углеродных нанотрубок (TA6, TB) и на основе листов графена (LA6), а также фуллериты на основе C48 с ПК укладкой и C60 с ГЦК укладкой.

6. Получены новые закономерности деформирования УАФ и выявлены основные механизмы деформации. При растяжении происходит постепенная перестройка валентных углов и длин связей между атомами, что и обеспечивает достаточно большие деформации растяжения до разрыва (от 9 до 12% для различных фаз). В процессе сжатия также происходит перестройка валентных углов и связей, однако уже при небольших деформациях (от 0,005 до 0,01) может начаться аморфизация структуры или происходить трансформация к кристаллической фазе с более низкой симметрией.

Данное исследование открывает много новых направлений для изучения механических свойств объемного наноструктурного углерода. Например, интересно исследование термомеханической обработки для получения объемных углеродных наноматериалов с желаемой структурой и свойствами для применения их в современных наномеханических и электронных устройствах.

Список литературы

1. Cui, X. The nano-bio interaction and biomedical applications of carbon nanomaterials / X. Cui, S. Xu, X. Wang, C. Chen // *Carbon*. – 2018. – V. 138. – P. 436.
2. Soleymani, J. Nanomaterials based optical biosensing of hepatitis: Recent analytical advancements / J. Soleymani, M. Hasanzadeh, M. H. Somi, and A. Jouyban, // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2018. – V. 107. – P. 169.
3. Yin, F. Functionalized 2D nanomaterials for gene delivery applications / F. Yin, B. Gu, Y. Lin, N. Panwar, S. C. Tjin, J. Qu, S. P. Lau, and K.-T. Yong // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – V. 347. – P. 77.
4. Novoselov. K. S. The rise of graphene / K. S. Novoselov, A. K. Geim // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6, № 3. – P. 183.
5. Wang, J.-Q. C_{20-t} carbon: a novel superhard *sp*³ carbon allotrope with large cavities / J.-Q. Wang, C.-X. Zhao, C.-Y. Niu, Q. Sun, and Y. Jia // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2016. – V. 28, № 47. – P. 475402.
6. Speltini, A. Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review / A. Speltini, D. Merli, and A. Profumo // *Analytica Chimica Acta* – 2013. – V. 783. – P. 1.
7. Idowu, A. 3D graphene foam-reinforced polymer composites – a review / A. Idowu, B. Boesl, A. Agarwal // *Carbon*. – 2018. – V. 135. – P. 52.
8. Blank, V. High-pressure polymerized phases of C₆₀ / V. Blank, S. Buga, G. Dubitsky, N. R. Serebryanaya, M. Popov, B. Sundqvist // *Carbon*. – 1998. – V. 36, № 4. – P. 319.
9. Celzard, A. Modelling of exfoliated graphite / A. Celzard, J. Mareche, G. Furdin // *Progress in Materials Science*. – 2005. – V. 50. – P. 93.
10. Stuart, S. J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions / S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 112. – P. 6472.
11. Mouhat, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems / F. Mouhat, F.-X. Coudert // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – P. 224104.

12. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская – М.: Наука. 1975. – 680 с.
13. Goldstein, R. V. Mesomechanics of multiwall carbon nanotubes and nanowhiskers / R. V. Goldstein, V. A. Gorodtsov, D. S. Lisovenko // *Physical Mesomechanics*. – 2009. – V. 12, № 1-2. – P. 38.
14. Goldstein, R. V. Negative Poisson's ratio for cubic crystals and nano/microtubes / R. V. Goldstein, V. A. Gorodtsov, D. S. Lisovenko, M. A. Volkov // *Physical Mesomechanics*. – 2014. – V. 17, № 2. – P. 97.
15. Novoselov, K. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov // *Science*. – 2004. – V. 306. – P. 666.
16. Barborini, E. Negatively curved spongy carbon / E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, G. Benedek, C. Ducati, J. Robertson // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – P. 3359.
17. Wei, D. Graphene for energy solutions and its industrialization / D. Wei, J. Kivioja // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5, № 21. – P. 10108.
18. Z. Chen, Superhydrophobic graphene-based materials: surface construction and functional applications / Z. Chen, L. Dong, D. Yang, H. Lu // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25. – P. 5352.
19. Zhang, X. Exceptional thermal interface properties of a three-dimensional graphene foam / X. Zhang, K. K. Yeung, Z. Gao, J. Li, H. Sun, H. Xu, K. Zhang, M. Zhang, Z. Chen, M. M. F. Yuen, S. Yang // *Carbon*. – 2014. – V. 66. – P. 201.
20. Xiao, L. Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes / L. Xiao, J. Damien, J. Luo, H. D. Jang, J. Huang, Z. He // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 208. – P. 187.
21. Glukhova, O. E. New 2D graphene hybrid composites as an effective base element of optical nanodevices / O. E. Glukhova, I. S. Nefedov, A. S. Shalin, and M. M. Slepchenkov // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2018. – V. 9. – P. 1321.
22. Pincak, R. Electronic properties of bilayer fullerene onions / R. Pincak, V. V. Shunaev, J. Smotlacha, M. M. Slepchenkov, O. E. Glukhova // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2017. – V. 25. – P. 607.

