

# Одержання, структура, властивості

УДК 620.22:621.921

**В. І. Куш**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м Київ, Україна

*vkushch56@gmail.com*

## **Дослідження термодинамічних і пружних властивостей нанорозмірних монокристалів алмазу методом класичної молекулярної динаміки**

*Викладено результати дослідження термодинамічних і пружних властивостей нанорозмірних монокристалів алмазу методом класичної молекулярної динаміки. Розглянуто ряд структурних моделей, обґрунтовано вибір емпіричного потенціалу міжатомної взаємодії, викладено схеми обчислення когезійної і поверхневої енергії та пружних модулів на макро- і нанорівні. Проведено параметричний аналіз моделей в статичному наближенні, встановлено закономірності впливу розміру і форми нанокристала алмазу на його термодинамічні і пружні властивості та проведено порівняння з наявними літературними даними.*

**Ключові слова:** алмаз, нанокристал, термодинаміка, пружність, молекулярна динаміка.

### **ВСТУП**

Відомо [1, 2], що нанорозмірні частинки неорганічних матеріалів за своїми термодинамічними і фізико-механічними властивостями значно відрізняються від макрооб'ємів тих же матеріалів. Першопричиною відмінності є велика питома площа поверхні цих частинок; іншими словами, поверхневі атоми з вільними (некомпенсованими) зв'язками складають значний відсоток від загальної кількості атомів у кластері. Сказане повною мірою стосується як природного, так і синтетичного нанокристалічного алмазу, відкриття якого в [3] описано дослівно так: "...In 1963 a brilliant Ukrainian physicist named Vladimir Danilenko found that soot from the explosion of well-known military explosive called Composition B contained nanodiamond in high concentration [4]. His invaluable observation marked the early discovery of detonation nanodiamond (DN)".

Як і його макроскопічний аналог, нанокристалічний алмаз має ряд унікальних властивостей. Згідно [3], в діапазоні від 2 до 6 нм він є (на відміну від макрорівня) термодинамічно стабільною фазою вуглецю. Його частинки ма-

ють притаманну алмазу форму і майже постійний ( $\sim 5$  нм) розмір, а графітизація при нагріванні є оборотною (reversible) і полягає в утворенні “цибулевидної” (onion-like) структури з вкладених одна в одну фулереноподібних оболонок. Специфічні властивості нанокристалічного алмазу роблять його перспективним матеріалом для застосування в сучасних нанотехнологіях, біомедицині та ряді інших галузей і обумовлюють актуальність дослідження наноалмазів з метою їх оптимального застосування.

Дослідженню структури і властивостей алмазу присвячена велика кількість теоретичних і дослідних робіт, ґрунтовний огляд яких можна знайти в колективних монографіях [5–9]. Втім, попри багаторічні дослідження, ряд принципових питань наразі залишаються відкритими. Наприклад, до цього часу в літературі відсутній консенсус щодо навіть такого базового параметру, як поверхнева енергія граней алмазу, яка, з огляду на вищесказане, має визначальний вплив на поведінку мікро- і нанокристалів алмазу. Складність дослідного вивчення властивостей алмазу зумовлена його малим розміром і анізотропією: стаття [10] є ймовірно єдиною роботою, де вільну поверхневу енергію грані (111) монокристала алмазу визначено прямим дослідним шляхом. Абсолютна більшість робіт є теоретично-розрахунковими і полягають в дослідженні поведінки модельних структур методами класичної або квантової молекулярної динаміки. В літературі відомі лише окремі публікації, присвячені теоретичному дослідженню впливу розміру і форми нанокристалів алмазу на його пружні властивості [11] та поверхневу енергію [12].

Дана робота є спробою систематичного підходу до теоретичного аналізу базових термодинамічних і пружних властивостей нанорозмірних монокристалів алмазу в рамках методу класичної молекулярної динаміки.

## МЕТОДИКА ОБЧИСЛЮВАЛЬНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

### Структурна модель

Основою всіх розглянутих структурних моделей є добре відома атомна ґратка алмазу, елементарна комірка кубічної форми, розмір якої  $a$  співпадає з періодом ґратки уздовж її головних осей і дорівнює  $3,567$  Å. Елементарна комірка алмазної структури містить 8 атомів вуглецю з відносною атомною масою  $m = 12,011$ . Загальнозживаною в молекулярній динаміці моделлю макроскопічного об’єму матеріалу є представницький об’єм у формі прямокутного паралелепіпеда зі сторонами довжиною  $b_i = k_i a$ , де  $k_i$  – цілі числа. На його протилежних гранях задають умови періодичності як структури, так і фізичних полів при довільному термосиловому навантаженні, а осереднені по об’єму паралелепіпеда локальні значення термодинамічних параметрів інтерпретують як макроскопічні властивості досліджуваного матеріалу.

Для моделювання поведінки поверхневих шарів матеріалу зазвичай використовують так звану сляб-модель у формі пластини скінченої товщини. Представницьким об’ємом цієї структури є паралелепіпед, аналогічний розглянутому вище; єдина відмінність полягає у відсутності умов періодичності уздовж однієї з осей координат. Розмір системи (товщина пластини) має забезпечувати наявність в її центральній частині відносно великої області, де властивості матеріалу не відрізняються в статистичному сенсі від властивостей об’ємної системи. Співставлення результатів моделювання з даними для об’єму забезпечує оцінку поверхневої енергії й напруженого стану в околі поверхні твердого тіла.

