

УДК 539.893,539.3

N-АЛМАЗ: МЕХАНИКА СВЯЗЕЙ

С.А. Воропаев¹, А.Ю. Днестровский¹, Е.А. Подольская^{2,3}, Н.В. Душенко¹

¹ГЕОХИ им В.И. Вернадского РАН
119991, Москва, ул. Косыгина, 19

²Институт проблем машиноведения РАН
199178, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61

³Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29
voropaev@geokhi.ru

Аннотация: Приводятся данные по получению n-алмаза в экспериментах с органическими жидкостями при кавитации. Строится механическая модель связей атомов в алмазе с учетом наличия устойчивой ГЦК-структуры углерода.

Ключевые слова: алмаз, n-алмаз, ГЦК-углерод, кавитация, потенциал взаимодействия.

Нанофаза углерода, впоследствии названная n-алмаз, была впервые обнаружена в экспериментах по получению тонких пленок углерода [1]. В этой работе было указано на то, что на электронной дифрактограмме, снятой с углеродных нанопленок и ошибочно приписываемой алмазу, присутствуют запрещенные в алмазной кристаллической структуре линии (200) и (220). Была принята гипотеза о гранецентрированном кристалле углерода (ГЦК) с параметром решетки, совпадающим с параметром решетки алмаза $a = 0,357$ нм.

Впоследствии было проведено много экспериментальных и теоретических исследований n-алмаза [2], в частности в работе [3] было предложено название этой фазы, в [4] было экспериментально показано что параметр решетки этой фазы немного ниже, чем у алмаза: для n-алмаза в этой работе приведены данные от 0,3539 нм до 0,3563 нм и для алмаза от 0,3567 нм до 0,357 нм, погрешность измерений составляла 0,1%. В той же работе [4] приведены данные по плотности, полученные по измеренным спектрам характеристических потерь энергии электронами, которая составляет 1,6 г/см³ для n-алмаза, что близко к значению плотности ГЦК-структуры углерода, составляющей 1,7 г/см³ для измеренного параметра решетки. Межплоскостные расстояния d , полученные на снимках с электронного микроскопа высокого разрешения, составляют для n-алмаза $d \sim 0,18$ нм, что очень близко к значениям для ГЦК-углерода $d \sim 0,178$ нм и заметно отличаются от этих размеров для алмаза, для которого $d \sim 0,126$ нм.

С другой стороны, моделирование из первых принципов ГЦК-структуры углерода показывает неустойчивость этой фазы для параметров

решетки выше, чем $a = 0,308 \text{ нм}$ [5], что явно противоречит эксперименту. Так было показано [6], что n -алмаз, полученный в макроскопических дозах (десятки граммов), по крайней мере метастабилен, и распадается за времена порядка года. Такие результаты подтолкнули массу теоретических исследований, посвященных поиску альтернативной кристаллической структуры n -алмаза [2,7], однако, окончательного понимания кристаллической структуры n -алмаза на данный момент не достигнуто. Таким образом, модель ГЦК-углерода наиболее хорошо соответствует экспериментальным данным, однако, эта модель не отвечает условиям устойчивости, полученным исходя из первых принципов [2].

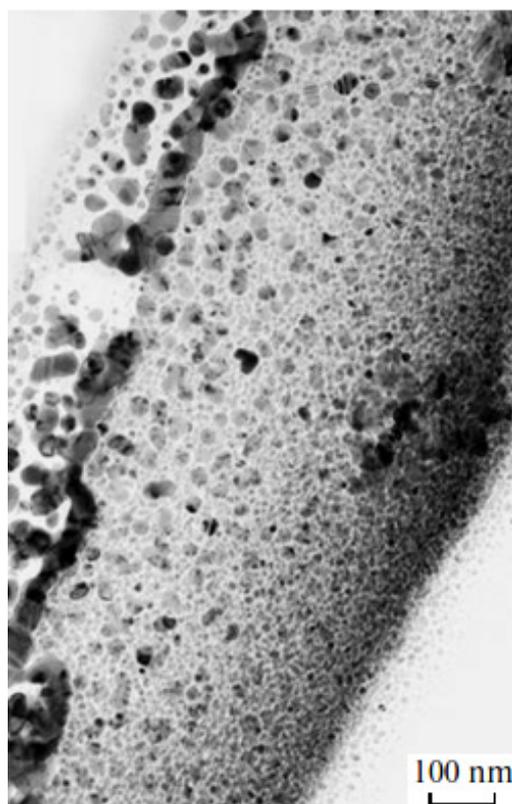


Рис. 1 Наноалмазы, полученные из бензола при кавитации. Фотография сделана на сканирующем электронном микроскопе [9].