23. Детонационный наноалмаз / В. А. Плотников, Д. Г. Богданов, С. В. Макаров – Изд-во Алтайского государственного университета. Барнаул. 2014. 224 с.
24. Plotnikov, V. A. Graphite formation in diamond-like carbon thin films / V. A. Plotnikov, B. Dem'yanov, V. Yartsev, C. Solomatin // Letters on Materials. – 2017. – V. 7, № 3. – P. 234.
25. D. G. Bogdanov, Thermodesorption of impurities from detonation nanodiamond / D. G. Bogdanov, S. V. Makarov, V. A. Plotnikov // Technical Physics Letters. – 2012. – V. 38. – P. 199.
26. Katin, K. P. Stone-Wales defects in nitrogen-doped C₂₀ fullerenes: Insight from ab initio calculations / K. P. Katin, M. M. Maslov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2018. – V. 96. – P. 6.
27. Novikov, N. Effect of DFT functional on the energy and electronic characteristics of carbon compounds with the unconventional geometry of the framework / N. Novikov, M. Maslov, K. Katin, V. Prudkovskiy // Letters on Materials. – 2017. – V. 7, № 4. – P. 433.
28. Katin, K. P. Thermal stability of nitro derivatives of hydrocarbon cubane / K. P. Katin, M. M. Maslov // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – V. 5. – P. 770.
29. Grishakov, K. S. Strain-induced semiconductor-to-metal transitions in C₃₆-based carbon peapods: Ab initio study / K. S. Grishakov, K. P. Katin, M. M. Maslov // Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 84. – P. 112.
30. Chernozatonskii, L. A. Features of 30° Moiré graphene bilayers with folded holes / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin // JETP Letters. – 2018. – V. 107. – P. 315.
31. Chernozatonskii, L. A. Formation, structure, and properties of “welded” h-BN/graphene compounds / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, A. A. Artyukh // JETP Letters. – 2016. – V. 104. – P. 43.
32. Chernozatonskii, L. A. Bigraphene nanomeshes: Structure, properties, and formation / L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, A. A. Artyukh // JETP Letters. – 2014. – V. 99. – P. 309.
33. Glukhova, O. E. Molecular dynamics as the tool for investigation of carbon nanostructures properties / O. E. Glukhova // Thermal Transport in Carbon-Based

Nanomaterials by Editor Gang Zhang, 1st Edition, Imprint: Elsevier, 2017, 382 p., Hardcover ISBN: 9780323462402. P. 267-290.

34. Berinskii, I. A hyperboloid structure as a mechanical model of the carbon bond / I. Berinskii, A. Krivtsov // International Journal of Solids and Structures. – 2016. – V. 96. – P. 145.

35. Корзникова, Е.А. Дискретный бризер на краю листа графена ориентации "кресло" / Е.А. Корзникова, А.В. Савин, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, Р.Р. Мулюков // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – В. 96. – С. 238.

36. Баимова, Ю.А. Скорости звука и плотности фононных состояний в однородно деформированном плоском листе графена / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь // Физика твердого тела. – 2012. – В 54, № 4. – С. 813.

37. Корзникова, Е.А. Дискретный бризер на краю листа графена ориентации кресло / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С. В. Дмитриев // ФПСМ. – 2012. – В. 9, №. 4-2. – С. 617.

38. Дмитриев, С.В. Границы устойчивости плоского листа графена при деформации в плоскости / С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова, А. В. Савин, Ю. С. Кившарь // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – В. 93, №10. – С. 632.

39. Dmitrie, S. V. Gap discrete breathers in 2D and 3D crystals / S. V. Dmitriev // Letters on Materials. – 2011. – V. 1, №2. – P. 78.

40. Savin, A. V. Dynamics of planar soliton waves in graphene nanoribbons / A. V. Savin, Yu. S. Kivshar // Letters on Materials. – 2011. – V. 1, №1. – P. 3.

41. Baimova, J. A. Interaction of atomic force microscope tip with ripples in graphene nanoribbons / J. A. Baimova, K. Zhou // Letters on Materials. – 2012. – V. 2, №. 3. – P. 139.

42. Baimova, J. A. Effect of Stone-Thrower-Wales defect on structural stability of graphene at zero and finite temperatures / J. A. Baimova, L. Bo, S. V. Dmitriev, K. Zhou, A. A. Nazarov // Europhysics Letters. – 2013. – V. 103. – P. 46001.

43. Kuksin, A. Y. Molecular simulation as a scientific base of nanotechnologies in power engineering / A. Y. Kuksin, G. E. Norman, V. V. Stegailov, A. V. Yanilkin // Journal of

Engineering Thermophysics. – 2009. – V. 18. – P. 197.

44. Lankin, A. V. Atomistic simulation of the interaction of an electrolyte with graphite nanostructures in perspective supercapacitors / A. V. Lankin, G. E. Norman, V. V. Stegailov // High Temperature. – 2010. – V. 48. – P. 837.

45. Galashev, A. E. Computer simulation of thin nickel films on single-layer graphene / A. E. Galashev and V. A. Polukhin // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – P. 2368.