Крім вищезгаданих, в роботі розглянуто структурні моделі нанорозмірних монокристалічних частинок алмазу у формі куба, октаедра з гранями (111),

октаедра з гранями (110), ромбододекаедра, кубооктаедра і сфери (рис. 1). Всі моделі є фрагментами атомної ґратки алмазу, водночас плоскі поверхні багатогранників паралельні відповідним атомним площинам і знаходяться на однаковій відстані від сусідніх площин. Об'єм  $V_d$  і площа  $A_d$  поверхні нанокристалів дорівнюють таким для відповідних геометричних фігур. Для забезпечення можливості порівнювати результати зручним є використання спільного для різних форм розмірного параметра, а саме кількості атомів  $N$ . Одному атому вуглецю в алмазній ґратці відповідає об'єм  $v = 5,672 \text{ \AA}^3$ , тому за припущенням, що об'ємна щільність наночастинки дорівнює об'ємній щільності ґратки,  $V_d(N) = Nv$ . Вказане припущення є обґрунтованим (наприклад, див. [12]) і дає вираз для площі поверхні нанокластера у вигляді  $A_d(N) = k(Nv)^{2/3}$ , де залежний від форми кластера множник  $k$  обчислено з геометричних міркувань. Зокрема,  $k = 6$  для куба,  $k = 5,719$  для (111) октаедра,  $k = 5,883$  для (110) октаедра,  $k = 5,375$  для кубооктаедра,  $k = 5,345$  для ромбододекаедра і  $k = 4,818$  для сфери. Остання (див. рис. 1, *e*) є суто гіпотетичною, оскільки сферична (точніше, квазісферична) форма є енергетично невігідною.

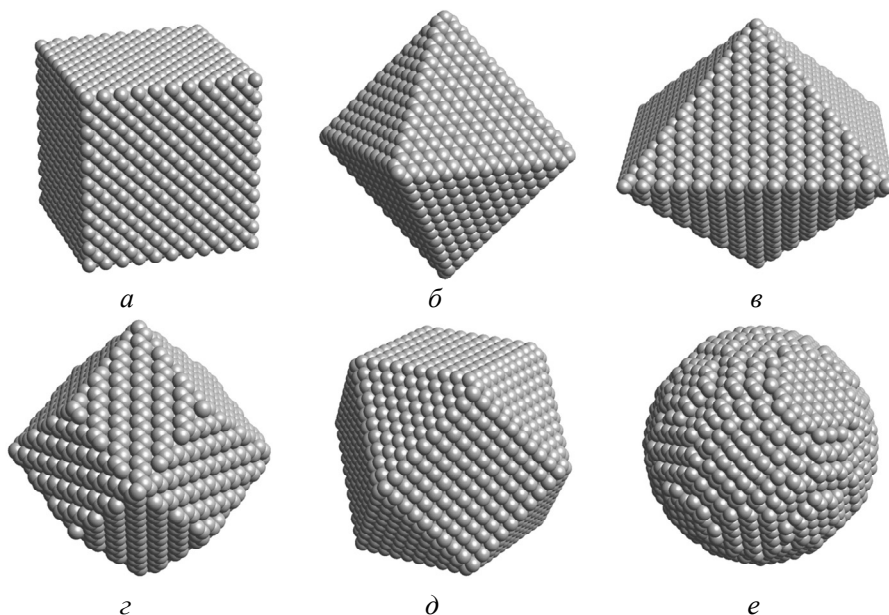


Рис. 1. Структурна модель нанокристалічного алмазу у формі куба (*a*), октаедра (*b*) з гранями (111), октаедра (*c*) з гранями (110), ромбододекаедра (*z*), кубооктаедра (*d*) і сфери (*e*).

Аргументом на користь її розгляду є те, що у випадку відсутності інформації щодо форми частинок або коли наноалмазний порошок містить частинки різної форми, сферична форма є ймовірно єдиним раціональним вибором. Крім того, одержані для неї чисельні дані найбільш зручні для порівняння з аналітичними моделями, в яких, як правило, розглядають сферичні частинки. Зображені на рис. 1 модельні структури містять від 6 до 8 тисяч атомів, що відповідає розміру частинки 3–4 нм. Розглянуто моделі розміром від 1 до 7 нм (приблизно від 100 до 70000 атомів).

### Метод класичної молекулярної динаміки

Для аналізу розглянутих структурних моделей використано метод класичної молекулярної динаміки, який полягає в комп'ютерному моделюванні

динамічної еволюції системи атомів або молекул, фізична взаємодія яких апроксимується за допомогою належно вибраних емпіричних міжатомних потенціалів. Траєкторії руху атомів і молекул визначають інтегруванням рівнянь Ньютона для системи частинок з взаємодією, потенційну енергію якої обчислюють на підставі силових полів молекулярної механіки. Для систем, які задовольняють ергодичній гіпотезі, одержані дані щодо еволюції системи може бути використано для визначення її макроскопічних термодинамічних властивостей. Згідно [1], вільна енергія  $F$  термодинамічної системи з  $N$  атомів за тиску  $p$  і температури  $T$  визначається співвідношенням

$$dF(T, V, N, A) = -SdT - pdV + mdN + \gamma dA, \quad (1)$$

де  $S$  – ентропія;  $V$  – об'єм;  $m$  – хімічний потенціал;  $A$  – площа поверхні;  $\gamma$  – поверхнева енергія.