В ГЕОХИ РАН под руководством академика Э.М. Галимова экспериментально доказана возможность синтеза алмазной и n -алмазной фазы при кавитации в углеродсодержащей жидкости (бензол, толуол, этанол) [8-10]. На рис. 1 показаны фотографии образцов кавитационных наноалмазов, которые представляют собой частицы размером 10–30 нм. В работе [9] указано, что эти частицы представляют собой смесь двух разных кристаллических фаз – обычной алмазной фазы и фазы ГЦК-углерода (n -алмаза). Наличие этих двух фаз при кавитации может объясняться неоднородностью давления и температуры при сжатии пузырька и

соответственно различными условиями синтеза углеродных наночастиц. На рис. 2 приведена электронная дифрактограмма характерных образцов *n*-алмаза, для которых присутствуют линии 200, 222 и 240, запрещенные в алмазной решетке. В Таблице 1 приведены данные дифрактограмм, полученных с образцов кавитационного синтеза, из работы [2] и табличные значения для ГЦК решетки с параметром решетки, равном алмазному. Видно очень хорошее совпадение, что показывает наличие *n*-алмаза в продуктах кавитационного синтеза.

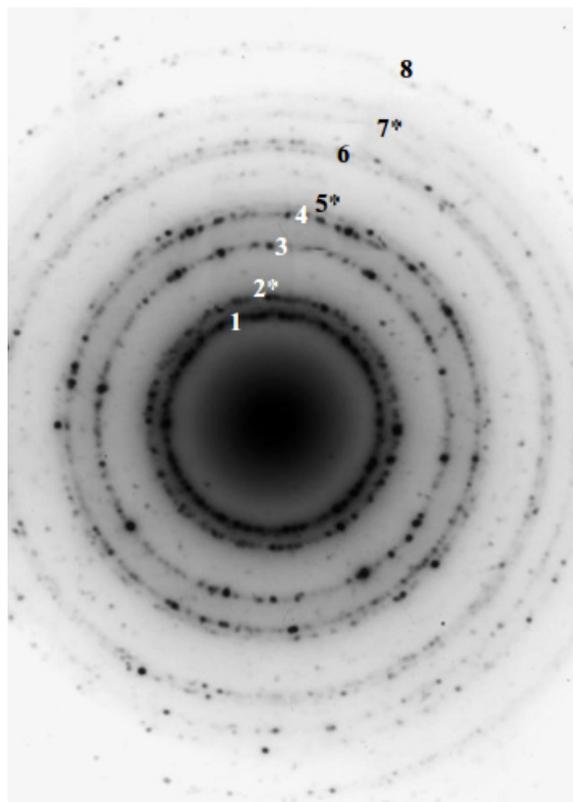


Рис. 2 Электронная дифрактограмма, характерная для *n*-алмаза (просвечивающий электронный микроскоп). Цифры соответствуют номерам линий, приведенным в Таблице 1. Звездочкой отмечены линии, запрещенные в алмазной решетке [9].

Наличие двух фаз в продуктах синтеза позволяет рассмотреть гипотезу непрерывного перехода *n*-алмаз – алмаз путем заполнения соответствующих ячеек (вакансий) в алмазной решетке. Такая модель рассмотрена в [6], где вводится параметр заполнения χ , причем $\chi = 0$ для ГЦК-фазы и $\chi = 1$ для алмаза, и на основе теории функционала электронной плотности проводится расчёт энергии связи в зависимости от χ . Далее мы рассматриваем возможность построения единой модели кристаллических связей алмаза и *n*-алмаза на основе механического подхода, подразумевающую также непрерывный переход одной фазы в другую. В частности, предпринята попытка построения единого закона