46. Galashev, A. E. Molecular dynamics simulation of compression of single-layer graphene / A. E. Galashev, S. Y. Dubovik // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – P. 1976.

47. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – V. 136. – P. B864.

48. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review. – 1965. – V. 140. – P. A1133.

49. Giannozzi, P. *Ab-initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors / P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – P. 7231.

50. Baroni, S. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. Gironcoli, A. D. Corso, P. Giannozzi // Reviews of Modern Physics. – 2001. – V.73. – P. 515.

51. Gonze, X. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory / X. Gonze, C. Lee // Physical Review B. – 1997. – V 55. – P. 10355.

52. Yan, J.A. Phonon dispersions and vibrational properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene: Density-functional perturbation theory / J.A. Yan, W. Y. Ruan, M. Y. Chou // Physical Review B. – 2008. – V. 77. – P. 125401.

53. Mounet, N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives / N. Mounet, N. Marzari // Physical Review B. – 2005. – V. 71. – P. 205214.

54. Saha, S. K. Phonons in few-layer graphene and interplanar interaction: A first-principles study / S. K. Saha, U. V. Waghmare, H. R. Krishnamurthy, A. K. Sood // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – p. 165421.
55. Kong, B. D. First-principles analysis of lattice thermal conductivity in monolayer and bilayer graphene / B. D. Kong, S. Paul, M. B. Nardelli, K. W. Kim // *Physical Review B*. – 2009. – V. 80. – P. 033406.
56. Fasolino, A. Intrinsic ripples in graphene / A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – P. 858.
57. Zakharchenko, K. V. Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation / K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, A. Fasolino // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102. – P. 046808.
58. Tenenbaum, A. Stationary non-equilibrium states by molecular dynamics. Fourier's law / A. Tenenbaum, G. Ciccotti, R. Gallico // *Physical Review A*. – 1982. – V. 25. – P. 2778.
59. Heat transfer physics / M. Kaviany – Cambridge University Press, 2009. – 661 P.
60. Evans, D. J. Homogeneous algorithm for thermal conductivity. application of noncanonical linear response theory / D. J. Evans // *Physics Letters A*. – 1982. – V. 91. – P. 457.
61. Maeda, A. Lattice thermal conductivity via homogeneous nonequilibrium molecular dynamics / A. Maeda, T. Munakata // *Physical Review E*. – 1995. – V. 52. – P. 234.
62. Donadio, D. Thermal conductivity of isolated and interacting carbon nanotubes: comparing results from molecular dynamics and the Boltzmann transport equation / D. Donadio, G. Galli // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 99. – P. 255502
63. Lakes, R. Foam structures with a negative Poisson's ratio / R. Lakes // *Science*. – 1987. – V. 235. – P. 1038.
64. <https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>
65. Кобелев, Н. П. Упругие модули монокристаллического C_{60} / Н. П. Кобелев, Р. К. Николаев, Я. М. Сойфер, С. С. Хасанов // *Физика твердого тела*. – 1998. – V. 40, №. 1. – P. 173.

66. Kobelev, N. P. Relaxation contribution to shear moduli of the low-temperature phase of solid C_{60} / N. P. Kobelev // *Physics of the Solid Stat.* – 2002. – V. 44. – P. 195–198.
67. Kobelev, N. P. Temperature dependence of elastic moduli for solid C_{60} / N. P. Kobelev, R. K. Nikolaev, N. S. Sidorov, Ya. M. Soifer // *Physics of the Solid State.* – 2001. – V. 43. – P. 2344.
68. Беленков, Е. А. Алмазоподобные фазы, получаемые из фуллереноподобных кластеров / Е. А. Беленков, В. А. Грешняков // *Физика твердого тела.* – 2015. – В. 57, № 11. – С. 2262.
69. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 167 с.
70. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение. свойства. Применения / В. Ю. Долматов – Изд-во ГПУ. СПб. 2003. – 344 с.
- 71 Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes processing, properties and applications / H. O. Pierson, – Noyes Publications, 1994. – 419 p.
72. B. Wen, First-principles studies of diamond polytypes / B. Wen, J. Zhao, M. J. Bucknum, P. Yao, T. Li // *Diamond and Related Materials.* – 2008. – V. 17. – P. 356.
73. Pokropivny, V. V. Structure of cubic graphite: Simple cubic fullerite C_{24} / V. V. Pokropivny, A. V. Pokropivny // *Physics of the Solid State.* – 2004. – V. 46. – P. 392.
74. Бекенев, В. Л. Электронная структура и модули упругости новой аллотропной модификации углерода - простого кубического фуллерита C_{24} / В. Л. Бекенев, В. В. Покропивный // *Физика твердого тела.* – 2006. – В. 48, № 7. – С. 1324.
75. Crain, J. Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. I. *Ab-initio* treatment / J. Crain, S. J. Clark, G. J. Ackland, M. C. Payne, V. Milman, P. D. Hatton, B. J. Reid // *Physical Review B.* – 1994. – V. 49. – P. 5329.
76. Domingos, H. S. Carbon allotropes and strong nanotube bundles / H. S. Domingos // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2004. – V. 16. – P. 9083.
77. Pichierri, F. Substituent effects in cubane and hypercubane: a DFT and QTAIM study / F. Pichierri // *Theoretical Chemistry Accounts.* – 2017. – V. 136. – P. 114.

78. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз / В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, В. М. Березин – Издательский центр ЮУрГУ, Челябинск, 2012. – 150с.
79. Belenkov, E. A. Structure of carbinoid nanotubes and carbinofullerenes / E. A. Belenkov, I. V Shakhova // *Physics of the Solid State*. – 2011. – V. 53. – P. 2385.
80. Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев / Е.А. Беленков, В. А. Грешняков // *Физика твердого тела*. – 2015. – В. 57, № 1. – С. 192.
81. Беленков, Е. А. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L6, L4-8, L3-12 и L4-6-12 / Е. А. Беленков, А. Е. Коченгин // *Физика твердого тела*. – 2015. – В. 57, № 10. – С. 2071.
82. sacada.sctms.ru
83. Belenkov, E. A. Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8 / E. A. Belenkov, M. M. Brzhezinskaya, V. A. Greshnyakov // *Diamond Related Materials*. – 2014. – V. 50. – P. 9.
84. Greshnyakov, V. A. Formation of diamond-like phases from hexagonal and tetragonal graphene layers / V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* – 2018. – V. 82, № 9. – P. 1209.
85. Baughman, R. H. A carbon phase that graphitizes at room temperature / R. H. Baughman, A. Y. Liu, C. Cui, P. J. Schields // *Synthetic Metals*. – 1997. – V. 86, № 1-3. – P. 2371.
86. Zhao, Z. Three dimensional carbon-nanotube polymers / Z. Zhao, B. Xu, L.-M. Wang, X.-F. Zhou, J. He, Z. Liu, H.-T. Wang, Y. Tian // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – P. 7226.
87. Flores-Livas, J. A. Raman activity of sp^3 carbon allotropes under pressure: A density functional theory study / J. A. Flores-Livas, L. Lehtovaara, M. Amsler, S. Goedecker, S. Pailhès, S. Botti, A. S. Miguel, M. A. L. Marques // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85, № 15. – P. 155428.
88. Hu, M. Superhard and high strength yne-diamond semimetals / M. Hu, Q. Huang, Z. Zhao, B. Xu, D. Yu, J. He // *Diamond Related Materials*. – 2014. – V. 46. – P. 15–20.

89. Mujica, A. Low-energy tetrahedral polymorphs of carbon, silicon, and germanium / A. Mujica, C. J. Pickard, R. J. Needs // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91, № 21. – P. 214104.
90. Zhu, Q. Systematic search for low-enthalpy sp^3 carbon allotropes using evolutionary metadynamics / Q. Zhu, Q. Zeng, A. R. Oganov // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85, № 20. – P. 201407.
91. Boulfelfel, S. E. Novel sp^3 forms of carbon predicted by evolutionary metadynamics and analysis of their synthesizability using transition path sampling / S. E. Boulfelfel, Q. Zhu, A. R. Oganov // *J. Superhard Mater.* – 2012. – V. 34, № 6. – P. 350.
92. Li, Z.-Z. *Ab-initio* prediction of superdense tetragonal and monoclinic polymorphs of carbon / Z.-Z. Li, J.-T. Wang, L.-F. Xu, C. Chen // *Physical Review B*. – 2016. – V. 94, № 17. – P. 174102.
93. Zhao, C.-X. H18 carbon: A new metallic phase with sp^2 - sp^3 hybridized bonding network / C.-X. Zhao, C.-Y. Niu, Z.-J. Qin, X. Y. Ren, J.-T. Wang, J.-H. Cho, Y. Jia // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6, №1. – P. 21879.
94. Li, Q. Superhard monoclinic polymorph of carbon / Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov, H. Wang, H. Wang, Y. Xu, T. Cui, H.-K. Mao, G. Zou // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102, № 17. – P. 175506.
95. Belenkov, E. A. Modeling of phase transitions of graphites to diamond-like phases / E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov // *Physical Solid State*. – 2018. – V 60, № 7. – P. 1294.
96. Bundy, F. P. Hexagonal diamond – a new form of carbon / F. P. Bundy, J. S. Kasper // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – V. 46, № 9. – P. 3437.
97. Foote, A. E. A new locality for meteoric iron with a preliminary notice of the discovery of diamonds in the iron / A. E. Foote // *American Journal of Science*. – 1891. – V. Ser. 3 - 42, № 251. – P. 413.
98. Kulnitskiy, B. Polytypes and twins in the diamond - lonsdaleite system formed by high-pressure and high temperature treatment of graphite / B. Kulnitskiy, I. Perezhogin,