Одразу зазначимо, що дослідження впливу термобаричних умов на властивості нанорозмірних частинок алмазу не є метою даної роботи. Відомо (наприклад, [13]), що параметри ґратки алмазу, а також когезійна та поверхнева енергія системи, в діапазоні від 0 до 300 К є практично постійними, а зміна пружних модулів не перевищує похибки їх визначення [14]. З урахуванням сказаного практичні розрахунки було проведено для  $T = 0$ . У цьому випадку вклад ентропії до енергії системи відсутній, тоді вільна енергія Гельмгольца дорівнює внутрішній енергії системи, яка в рамках статистично-механічного формалізму дорівнює потенційній енергії. Як наслідок, задача зводиться до визначення, в рамках молекулярної статистики, потенційної енергії системи та її зміни при малих деформаціях ґратки, що значно зменшує об'єм обчислень і підвищує точність результатів. Практичні обчислення проведено з використанням комплексу програм LAMMPS [15], розробленого в Sandia National Labs і наявного у вільному доступі (<http://lammps.sandia.gov>).

### Обґрунтування вибору потенціалу

Базовим елементом класичної молекулярної динаміки є емпіричні потенціали міжатомної взаємодії. Останні не є універсальними, як правило, їх застосування обмежене конкретним атомом або сполукою та діапазоном термобаричних параметрів, для якого вони були розроблені. Як наслідок, успіх моделювання визначальним чином залежить від належного вибору потенціалу під конкретну задачу. Опис і програмні коди переважної більшості відомих на даний час емпіричних міжатомних потенціалів доступні на сайті Національного інституту стандартів і технологій США (NIST) (<https://www.ctcms.nist.gov/potentials>).

Зазвичай критерієм вибору потенціалу є відповідність одержаних з його використанням чисельних результатів відомим дослідним даним (наприклад, [16]). З наявних на сайті NIST і програмно сумісних з LAMMPS емпіричних потенціалів для вуглецю та його сполук на першому етапі було відібрано ті, які прогнозують близькі до дослідних значення сталої ґратки, когезійної енергії та пружних модулів алмазу. Процедура обчислення вказаних параметрів базується на апроксимації Коші-Борна і полягає в початковій релаксації (мінімізації потенційної енергії) системи шляхом коригування положення атомів та розміру представницького об'єму з його подальшою малою однорідною деформацією  $\epsilon_{ij}$  і визначенням тензора зумовлених нею макроскопічних напружень  $\sigma_{ij}$  [17]. Для алмазу з кубічною симетрією пружних властивостей

три незалежні компоненти тензора пружності визначають як  $C_{11} = \sigma_{11} / \varepsilon_{11}$ ,  $C_{12} = \sigma_{11} / \varepsilon_{22}$  і  $C_{44} = \sigma_{23} / \varepsilon_{23}$ .

Для тестування було відібрано аналітичні потенціали Стілінжера-Вебера (SW) [18] і Терцова (TR) [19], потенціал Бреннера REBO-II [20] та його модифікації AIREBO [21] і AIREBO-M [22], в яких враховано вандерваальсову взаємодію, а також потенціали MEAM [23] і EDIP [24]. Одержані автором чисельні результати для цих потенціалів зведено в табл. 1. Як видно з таблиці, всі вони прогнозують близьке до дослідного ( $a = 3,567$ ) значення параметра ґратки. Потенціал Стілінжера-Вебера дає дещо завищене значення  $a$  і в той же час занижує значення когезійної енергії атома майже на 20 % у порівнянні з дослідним значенням  $E_c = -7,35$  еВ [25, 26]. Крім того, моделювання з цим потенціалом прогнозує, що поверхня кристала у релаксованому стані є вільною від напружень, що суперечить фізичним уявленням про природу поверхневих явищ. З огляду на сказане, потенціал SW було знято з подальшого розгляду.

Розрахункове значення  $E_c = -7,371$  еВ для TR потенціалу відповідає вказаному в [19]. Наведене в [12] значення  $E_c = -6,54$  еВ відповідає TR потенціалу, оптимізованого під моделювання вуглецевих нанотрубок і графену [27], але непридатного для алмазу. Вказане породжує запитання щодо достовірності розрахункових даних, одержаних в [12] для цього потенціалу. Моделювання з потенціалами AIREBO і AIREBO-M проводили з параметром відтигання (cutoff)  $R = 3,0$ . Щодо пружних модулів, всі розглянуті потенціали дають значення, близькі до одержаних дослідним шляхом  $C_{11} = 1081 \pm 5$  ГПа,  $C_{12} = 128 \pm 5$  ГПа,  $C_{44} = 579 \pm 2$  ГПа [14] за температури  $T = 73$  К. Найкраще узгодження з дослідними даними на цьому етапі забезпечує потенціал MEAM.