взаимодействия, позволяющего описать геометрию и упругие свойства как алмаза, так и ГЦК-углерода.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки дифрактограмм рис. 2. * – запрещенные в алмазе линии. Нормировка к плоскости (111)

Номер линии и плоскость (<i>hkl</i>)		Кавитационный алмаз [9], Å	N-алмаз [3], Å	ГЦК-решетка, Å
1	111	2,06	2,06	2,06
2*	200	1,79	1,78	1,783
3	220	1,26	1,26	1,261
4	311	1,08	1,07	1,0754
5*	222	1,03	1,04	1,0297
6	331	0,821	0,818	0,8182
7*	240	0,796	0,796	0,7976
8	422	0,729	0,726	0,7281

Для построения модели используются подходы, применявшиеся ранее отдельно к алмазной структуре [11] и к ГЦК решетке некоторых металлов [12] в рамках общего подхода, разработанного в [12] и [13]. Ненаправленные связи, характерные для металлов и для атомов углерода в ГЦК-фазе, моделируются при помощи парных силовых потенциалов, которые зависят только от расстояния между взаимодействующими атомами. Для учета ковалентности связей в алмазе вводится парное моментное взаимодействие, которое в линейном приближении приводит к появлению поперечной жесткости связи в дополнение к силовому полю. Кроме того, моментное взаимодействие будет иметь место только с ближайшими соседями (атомами первой координационной сферы) ввиду того, что ковалентные связи короткодействующие. Также необходимо отметить, что решетка алмаза состоит из двух ГЦК подрешеток, поэтому атомы, лежащие на второй координационной сфере алмаза, образуют ГЦК решетку с примерно тем же параметром, который наблюдается у *n*-алмаза. Таким образом, величина расстояния до первой координационной сферы в *n*-алмазе позволяет пренебречь ковалентностью связи, и в модели остается один параметр, описывающий ковалентность связей в алмазе.

Подбор силового закона взаимодействия проводится в два этапа. Сначала строятся две силы взаимодействия на базе потенциала Ми, обеспечивающие выполнение условий ненапряженности эквивалентной сплошной среды для алмаза и ГЦК-углерода, а также удовлетворяющие экспериментальным данным для компонент тензора жесткости алмаза [14] и модуля объемного сжатия ГЦК-углерода [15], реальным размерам решетки алмаза. После подбора силы и идентификации параметров

необходимо проверить устойчивость эквивалентной сплошной среды для алмаза и ГЦК-углерода. В линейном приближении критерием устойчивости является положительная определенность тензора жесткости [16]. На втором этапе проводится сшивка двух кривых с учетом следующих соображений. Во-первых, график силы взаимодействия должен иметь два минимума (пределы прочности при растяжении), соответствующие алмазной и ГЦК-фазам, между которыми есть барьер, так как, согласно нашей гипотезе [10], в углеродсодержащей жидкости ГЦК-фаза возникает в случае, когда давление и температура не достигают требуемых для получения алмаза значений. Во-вторых, известна теоретическая прочность алмаза [17], а его хрупкость позволяет отождествлять предел прочности при одноосном растяжении с пределом прочности при объемном растяжении, который вычисляется проще [12].

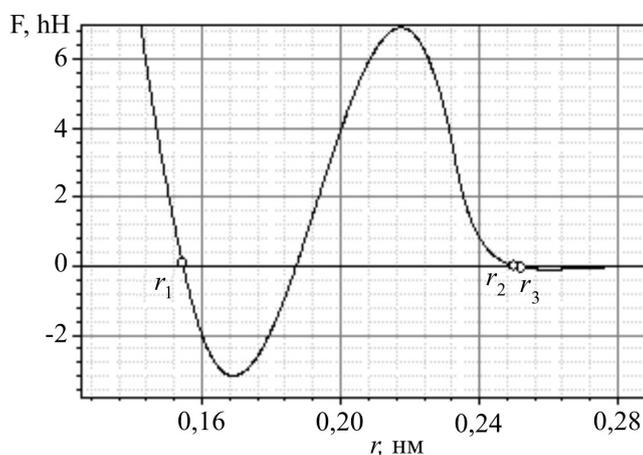


Рис. 3. График зависимости силы взаимодействия от расстояния между атомами для системы алмаз – n -алмаз. Точки r_1 , r_2 и r_3 соответствуют координационным сферам взаимодействия алмаза и ГЦК-углерода.