- G. Dubitsky, V. Blank // *Acta Crystallographica Section B*. – 2013. – V. 69, № 5. – P. 474.
99. Baughman, R. H. Tubulanes: carbon phases based on crosslinked fullerene tubules / R. H. Baughman, D. S. Galvão // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – V. 211, № 1. – P. 110.
100. Umemoto, K. Body-centered tetragonal C_4 : A viable sp^3 carbon allotrope / K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, S. Saito, T. Miyake // *Physical Review Letters*. – 2010. – V. 104, № 12. – P. 125504.
101. Xu, Y. Theoretical hardness and ideal tensile strength of bct- C_4 / Y. Xu, F. Gao, X. Hao // *Physica Status Solidi (RRL)*. – 2010. – V. 4, № 8-9. – P. 200.
102. Badding, J. V. FLAPW investigation of the stability and equation of state of rectangulated carbon / J. V. Badding, T. J. Scheidemantel // *Solid State Communications*. – 2002. – V. 122, № 9. – P. 473.
103. Strong, R. T. Systematic prediction of crystal structures: An application to sp^3 -hybridized carbon polymorphs / R. T. Strong, C. J. Pickard, V. Milman, G. Thimm, B. Winkler // *Physical Review B*. – 2004. – V. 70, № 4. – P. 045101.
104. Hu, M. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes / M. Hu, Z. Zhao, F. Tian, A. R. Oganov, Q. Wang, M. Xiong, C. Fan, B. Wen, J. He, D. Yu, H.-T. Wang, B. Xu, Y. Tian // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3, № 1. – P. 1331.
105. Zhang, R. F. Anisotropic ideal strengths of superhard monoclinic and tetragonal carbon and their electronic origin / R. F. Zhang, Z. J. Lin, S. Veprek // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 155452.
106. Öhrstöm, L. Network topology approach to new allotropes of the group 14 elements / L. Öhrstöm, M. O’Keeffe // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 2013. – V. 228, № 7. – P. 343.
107. Lyakhov, A. O. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO_2 / A. O. Lyakhov, A. R. Oganov // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84, № 9. – P. 092103.

108. Kim, B. G. C_4 carbon allotropes with triple-bonds predicted by first-principles calculations / B. G. Kim, H. Sim, J. Park // *Solid State Communications*. – 2013. – V. 169. – P. 50.
109. Fayos, J. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition / J. Fayos // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 148, № 2. – P. 278.
110. Zhu, Q. Denser than diamond: Ab initio search for superdense carbon allotropes / Q. Zhu, A. R. Oganov, M. A. Salvador, P. Pertierra, A. O. Lyakhov // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83, № 19. – P. 193410.
111. Zhang, S. Stable three-dimensional metallic carbon with interlocking hexagon / S. Zhang, Q. Wang, X. Chen, P. Jena // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2013. – V. 110. – P. 18809.
112. Cheng, C. A possible superhard orthorhombic carbon / C. Cheng, Z.-L. Lv, Y. Cheng, X.-R. Chen, L.-C. Cai // *Diamond Related Materials*. – 2014. – V. 43. – P. 49.
113. Greshnyakov, V. A. Structures of diamond-like phases / V. A. Greshnyakov, E. A. Belenkov // *JETP*. – 2011. – V. 113, № 1. – P. 86.
114. Komatsu, K. The fullerene dimer C_{120} and related carbon allotropes / K. Komatsu, K. Fujiwara, T. Tanaka, Y. Murata // *Carbon*. – 2000. – V. 38, № 11-12. – P. 1529.
115. Davydov, V. A. Particularities of C_{60} transformations at 1.5 GPa / V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, V. Agafonov, H. Allouchi, R. Ceolin, A. V. Dzyabchenko, V. M. Senyavin, H. Szwarc, T. Tanaka, K. Komatsu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 1800.
116. Persson, P. A. NMR and Raman characterization of pressure polymerized C_{60} / P. A. Persson, U. Edlund, P. Jacobsson, D. Johnels, A. Soldatov, B. Sundqvist // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – V. 258. – P. 540.
117. Roy, R. K. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review / R. K. Roy, K. R. Lee // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2007. – V. 83B, № 1. – P. 72.

118. Smietana, M. Improved diamond-like carbon coating deposition uniformity on cylindrical sample by its suspension in RF PECVD chamber / M. Smietana, M. Koba, P. Mikulic, R. Bogdanowicz, W. J. Bock // *Physica Status Solidi (a)*. – 2015. – V. 212. – P. 2496.
119. Faraldi, F. Innovative diamond-like carbon coatings for the conservation of bronzes / F. Faraldi, E. Angelini, C. Riccucci, A. Mezzi, D. Caschera, S. Grassini // *Surface and Interface Analysis*. – 2014. – V. 46. – P. 764.
120. Komelj, M. *Ab-initio* investigation of chemical-bond formation at the diamond-like carbon surface / M. Komelj, M. Kalin, J. Durham // *Lubrication Science*. – 2014. – V. 26. – P. 440.
121. Mao, W. L. Bonding changes in compressed superhard graphite / W. L. Mao // *Science*. – 2003. – V. 302. – P. 425.
122. Aust, R. B. Carbon: A new crystalline phase / R. B. Aust, H. G. Drickamer // *Science*. – 1963. – V. 140. – P. 817.
123. Popov, M. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes / M. Popov, M. Kyotani, R. J. Nemanich, Y. Koga // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – P. 033408.
124. Ivanovskaya, V. V. Atomic structure, electronic properties, and thermal stability of diamond-like nanowires and nanotubes / V. V. Ivanovskaya, A. L. Ivanovskii // *Inorganic Materials*. – 2007. – V. 43. – P. 349.
125. Schultz, P. A. Small rings and amorphous tetrahedral carbon / P. A. Schultz, K. Leung, E. B. Stechel // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59. – P. 733.
126. Friis, E. A. Negative Poisson's ratio polymeric and metallic foams / E. A. Friis, R. S. Lakes, J. B. Park // *Journal of Materials Science*. – 1988. – V. 23. – P. 4406.
127. Chan, N. Fabrication methods for auxetic foams / N. Chan, K. E. Evans // *Journal of Materials Science*. – 1997. – V. 32, № 22. – P. 5945.
128. Alderson, A. The effects of processing on the topology and mechanical properties of negative Poisson's ratio foams / A. Alderson, K. L. Alderson, P. J. Davies, M. G. Smart // *Aerospace, ASME*. – 2005. – P. 503.