**Таблиця 1. Розрахункові значення параметра ґратки  $a$ , когезійної енергії  $E_c$  атома вуглецю в алмазній ґратці та пружних модулів  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$  монокристала алмазу**

Потенціал	$a$ , Å	$E_c$ , еВ/атом	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа
SW	3,583	-6,016	1068,8	116,8	482,1
TR	3,566	-7,371	1074,1	101,7	641,5
REBO II	3,566	-7,370	1074,5	126,2	720,5
AIREBO	3,557	-7,456	1105,9	129,0	734,1
AIREBO-M	3,560	-7,414	1093,9	127,4	729,0
EDIP	3,561	-7,371	1098,8	110,6	494,6
MEAM	3,556	-7,370	1079,3	127,2	622,7

Для остаточного вибору потенціалу проведено порівняння їх здатності прогнозувати поверхневу енергію алмазу. Остання може змінюватись в широких межах в залежності від стану (перебудови, графітизації, пасивації і т. д.) поверхні (наприклад, [28]). В даній роботі мова йде про вільну енергію хімічно чистих релаксованих (але не перебудованих) поверхонь (100), (110) і (111). На даний час в літературі немає повної визначеності з цього питання: наведені в табл. 2 вибіркові літературні дані демонструють значний розкид.

В рамках методу класичної молекулярної динаміки поверхневу енергію  $\gamma$  релаксованої поверхні визначають зі згаданої вище сляб-моделі за формулою

$$\gamma = \frac{U_s - U_b}{A_0} = \frac{U_s - NE_c}{A_0}, \quad (2)$$

де  $A_0$  – сумарна площа поверхні двох вільних граней представницького об'єму (паралелепіеда) в сляб-моделі,  $U_s$  – його внутрішня енергія в релаксованому стані і  $E_c$  – наведена в табл. 1 когезійна енергія атома вуглецю в алмазній ґратці. Результати розрахунку поверхневої енергії граней (100), (110) і (111) з різними потенціалами наведено в табл. 3, де видно, що потенціали TR, MEAM і MEAM дають суттєво занижені значення  $\gamma$ , особливо для площин (100) і (111), при цьому числові результати для TR потенціалу практично співпадають з наведеними в [31]. Потенціали REBO II, AIREBO і AIREBO-M є досить близькими в своїх прогнозах, дещо завищуючи значення енергії для поверхні (100) і занижуючи її для (110).

**Таблиця 2. Поверхнева енергія  $\gamma$  (100), (110) і (111) граней алмазу**

Джерело	Тип даних	$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>		
		(100)	(110)	(111)
[29]	теоретичні	9,4	–	5,4
[30]	дослідні	6,4–8,0 (мікропорошки)		
[31]	розрахункові	6,64	4,03	2,77
[32]	розрахункові	9,17	–	–
[33]	розрахункові	9,077	6,497	6,462
[34]	розрахункові	8,83	5,16	5,66
[10]	дослідні	–	–	5,0±0,35

**Таблиця 3. Поверхнева енергія  $\gamma$  (100), (110) і (111) граней алмазу (модель – пластина з вільними поверхнями товщиною  $h = 20a$ , розрахунок за різними потенціалами)**

Потенціал	$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>		
	(100)	(110)	(111)
TR	6,62	4,03	2,74
REBO II	10,92	3,34	5,35
AIREBO	11,47	2,76	5,20
AIREBO-M	11,12	2,58	5,01
EDIP	4,98	1,62	1,26
MEAM	5,71	3,82	2,06

Розрахунок для площини (111) задовільно узгоджується з наведеними в табл. 2 теоретичними і дослідними даними. Як уже зазначалось, потенціали AIREBO і AIREBO-M мають додаткові параметри, вибір яких не є самоочевидним. Обґрунтування вибору цих параметрів виходить за рамки даної роботи, тому для уникнення неоднозначності результатів подальший аналіз проведено (якщо не вказано інше) з використанням потенціалу REBO II.

## РЕЗУЛЬТАТИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ

Далі наведено результати прогнозування термодинамічних і пружних властивостей нанорозмірних монокристалів алмазу методом класичної молекулярної динаміки з використанням структурних моделей, зображених на рис. 1.

### Когезійна енергія атомів у скінченному кластері

На рис. 2 показано значення середньої когезійної енергії атомів  $E_d = U_d/N$  в скінченному кластері від його форми і розміру (кількості атомів). Значення

повної внутрішньої енергії  $U_d$  кластера в релаксованому стані обчислювали викладеним вище методом. Горизонтальна лінія відповідає значенню для атома в алмазній ґратці  $E_d = E_c = -7,37$  еВ. Розрахункові значення показано світлими/контурними значками, з'єднаними штрих-пунктирними лініями для зручності сприйняття. Цифрами від 1 до 6 позначено набори даних для куба, кубооктаедра, сфери, октаедра з гранями (110), ромбододекаедра і октаедра з гранями (111) відповідно.

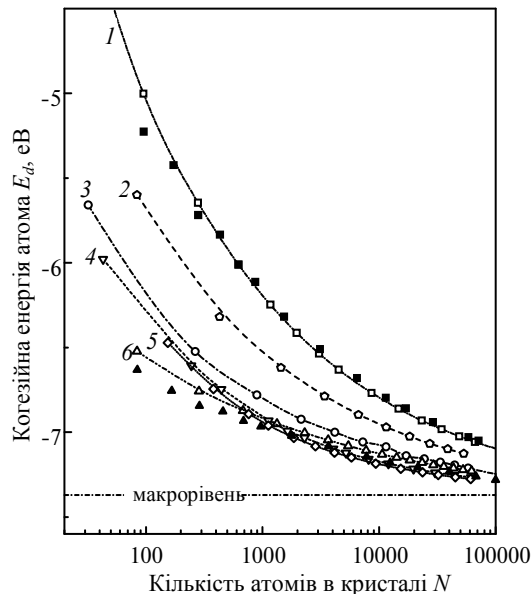


Рис. 2. Залежність середньої когезійної енергії атомів у скінченному кластері від його форми і розміру: 1 – куб; 2 – кубооктаедр; 3 – сфера; 4 – октаедр з гранями (110); 5 – ромбододекаедр; 6 – октаедр з гранями (111); темні квадрати і трикутники – дані [12] для нанокристалів кубічної та октаедричної (111) форми відповідно.