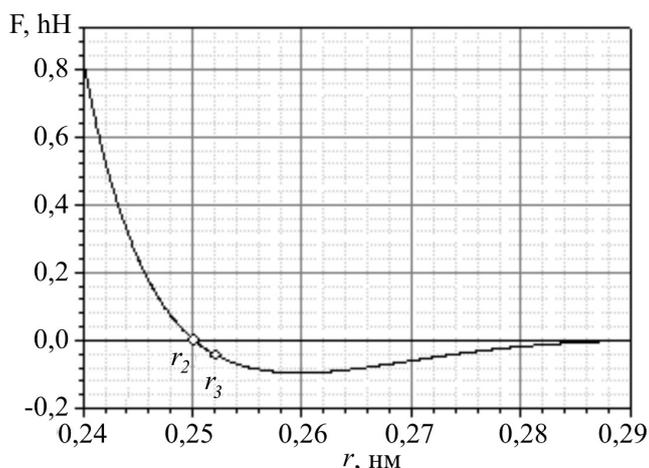


Рис. 4. График зависимости силы взаимодействия от расстояния между атомами для ГЦК-углерода.

Получившаяся в результате процедуры сшивки двух моделей силовая функция взаимодействия атомов в кристалле n -алмаза представлена на рис. 3 и 4. На рис. 3 представлен полный график зависимости силы взаимодействия F от расстояния между атомами r , на рис. 4 показана сила взаимодействия, отвечающая ненапряженному ГЦК-углероду. Сшивка производится кубической параболой с условиями непрерывности функции и ее первой производной. Точка $r_1 = 0,154$ нм в окрестности первого нуля силовой функции соответствует первой координационной сфере в алмазной структуре, точка $r_2 = 0,250$ нм (второй ноль) – первой координационной сфере в ГЦК-структуре, а точка $r_3 = 0,252$ нм – второй координационной сфере в алмазной структуре. Сшивка проводится таким образом, чтобы обеспечить условия на прочность и хрупкость алмаза, за которые отвечают глубина и ширина ямы соответственно. Высота и ширина барьера при таком подходе однозначно определяются глубиной и шириной ямы.

Сила взаимодействия имеет вид:

$$F(r) = \begin{cases} \frac{D^0 N^0 M^0}{(N^0 - M^0) a^0} \left(\left(\frac{a^0}{r} \right)^{N^0+1} - \left(\frac{a^0}{r} \right)^{M^0+1} \right), & r \leq b^0 \\ A_1 r^3 + A_2 r^2 + A_3 r + A_4, & b^0 < r \leq r_m \\ \frac{DNM}{(N-M)a} \left(\left(\frac{a}{r} \right)^{N+1} - \left(\frac{a}{r} \right)^{M+1} \right), & r_m < r \leq b \\ \frac{DNM}{(N-M)a} \left(\left(\frac{a}{r} \right)^{N+1} - \left(\frac{a}{r} \right)^{M+1} \right) \left(1 - \frac{(r^2 - b^2)^2}{(a_{cut}^2 - b^2)^2} \right)^2 e^{(b-r)}, & b \leq r < a_{cut} \\ 0, & r > a_{cut} \end{cases}$$

где $D^0 = 5,323 \cdot 10^{-18}$ Дж; $M^0 = 1,002$; $N^0 = 2,002$; $a^0 = 0,156$ нм; $b^0 = 0,2318$ нм; $r_m = 0,233$ нм; $D = 0,00274 \cdot 10^{-18}$ Дж; $M = 22,09$; $N = 28,01$; $b = 0,260$ нм; $a_{cut} = 0,2942$ нм; $A_1 = 178504,6$; $A_2 = 103470,5$; $A_3 = -19679,04$; $A_4 = 1228,96$. На микроуровне для первой координационной сферы алмаза усилие в связи $F_1 = 0,0823$ нН, продольная жесткость связи $c_1 = 350,17$ Н/м, поперечная жесткость связи $c_D = 259,91$ Н/м; для второй координационной сферы алмаза усилие в связи $F_2 = -0,0448$ нН, продольная жесткость связи $c_2 = 17,05$ Н/м; продольная жесткость связи в ГЦК-углероде $c_{FCC} = 27,049$ Н/м.