129. Anderson, A. A triumph of lateral thought / A. Anderson // *Chemistry and Industry*. – 1999. – V. 10. – P. 384.
130. Alderson, A. Auxetic materials / A. Alderson, K. L. Alderson // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*. – 2007. – V. 221. – P. 565.
131. Lakes, R.S. Indentability of conventional and negative Poisson's ratio foams / R.S. Lakes, K. Elms // *Journal of Composite Materials*. – 1993. – V. 27. – P. 1193.
132. Chan, N. Indentation resilience of conventional and auxetic foams / N. Chan, K. E. Evans // *Journal of Cellular Plastics*. – 1998. – V. 34. – P. 231.
133. Choi, J. B. Non-linear properties of metallic cellular materials with a negative Poisson's ratio/ J. B. Choi, R. S. Lakes // *Journal of Materials Science*. – 1992. – V. 27. – P. 5375.
134. Choi, J. B. Fracture toughness of re-entrant foam materials with a negative Poisson's ratio: experiment and analysis / J. B. Choi, R. S. Lakes // *International Journal of Fracture*. – 1996. – V. 80, № 1. – P. 73.
135. Choi, J. B. Micromechanical analysis of dynamic behavior of conventional and negative Poisson's ratio foams / J. B. Choi, R. S. Lakes // *Journal of Engineering Materials and Technology*. – 1996. – V. 118, № 3. – P. 285.
136. Lowe, A. Negative Poisson's ratio foam as seat cushion material / A. Lowe, R. S. Lakes // *Cellular Polymers*. – 2000. – V. 19, № 3. – P. 157.
137. Lipsett, A. W. Reexamination of dynamic problems of elasticity for negative Poisson's ratio / A. W. Lipsett, A. I. Beltzer // *The Journal of the Acoustical Society of America*. – 1988. – V. 84. – P. 2179.
138. Scarpa, F. Auxetic compliant flexible foams: static, and dynamic properties / F. Scarpa, P. Pastorino, A. Garelli, S. Patsias, M. Ruzzene // *Physica Status Solidi (b)*. – 2005. – V. 242. – P. 681.
139. Baimova, J. A. Auxetic behaviour of carbon nanostructures / J. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova), S. V. Dmitriev, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, D.A. Indeitsev // *Materials physics and mechanics*. – 2017. – V. 81. – P. 154.

140. Гольдштейн, Р. В. Отрицательный коэффициент Пуассона для кубических кристаллов и нано/микротрубок / Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко, М. А. Волков // Физическая мезомеханика. – 2013. – В. 16, № 6. – С. 13.
141. <https://www.imperial.ac.uk/news/181517/clothes-that-grow-with-childrenstudent/>
142. Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии. Учебное пособие для студентов-физиков. / А. А. Назаров, Р. Р. Мулюков Уфа, РИО БашГУ, 2010. – 156 с.
143. Stillinger, F. H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F. H. Stillinger, T. A. Weber // Physical Review B. – 1985. – V. 31. – P. 5262.
144. Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff // Physical Review B. – 1988. – V. 37. – P. 6991.
145. Bazant, M. Z. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon / M. Z. Bazant, E. Kaxiras, J. F. Justo // Physical Review B. – 1997. – V. 56. – P. 8542.
146. Brenner, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films / D. W. Brenner // Physical Review B. – 1990. – V. 42. – P. 9458.
147. Finnis, M. W. A simple empirical N-body potential for transition metals / M. W. Finnis, J. E. Sinclair // Philosophical Magazine A. – 1984. – V. 50. – P. 45.
148. van Duin, A. C. T. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons / A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorantv, W. A. Goddard // The Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – V. 105. – P. 9396.
149. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – P. 22.
150. Abell, G. C. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding / G. C. Abell // Physical Review B. – 1985. – V. 31. – P. 6184.
151. Савин, А.В. Нелинейная динамика углеродных молекулярных решеток: солитонные плоские волны в графитовом слое и сверхзвуковые акустические солитоны в нанотрубках / А.В. Савин, О.И. Савина // Физика твердого тела. – 2004. – В. 46, № 2. – С. 372.