Як видно на рис. 2, загальна закономірність для усіх розглянутих форм кристала полягає у зменшенні абсолютної величини  $E_d$  зі зменшенням розміру кластера. Також цілком очікувано маємо  $E_d \rightarrow E_c$  за  $N \rightarrow \infty$ , що доводить узгодженість результатів, одержаних для макро- і нанорівневих моделей. Розрахункові дані демонструють значну залежність когезійної енергії атомів від форми кластера, яка є найбільш вираженою для кубічних нанокристалів з гранями (100) і мінімальною – для октаедра з гранями (111). Цікаво, що залежності  $E_d(N)$  для октаедра з гранями (110) і ромбододекаедра з такими ж гранями (криві 4 і 5) практично співпадають, тобто вплив поверхні є домінуючим. Дані для кубооктаедра (крива 2) є ближчими до таких для куба (крива 1), дані для сферичного кластера (крива 3) займають проміжне становище і є найбільш близькими до таких для октаедра з гранями (110). Зазначимо також, що одержані автором дані для куба і октаедра задовільно корелюють з аналогічними результатами [12] для алмазних нанокристалів кубічної та октаедричної (111) форми, позначеними на рис. 2 відповідно темними квадратами і трикутниками.

### Поверхнева енергія нанокристалічного алмазу

Процедура обчислення вільної поверхневої енергії нанокристала цілком аналогічна розглянутій вище для макрорівня. Принципова відмінність полягає

в тому, що поверхня кристала в загальному випадку поєднує грані різної орієнтації, а також ребра і вершини. Як наслідок, розподіл когезійної енергії атомів по поверхні кристала є неоднорідним і суттєво залежить від його форми, що ілюструє рис. 3. Водночас когезійна енергія атомів в об'ємі нанокристала є практично постійною і дорівнює такій для алмазної ґратки ( $E_c = -7,37$  eВ).

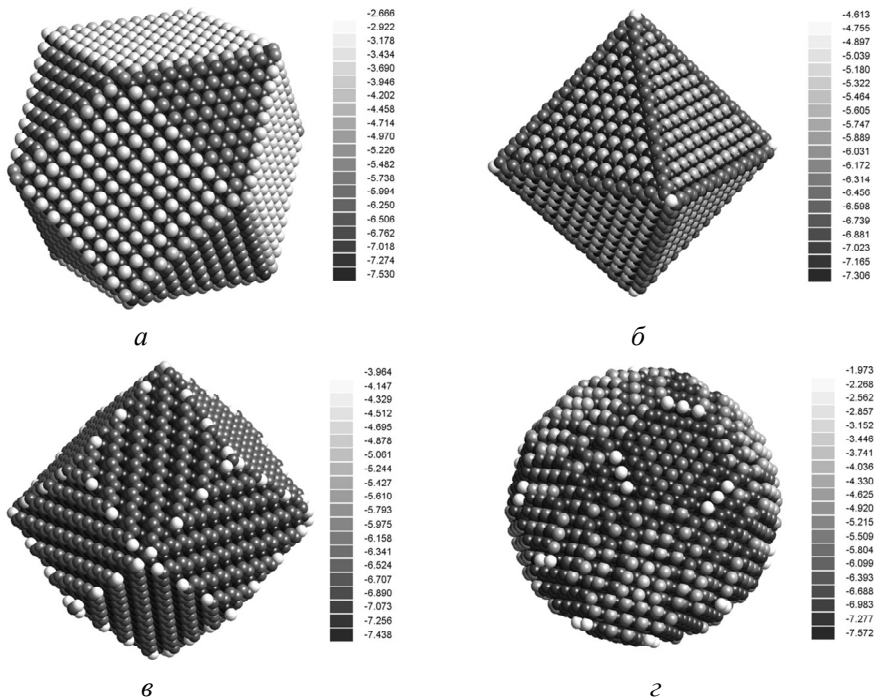


Рис. 3. Когезійна енергія атомів поверхні нанокристала алмазу у формі кубооктаедра (а), октаедра (б) з гранями (111), ромбододекаедра (в) з гранями (110) і сфери (г).

Обчислені за формулою

$$\gamma_d = \frac{U_d - U_b}{A_d} = \frac{U_d - NE_c}{A_d} \quad (3)$$

значення поверхневої енергії  $\gamma_d$  нанокристала ( $A_d$  – площа його поверхні) наведено на рис. 4, де використано ті ж позначення, що й на рис. 2. Горизонтальні лінії з відповідними позначеннями представляють наведені в табл. 3 значення поверхневої енергії  $\gamma_d = \gamma$  граней (100), (110) і (111) алмазу на макрорівні. Розрахункові значення  $\gamma_d$  для нанокристала у формі куба, кубооктаедра, сфери, октаедра з гранями (110), ромбододекаедра і октаедра з гранями (111) позначено цифрами від 1 до 6 відповідно, світлі квадрати і трикутники – дані [12] для нанокристалів кубічної та октаедричної (111) форми.

