

Одержання, структура, властивості

УДК 620.22:621.921

В. І. Куц

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м Київ, Україна

vkushch56@gmail.com

Континуальне моделювання пружної поведінки нанорозмірних монокристалів алмазу

Запропоновано дві континуальні моделі для прогнозування пружних полів і властивостей нанорозмірних монокристалів алмазу. Перша з них являє собою крайову задачу теорії пружності для сфери з тонкою оболонкою, яка забезпечує врахування впливу вільної поверхневої енергії на пружну поведінку наночастинки. В другій моделі поверхневу енергію враховано граничною умовою згідно теорії матеріальних поверхонь Гуртіна-Мердока. Геометричні і матеріальні параметри моделей ідентифіковано шляхом порівняння з даними молекулярної динаміки. Проведено параметричний аналіз розвинутих моделей, встановлено закономірності впливу розміру алмазної наночастинки на параметр ґратки, концентрацію напружень і об'ємний пружний модуль.

Ключові слова: алмаз, нанокристал, пружність, континуальна модель, молекулярна динаміка.

ВСТУП

Термодинамічні і фізико-механічні властивості нанорозмірних частинок неорганічних матеріалів суттєво відрізняються від макроскопічних характеристик тих же матеріалів [1, 2]. Провідним чинником притаманного нанорівню розмірного ефекту є надзвичайно велика питома площа поверхні і, як наслідок, вільна поверхнева енергія наночастинок. Це повною мірою стосується нанокристалічного алмазу, який, з огляду на його унікальні властивості, є перспективним матеріалом для застосування в передових нанотехнологіях, біомедицині та ряді інших галузей [3, 4]. Сказане обумовлює актуальність дослідження наноалмазів з метою їх оптимального застосування.

На даний час відомі лише окремі публікації [5–8], присвячені теоретичному дослідженню термодинамічних та пружних властивостей нанокристалів алмазу. Слід зазначити, що наведені там результати одержано з прямого об-

числювального експерименту в рамках методу класичної молекулярної динаміки. Вказаний підхід вимагає використання проблемно-орієнтованих програмних продуктів і потужної обчислювальної техніки, що унеможливило його використання і розвиток широким колом дослідників-матеріалознавців. До того ж, метод молекулярної динаміки є суто чисельним, тому параметричний аналіз проблеми вимагає значних обчислювальних зусиль.

Альтернативний підхід до прогнозування термодинамічних і фізико-механічних властивостей наночастинок полягає в розробці відповідних аналітичних моделей. Наразі є добре встановленим фактом (наприклад, [9, 10]) принципова можливість моделювання поведінки наносистем розміром від 1 нм методами механіки суцільних середовищ. Втім, на даний час в літературі відсутні публікації, присвячені континуальному опису пружної поведінки нанорозмірних монокристалів алмазу. Розробка такого підходу і є основною метою даної роботи.

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ

Дискретна модель

В роботі розглянуто три структурні моделі нанорозмірних монокристалічних частинок алмазу (рис. 1). Перша з них є дискретною і являє собою сферичний (точніше, квазісферичний) фрагмент атомної ґратки алмазу (див. рис. 1, *a*). Така форма є суто гіпотетичною, втім у випадку відсутності інформації щодо геометрії частинок або коли алмазний нанопорошок містить частинки різного габітусу, вона є ймовірно єдиним раціональним вибором. Як показано в [8], пружні властивості нанокристалів алмазу є малочутливими до габітусу і близькі до значень, передбачених квазісферичною моделлю (див. рис. 1, *a*). Крім того, одержані за її допомогою чисельні дані є найбільш придатними для співставлення з аналітичними моделями.

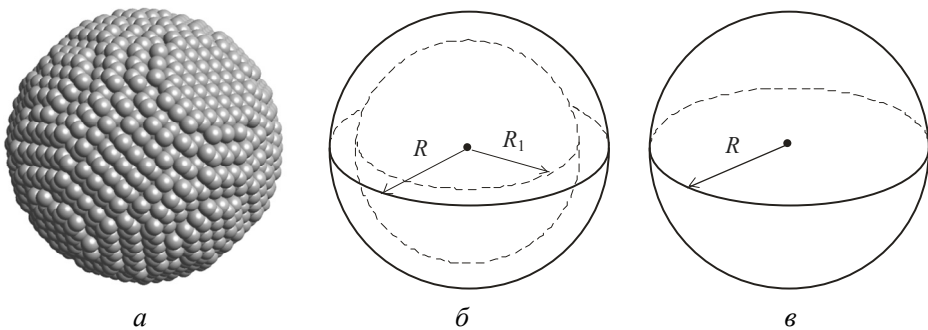


Рис. 1. Атомарна (*a*) і континуальні (*б*, *в*) структурні моделі нанокристала алмазу.

Порівнюваність дискретної і континуальних моделей забезпечує спільний розмірний параметр, а саме радіус сфери R . На один атому вуглецю в алмазній ґратці припадає об'єм $v = 5,672 \text{ \AA}^3$. В припущенні, що об'ємна щільність наночастинки дорівнює об'ємній щільності ґратки, її об'єм $V(N) = Nv$, де N – кількість атомів у кластері. Вказане припущення є обґрунтованим [7] і дає вираз для радіуса наночастинки у вигляді $R(N) = (3Nv/4\pi)^{1/3}$.