Итак, в экспериментах с кавитацией в органических жидкостях получены две фазы углерода: алмаз и n -алмаз. Построена механическая модель взаимодействия атомов в кристаллической решетке алмаза и

ГЦК-углерода, учитывающая экспериментальные данные по упругим и прочностным характеристикам алмаза и расчетный коэффициент объемного сжатия ГЦК-углерода. Эта модель корректно описывает геометрию *n*-алмаза и в дальнейшем позволит дать оценку его поведения при нелинейном деформировании.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00625-а).

Библиографический список:

1. Палатник, Л.С. γ -углерод / Л.С. Палатник, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1984. – Т. 87. – № 3. – С. 914-917.
2. Wen, B. Synthesis and crystal structure of *n*-diamond / B. Wen, J.J. Zhao, T.J. Li // International Materials Reviews. – 2007. – V. 52. – I. 3. – P.131-151.
3. Hirai, H. A new crystalline form of carbon under shock compression / H. Hirai, K. Kondo // Proceedings of The Japan Academy Series B-physical and Biological Sciences. – 1991. – V. 67. – I. 3. – P. 22-26.
4. Konyashin, I. A new hard allotropic form of carbon: Dream or reality? / I. Konyashin, V. Khvostov, V. Babaev et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – V. 24. – I. 1-2. – P. 17-23.
5. Pickard, C.J. Is there theoretical evidence for a metallic carbon polymorph with space group symmetry $Fm\bar{3}m$ at ambient conditions? / C.J Pickard, V. Milman, B. Winkler // Diamond & Related Materials. – 2001 – V. 10. – I. 12. – P. 2225-2227.
6. Wen, B. Time-evolutional X-ray diffraction of *n*-diamond: An intermediate state between fcc and diamond structure / B. Wen, J.J. Zhao, T.J. Li et al. // Diamond & Related Materials. – 2006. – V. 15. – I. 9. – P. 1323-1328.
7. Baldissin, G. *n*-Diamond: Dynamical stability of proposed structures / G. Baldissin, D.J. Bull // Diamond & Related Materials. – 2013. – V. 34. – P. 60-64.
8. Галимов, Э.М. Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации / Э.М. Галимов, А.М. Кудин, В.Н. Скоробогатский и др. // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 395. – № 2. – С. 187-191.
9. Воропаев, С. А. Синтез углерода с гранецентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии / С.А. Воропаев, А.Ю. Днестровский, В.Н. Скоробогатский и др. // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440. – № 3. – С. 326-330.
10. Воропаев, С.А. Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации / С.А. Воропаев, В.М. Шкинев, А.Ю. Днестровский и др. // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 388-392.
11. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов: учебное пособие / И.Е. Беринский, Н.Г. Двас, А.М. Кривцов и др.; под ред. А.М. Кривцова. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2009. – 144 с.
12. Кривцов, А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой / А.М. Кривцов. – М.: Изд-во «Физматлит», 2007. – 304 с.
13. Кривцов, А.М. Теоретическая механика. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов: учебное пособие / А.М. Кривцов. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2009. – 127 с.

14. **McSkimin, H.J.** Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature / H.J. McSkimin, P. Jr. Andreatch // Journal of Applied Physics. – 1972. – V. 43. – I. 7. – P. 2944-2948.
15. **Mailhot, C.** Atmospheric-pressure stability of energetic phases of carbon / C. Mailhot, A.K. McMahan // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – I. 21. – P. 11578-11591.
16. **Milstein, F.** Theoretical strength of a perfect crystal / F. Milstein // Physical Review B. – 1971. – V. 3 – I. 4. – P. 1130–1141.
17. **Roundy, D.** Ideal strength of diamond, Si, and Ge / D. Roundy, M.L. Cohen // Physical Review B. – 2001. – V. 64. – I. 21. – P. 212103-1-212103-3.