Розрахункові дані демонструють залежність  $\gamma_d$  від розміру нанокристала, втім менш виражену у порівнянні з когезійною енергією (див. рис. 2). Очікувано, поверхнева енергія нанокристала в першу чергу визначається переважною орієнтацією його граней і при  $N \rightarrow \infty$  прямує до відповідного макроскопічного значення. Зменшення розміру кристалів кубічної, октаедричної та кубооктаедричної форми з гранями (100) і (111) має наслідком зменшення  $\gamma_d$ , для октаедра і ромбододекаедра з гранями (110) спостерігаємо протилежну тенденцію. Водночас для двох останніх залежності  $\gamma_d(N)$  є близьким (криві 4 і 5). Дані для кубооктаедра (крива 2) є наближеними до куба (крива 1), розра-



хунки для сферичної частинки (крива 3) дають близьке до дослідного [30] усереднене поверхневої енергії. Розрахункові дані нанокристалів кубічної та октаедричної (111) форми задовільно корелюють з аналогічними даними [12].

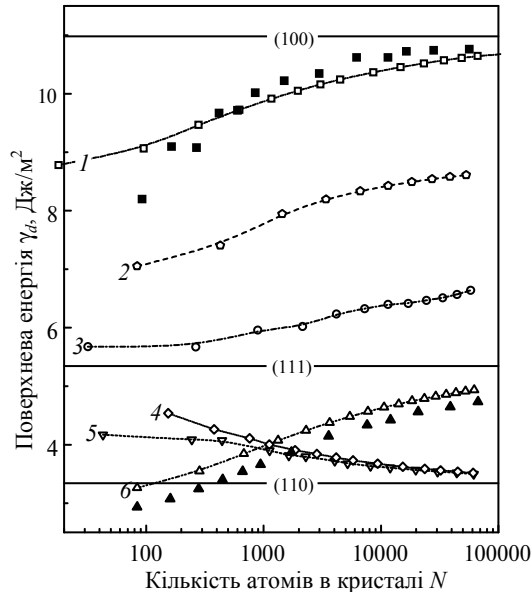


Рис. 4. Залежність вільної поверхневої енергії нанокристала алмазу від його форми і розміру: 1 – куб; 2 – кубооктаедр; 3 – сфера; 4 – октаедр з гранями (110); 5 – ромбододекаедр; 6 – октаедр з гранями (111); темні квадрати і трикутники – дані [12] для нанокристалів кубічної та октаедричної (111) форми відповідно.

### Пружні модулі

Для оцінки пружних властивостей нанорозмірних кристалів було використано термодинамічне визначення (наприклад, [35]) модуля пружності

$$Y = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 U_d}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}, \quad (4)$$

де  $V_0$  – релаксований об'єм;  $\epsilon$  і  $U_d$  – мала однорідна деформація і енергія деформації відповідно. В загальному випадку  $\epsilon$  є тензором, і автор обмежився розглядом одновісної деформації уздовж однієї з головних осей атомної ґратки. Схема обчислень полягає у визначенні енергії деформації кластера для декількох різних значень  $\epsilon_i$  з наступною апроксимацією одержаних значень  $U_d(\epsilon_i)$  параболічною функцією  $\tilde{U}_d = U_0 + U_1\epsilon + U_2\epsilon^2$ . Її підстановка в (4) дає  $Y = 2U_2/V_0$ .

На рис 5. наведено розраховані за формулою (3) значення модуля пружності  $Y(N)$  нанокристала алмазу кубічної форми з використанням потенціалів REBO II і AIREBO (темні квадрати і кульки відповідно). Горизонтальні лінії 3 і 4 відповідають макроскопічним значенням модуля пружності, які відповідають даним табл. 1. На рис. 5 також наведено аналогічні дані, одержані в [11] з використанням потенціалів REBO II (темні квадрати) і AIREBO з урахуванням вандерваальсової взаємодії (темні кульки), на підставі яких зроблено висновок про її значний вплив на пружні властивості нанокристалів. Отримані автором дані не підтверджують цей висновок: як видно на рис. 5,

вони добре узгоджуються з [11] для AIREBO і значно відрізняються для REBO II. Порівняння кривих 1 і 2, а також даних, наведених в табл. 1 і 2, свідчить про те що вказаний вплив є незначним, у відповідності до фізичних уявлень про природу міжатомної взаємодії.

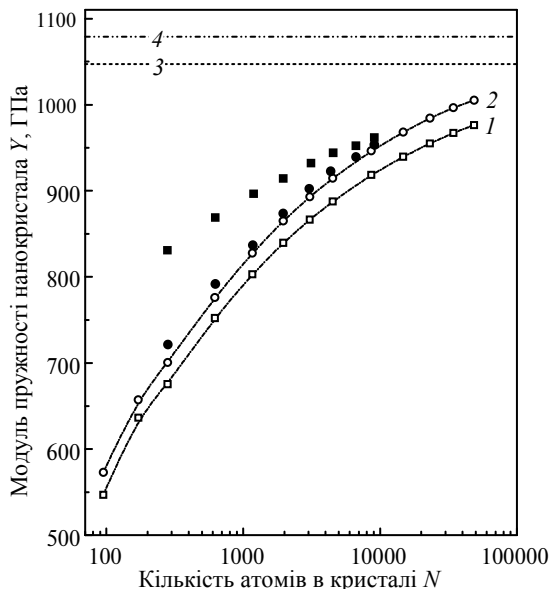


Рис. 5. Розмірна залежність модуля пружності кубічного нанокристалу алмазу: 1 – REBO II; 2 – AIREBO; 3 – REBO II (макрорівень); 4 – AIREBO II (макрорівень); темні квадрати – REBO II [11], темні кульки – AIREBO [11]