152. Miranda, R. Surfing ripples towards new devices / R. Miranda, A. L. V. de Parga // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – V. 4. – P. 549.
153. Jiang, J.-W. Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study / J.-W. Jiang, J.-S. Wang, B. Li // *Physical Review B*. – 2009. – V. 80. – P.113405.
154. Maruyama, S. Anisotropic heat transfer of single-walled carbon nanotubes / S. Maruyama, Y. Igarashi, Y. Taniguchi, J. Shiomi // *Journal of Thermal Science and Technology*. – 2006. – V. 1, № 2. – P. 138.
155. Varshney, V. Modeling of thermal transport in pillared-graphene architectures / V. Varshney, S. S. Patnaik, A. K. Roy, G. Froudakis, B. L. Farmer // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 1153.
156. Wei, N. Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: a demonstration of magic flexibility / N. Wei, L. Xu, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – P. 105705.
157. Xu, Z. Nanoengineering heat transfer performance at carbon nanotube interfaces / Z. Xu, M. J. Buehler // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – P. 2767.
158. Pei, Q. X. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene / Q. X. Pei, Y. W. Zhang, V. B. Shenoy // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 898.
159. Кузькин, В.А. Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы / В.А. Кузькин, А. М. Кривцов // *Доклады академии наук*. – 2011. – V. 440, № 4. – P. 476.
160. Rysaeva (Galiakhmetova), L. Mechanical properties of fullerite of various composition / L. Rysaeva (Galiakhmetova) // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 938. – P. 012071.
161. Рысаева (Галиахметова), Л. Х. Слоистые структуры на основе фуллеренов / Л. Х. Рысаева (Галиахметова), Ю. А. Баимова // *ФПСМ*. – 2015. – В. 12, №4. – С. 439.
162. Рысаева (Галиахметова), Л. Х. Упругие свойства фуллерита / Л. Х. Рысаева (Галиахметова), Ю.А. Баимова, Д.С. Лисовенко, К.А. Крылова, С.В. Дмитриев, В.А. Городцов // *ФПСМ*. – 2016. – В. 13, № 1. – С. 105.

163. Гольдштейн, Р. В. Модуль Юнга кубических ауксетиков / Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко // Письма о материалах. – 2011. – В. 1, № 3. – С. 127.
164. Гольдштейн, Р. В. Модуль сдвига кубических кристаллов / Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко // Письма о материалах. – 2012. – В. 2, № 1. – С. 21.
165. Moseler, M. Understanding of the phase transformation from fullerite to amorphous carbon at the microscopic level / M. Moseler, H. Riedel, P. Gumbsch, J. Stäring, B. Mehlig // Physical Review Letters. – 2005. – V. 94. – P. 165503.
166. Lisovenko, D. S. Equilibrium diamond-like carbon nanostructures with cubic anisotropy: Elastic properties / D. S. Lisovenko, J. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova), V. A. Gorodtsov, A. I. Rudskoy, S.V. Dmitriev // Physica Status Solidi (b). – 2016. – V. 253. – P. 1295.
167. Lisovenko, D. S. Equilibrium structures of carbon diamond-like clusters and their elastic properties / D. S. Lisovenko, Yu. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova), V. A. Gorodtsov, S. V. Dmitriev // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. – P. 820.
168. Баимова, Ю.А. Об уточнении констант упругости углеродных алмазоподобных фаз / Ю.А. Баимова, Л.Х Рысаева (Галиахметова) // ФПСМ. – 2017. – В. 14, № 2. – С. 244.
169. Rysaeva (Galiakhmetova), L. Kh. Elastic properties of diamond-like phases based on carbon nanotubes / L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova), J. A. Baimova, S. V. Dmitriev, D. S. Lisovenko, V. A. Gorodtsov, A. I. Rudskoy // Diamond and Related Materials. – 2019. – V. 97. – P. 107411.
170. Rysaeva (Galiakhmetova), L. Kh. Stability, elastic properties and deformation behavior of graphene-based diamond-like phases / L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova), D. S. Lisovenko, V. A. Gorodtsov, J. A. Baimova // Computational Materials Science. – 2020. – V. 172. – P. 109355.
171. Dynamical theory of crystal lattices / M. Born, K. Huang – Oxford: Clarendon Press, 1954. – 420 p.