Формула (3) не накладає жодних обмежень на геометрію системи, тому параметр  $Y$  можна розглядати як міру пружності скінчених кластерів довільного розміру і форми. Наведені на рис. 6 залежності відповідають одержаним методом молекулярної динаміки значенням модуля пружності  $E_1$  нанокристалів алмазу різного розміру і форми. Як і на рис. 4 і 5, значення для макрооб'єму показано горизонтальною лінією, криві 1–5 представляють відповідно результати моделювання для куба, кубооктаедра, сфери, ромбододекаедра і октаедра з гранями (111). Останні три демонструють практично однакову розмірну залежність модуля пружності, який зі збільшенням розміру частинки прямує до макроскопічного значення безвідносно до її форми. Екстраполяція цих даних до  $N = 10^6$  дає кількісну оцінку верхньої межі розмірного ефекту, яка складає близько 20 нм для нанокристалу алмазу.

## ВИСНОВКИ

Метод класичної молекулярної динаміки є дієвим засобом дослідження нанооб'ємів неорганічних сполук. Комп'ютерне моделювання було проведено з використанням відкритого програмного коду LAMMPS, який реалізує багатопотокові паралельні обчислення на стандартному ПК з використанням можливостей сучасних багатоядерних процесорів.

Одержані чисельні результати є новими і прогнозують суттєву залежність термодинамічних і пружних властивостей нанокристалічного алмазу від розміру і форми частинок. До того ж, ці дані є підґрунтям для розвитку відповідних континуальних моделей гетерогенних середовищ з наноструктурою [36].

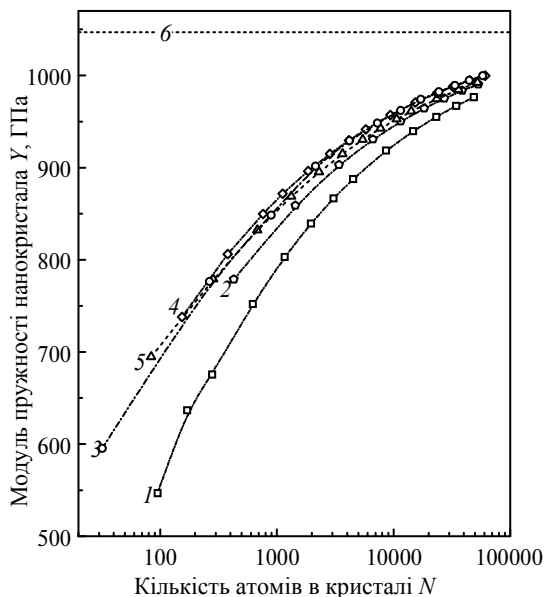


Рис. 6. Залежність модуля пружності нанокристалу алмазу від розміру і форми: 1 – куб; 2 – кубооктаедр; 3 – сфера; 4 – ромбододекаедр; 5 – октаедра з гранями (111); 6 – макрорівень.

Розглянуті моделі є базовими і мають значний потенціал для подальшого розвитку і узагальнення, зокрема шляхом врахування впливу термобаричних параметрів, хімічного стану поверхні алмазу, його часткової графітізації і т. д.

Застосування викладеного підходу до теоретичного аналізу інших неорганічних речовин і сполук є цілком аналогічним, єдиною передумовою є наявність належних емпіричних міжатомних потенціалів. Останнім часом має місце стрімкий прогрес в розробці удосконалених потенціалів з використанням методів машинного навчання, які максимально враховують відомі дослідні дані і підвищують точність моделювання до рівня квантовомеханічних розрахунків [37]. Вказане, а також постійний ріст потужності обчислювальної техніки і доступність програмного забезпечення є запорукою подальшого розвитку молекулярної динаміки як ефективного методу комп'ютерного матеріалознавства.

V. I. Kushch

Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

A the study of thermodynamic and elastic properties of nanodiamond monocrystals by the method of classical molecular dynamics

*The paper presents the results of the study of thermodynamic and elastic properties of nanosized diamond monocrystals by the method of classical molecular dynamics. A number of structural models are considered, the choice of empirical potential of interatomic interaction is substantiated, the calculation schemes of cohesive and surface energy and elastic modules at macro- and nanolevel are discussed. Parametric analysis of the models in the static approximation is carried out. The regularities of the size and shape effect on the thermodynamic and elastic properties of nanodiamond are established. Comparison with the available literature data is carried out.*

**Keywords:** diamond, nanocrystal, thermodynamics, elasticity, molecular dynamics.

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. 3-е изд., испр. Москва: Наука, 1976.
2. Петров Ю.И. Физика малых частиц. Москва: Наука, 1982.
3. Ōsawa E. Single-nanobucky diamond particles: synthesis strategies, characterization methodologies and emerging applications / ed. D. Ho. Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine. Springer, 2010.
4. Даниленко В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов. *Физика твердого тела*. 2004. Vol. 46. P. 581–585.
5. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Редкол.: Новиков Н. В. (отв.ред.) и др. Киев: Наук. думка, 1986.
6. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films / eds. M.A. Prelas, M.A. Popovici, L.K. Bigelow. CRC Press, 1997.
7. Adiga S.P., Curtiss L.A., Gruen D.M. Molecular dynamics simulations of nanodiamond graphitization nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine / ed. D. Ho. Springer, 2010.
8. Shenderova O.A., Gruen D.M. Ultrananocrystalline Diamond. Synthesis, Properties and Applications. 2nd Edition, Elsevier, 2012.
9. Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications / ed. J.-C. Arnault. Elsevier, 2017.
10. Ножкина А.В., Костиков В.И. Поверхностная энергия алмаза и графита. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. Київ: IHM ім. В.М. Бакуля НАН України*. 2017. Вип. 20. С. 161–167.
11. Gayk F., Ehrens J., Heitmann T., Vorndamme P., Mrugalla A., Schnack J. Young's moduli of carbon materials investigated by various classical molecular dynamics schemes. *Physica E: Low-dimensional Syst. Nanostruct.* 2018. Vol. 99. P. 215–219.
12. Skrobas K., Stefanska-Skrobas K., Stelmakh S., Gierlotka S., Palosz B. Surface free energy of diamond nanocrystals – a molecular dynamics study of its size dependence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. P. 11075–11081.
13. Jacobson P., Stoupin S. Thermal expansion coefficient of diamond in a wide temperature range. *Diamond Relat. Mater.* 2019. Vol. 97, art. 107469.
14. McSkimin H.J., Andreatch Jr. P. Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature. *J. Appl. Phys.* 1972. Vol. 43. P. 2944–2948.
15. Plimpton J.J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* 1995. Vol. 117. P. 1–19.
16. Tomas C., Suarez-Martinez I., Marks N.A. Graphitization of amorphous carbons: A comparative study of interatomic potentials. *Carbon*. 2016. Vol. 109. P. 681–693.
17. Thompson A.P., Plimpton S.J., Mattson W. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, art. 154107.
18. Barnard A.S., Russo S.P. Development of an improved Stillinger-Weber potential for tetrahedral carbon using *ab initio* (Hartree-Fock and MP2) methods. *Molecular Physics*. 2002. 100. P. 1517–1525.
19. Tersoff J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61. P. 2879–2882.
20. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., Stuart S.J., Ni B., Sinnott S.B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *J. Phys. Cond. Mat.* 2002. Vol. 14. P. 783–802.
21. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112. P. 6472–6486.
22. O'Connor T.C., Andzelm J., Robbins M.O. AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures. *J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 142, art. 024903.
23. Lee B.-J., Lee J.W. A modified embedded atom method interatomic potential for carbon, *Calphad*. 2005. 29. 7–16.
24. Lucas G., Bertolus M., Pizzagalli L. An environment-dependent interatomic potential for silicon carbide: calculation of bulk properties, high-pressure phases, point and extended defects, and amorphous structures. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. Vol. 22, art. 035802.
25. Yin M.T., Cohen M.L. Structural theory of graphite and graphitic silicon. *Phys. Rev. B*. 1984. 29. P. 6996–6998.
26. Kittel S. Introduction to Solid State Physics, 8th Edition. John Wiley & Sons, 2005.

27. Lindsay L., Broido D.A. Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81, art. 205441.
28. Ostrovskaya, L., Perevertailo, V., Ralchenko, V., Dementjev, A., Loginova, O. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films. *Diamond Relat. Mater.* 2002. Vol. 11. P. 845–850.
29. Harkins, W. D. Energy relations of surface of solids. *J. Chem. Phys.* 1942. Vol. 10. P. 268–272.
30. Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Химия поверхности алмаза. Наук. думка, Киев, 1990.
31. Halicioglu T. Calculation of surface energies for low index planes of diamond. *Surface Sci. Lett.* 1991. Vol. 259. P. L714–L718.
32. Furthmüller J., Hafner J., Kresse G. Dimer reconstruction and electronic surface states on clean and hydrogenated diamond (100) surfaces. *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. P. 7334–7351.
33. Pierre M., Bruno M., Manfredotti C., Nestola F., Prencipe M., Manfredotti C. The (100), (111) and (110) surfaces of diamond: an ab initio B3LYP study. *Molecular Phys.: Int. J. Interface Between Chem. Phys.* 2014. Vol. 112. P. 1030–1039.
34. Yin W.-J., Chen Y.-P., Xie Y.-E., Liu L.-M., Zhang S.B. Low-surface energy carbon allotrope: the case for bcc-C6. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 14083–14087.
35. Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A. Elastic properties of C and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 4502–4505.
36. Kushch V.I. Atomistic vs. continuum models of nanoporous elastic solid: Stress fields, size-dependent effective stiffness and surface constants. *Mech. Mater.* 2022. Vol. 166, art. 104223.
37. Tadmor E.B., Elliott R.S., Sethna J.P., Miller R.E., Becker C.A. The potential of atomistic simulations and the knowledgebase of interatomic models. *JOM: J. Miner., Metals Mater. Soc.* 2011. Vol. 63. P. 1–17.

Надійшла до редакції 22.02.22

Після доопрацювання 22.02.22

Прийнята до опублікування 25.03.22