172. Геометрическая кристаллография / Ю. Г. Загальская, Г. П. Литвинская, Ю. К. Егоров-Тисменко – М: Издательство Московского университета, 1986. – 168с.
173. Грешняков, В. А. Структура алмазоподобных фаз / В. А. Грешняков, Е. А. Беленков // ЖЭТФ. – 2011. – В. 140, № 1. – С. 99.
174. Goldstein, R. V. Relation of Poisson's ratio on average with young's modulus. auxetics on average / R. V. Goldstein, V. A. Gorodtsov, D. S. Lisovenko // Dokl. Phys. – 2012. – V. 57, № 4. – P. 174.
175. Goldstein, R. V. Extreme values of the shear modulus for hexagonal crystals / R. V. Goldstein, V. A. Gorodtsov, M. A. Komarova, D. S. Lisovenko // Scripta Materialia. – 2017. – V. 140. – P. 55.
176. Hu, M. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes / M. Hu, Z. Zhao, F. Tian, A. R. Oganov, Q. Wang, M. Xiong, C. Fan, B. Wen, J. He, D. Yu, H.-T. Wang, B. Xu, Y. Tian // Scientific Reports – 2013. – V. 3. – P. 1331.
177. Lian, C.-S. Three-dimensional polymeric structures of singlewall carbon nanotubes / C.-S. Lian, J.-T. Wang // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 140. – P. 204709.
178. Yu, M.-F. Investigation of the radial deformability of individual carbon nanotubes under controlled indentation force / M.-F. Yu, T. Kowalewski, R. S. Ruoff // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85. – P. 1456.
179. Shen, W. Investigation of the radial compression of carbon nanotubes with a scanning probe microscope / W. Shen, B. Jiang, B. S. Han, S. shen Xie // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84. – P. 3634.
180. Wong, E. W. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes / E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber // Science. – 1997. – V. 277. – P. 1971.
181. Treacy, M. M. J. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes/ M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson // Nature. – 1996. – V. 381. – P. 678.

182. Sakhaee-Pour A. Elastic properties of single-layered graphene sheet / A. Sakhaee-Pour // *Solid State Communications*. – 2009. – V. 149. – P. 91.
183. *The Properties of Diamond* / C. A. Brooks – Academic Press, 1979.
184. Greaves, G. N. Poissons ratio and modern materials / G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, T. Rouxel // *Nature Materials*. – 2011. – V. 10. – P. 823.
185. Pastorelli, R. Elastic constants of ultrathin diamond-like carbon films / R. Pastorelli, A. Ferrari, M. Beghi, C. Bottani, J. Robertson // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – V. 9. – P. 825.
186. Klein, C. A. Youngs modulus and poissons ratio of CVD-diamond / C. A. Klein, G. F. Cardinale // *Diamond and Related Materials*. – 1993. – V. 2. – P. 918.
187. Savvides, N. Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films / N. Savvides, T. Bell // *Thin Solid Films*. – 1993. – V. 228. – P. 289.
188. Savvides, N. Microhardness and Young's modulus of diamond and diamond-like carbon films / N. Savvides, T. J. Bell // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 72. – P. 2791.
189. Cho, S.-J. Determination of elastic modulus and Poisson's ratio of diamond-like carbon films / S.-J. Cho, K.-R. Lee, K. Y. Eun, J. H. Hahn, D.-H. Ko // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 341. – P. 207.
190. Belenkov, E. A. Diamond-like phases obtained from nanotubes and three-dimensional graphites / E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov // *Phys. Solid State*. – 2015. – V. 57, № 2. – P. 1253.
191. Baimova, J. A. Deformation behavior of diamond-like phases: Molecular dynamics simulation / J. A. Baimova, L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova), A. I. Rudskoy // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – V. 81. – P. 154.
192. *Introduction to solid state physics* / C. Kittel – 8th Edition. John Wiley and Sons Ltd, 2004. – 704 p.
193. Occelli, F. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa / F. Occelli, P. Loubeyre, R. LeToullec // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 151.

194. Zhang, R. F. Anisotropic ideal strengths of superhard monoclinic and tetragonal carbon and their electronic origin / R. F. Zhang, Z. J. Lin, S. Veprek // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 155452.
195. Li, Z. Strength, hardness, and lattice vibrations of Z-carbon and W-carbon: First-principles calculations / Z. Li, F. Gao, Z. Xu // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – P. 144115.
196. Bradley, D. K. Shock compressing diamond to a conducting fluid / D. K. Bradley, J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, S. J. Moon, R. C. Cauble, G. W. Collins // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 93. – P. 195506.
197. Brygoo, S. Laser-shock compression of diamond and evidence of a negative-slope melting curve / S. Brygoo, E. Henry, P. Loubeyre, J. Eggert, M. Koenig, B. Loupiau, A. Benuzzi Mounaix, M. R. L. Gloahec // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – P. 274.
198. Knudson, M. D. Shock-wave exploration of the high-pressure phases of carbon / M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, D. H. Dolan // *Science*. – 2008. – V. 322. – P. 1822.
199. Telling, R. H. Theoretical strength and cleavage of diamond / R. H. Telling, C. J. Pickard, M. C. Payne, J. E. Field // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84. – P. 5160.
200. Jensen, B. D. Simulation of the elastic and ultimate tensile properties of diamond, graphene, carbon nanotubes, and amorphous carbon using a revised ReaxFF parametrization / B. D. Jensen, K. E. Wise, G. M. Odegard // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – V. 119. – P. 9710.
201. Yu, X. Constitutive law and flow mechanism in diamond deformation / X. Yu, P. Raterron, J. Zhang, Z. Lin, L. Wang, Y. Zhao // *Scientific Reports*. – 2012. – V. 2. – P. 876.
202. McNamara, D. Effect of loading rate on the fracture toughness and failure mechanisms of polycrystalline diamond / D. McNamara, D. Carolan, P. Alveen, N. Murphy, A. Ivankovic // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – V. 60. – P. 1.