Для дослідження дискретної моделі використано метод класичної молекулярної динаміки (MD), де фізичну взаємодію атомів апроксимують емпіричним міжатомним потенціалом. Проведений в [8] порівняльний аналіз доводить, що з відомих на даний час емпіричних потенціалів для атому

вуглецю REBO II [11] забезпечує найкращу відповідність числових результатів дослідним даним. Так, обчислені з його використанням пружні модулі алмазу дорівнюють $C_{11} = 1074$ ГПа, $C_{12} = 126$ ГПа і $C_{44} = 720$ ГПа. Оскільки параметри ґратки алмазу, когезійна та поверхнева енергія системи в діапазоні температури T від 0 до 300 К є практично постійними [12], а зміна пружних модулів не перевищує похибки визначення [13], то розрахунки проведено для $T = 0$ К. Для практичних обчислень використано комплекс програм LAMMPS [14].

Континуальна модель I

Континуальна модель I (див. рис. 1, б) складається з ізотропних лінійно-пружних сферичного ядра радіусом R_1 і оболонки товщиною h : $R = R_1 + h$. Еквівалентні наведеним вище пружним модулям алмазу C_{ij} ізотропні об'ємний ($K_1 = 442$ ГПа) і зсувний ($G_1 = 622$ ГПа) пружні модулі матеріалу ядра знайдено сферичним усередненням [15] за формулами

$$K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}. \quad (1)$$

Пружні модулі оболонки пропорційні відповідним модулям ядра

$$K_2 = kK_1, \quad G_2 = kG_1, \quad (2)$$

де $k < 1$. На сферичному інтерфейсі $r = R_1$ ядра і оболонки задано контактні умови, які моделюють поверхневий натяг:

$$\mathbf{u}^{(2)} - \mathbf{u}^{(1)} = \delta \mathbf{n}, \quad \mathbf{t}^{(2)} - \mathbf{t}^{(1)} = 0. \quad (3)$$

де $\mathbf{t}^{(i)} = \boldsymbol{\sigma}^{(i)} \cdot \mathbf{n}$ – вектор нормальних напружень; $\boldsymbol{\sigma}^{(i)} = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}^{(i)})$ – тензор напружень в ядрі ($i = 1$) та оболонці ($i = 2$); \mathbf{n} – одиничний вектор нормалі до поверхні інтерфейсу. Стрибок нормальних переміщень δ , товщина оболонки h і коефіцієнт пропорційності k є параметрами моделі. Їхні числові значення визначено у подальшому викладі.

Континуальна модель II

Континуальна модель II (див. рис. 1, в) являє собою ізотропну сферу радіусом R , пружні модулі якої K_1 і G_1 дорівнюють таким для ядра в моделі I. Врахування впливу вільної поверхневої енергії забезпечує заданий на поверхні сфери вектор поверхневих напружень \mathbf{t}_S :

$$\mathbf{t}^{(1)} = \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{t}_S. \quad (4)$$

Так, розвинута в [16] модель Гуртіна-Мердока (G-M) визначає поверхневі напруження формулою

$$\mathbf{t}_S = -\text{div}_S \boldsymbol{\sigma}_S, \quad (5)$$

де $\text{div}_S \boldsymbol{\sigma}_S$ – поверхнева дивергенція тензора поверхневих напружень

$$\boldsymbol{\sigma}_S = \sigma_s \mathbf{P} + (\lambda_s + \sigma_s) \text{tr}(\boldsymbol{\epsilon}_S) \mathbf{P} + 2(\mu_s - \sigma_s) \boldsymbol{\epsilon}_S + \sigma_s \nabla_S \mathbf{u}. \quad (6)$$

У формулі (6) $\mathbf{P} = \mathbf{I} - \mathbf{nn}$ – так званий проєкційний тензор; \mathbf{I} – одиничний тензор другого рангу; σ_s – поверхнєве напруження; μ_s і λ_s – поверхневі пруж-

ні модулі розмірності Н/м; $\text{tr}(\epsilon_s)$ – слід тензора поверхневих деформацій ϵ_s ; $\nabla_s \mathbf{u}$ – поверхневий градієнт вектора переміщень [16].

G-M модель є, ймовірно, найбільш відомою в літературі з наномеханіки і наразі є широкоживаною за моделювання пружних полів на нанорівні. Втім, її застосування суттєво обмежене браком даних щодо матеріальних параметрів, які вона містить. Попри значні зусилля науковців на протязі останніх десятиліть, дотепер відсутні як дослідні, так і розрахункові методики їх оцінки. Наведений у подальшому викладі спосіб визначення поверхневих модулів μ_s , λ_s і напруження σ_s , які є одночасно параметрами G-M моделі та моделі II, є одним з результатів даної роботи.

МЕТОДИКА І РЕЗУЛЬТАТИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

В [8] наведено результати прогнозування термодинамічних і пружних властивостей нанорозмірних монокристалів алмазу методом класичної молекулярної динаміки з використанням ряду структурних моделей, зокрема і зображеної на рис. 1, а. Там же детально описано методику дослідження: тут наведено лише коротку інформацію щодо процедури обчислень. У відповідності до умов модельної задачі розрахунки було проведено для $T = 0$. У цьому разі вклад ентропії відсутній і вільна енергія Гельмгольца дорівнює потенціальній енергії системи. Це спрощує задачу до визначення, в рамках молекулярної статистики, потенціальної енергії наночастинки та її зміни за малих деформацій ґратки.

Типовий комп'ютерний експеримент включає генерацію сфероподібного кластера, його релаксацію (визначення конфігурації атомної системи з мінімальною енергією) з наступним визначенням параметрів ґратки і напруженого стану релаксованої системи згідно [17]. Для оцінки пружних властивостей нанорозмірних кристалів використано термодинамічне визначення об'ємного модуля пружності

$$K = \frac{1}{9V_0} \left. \frac{\partial^2 U_d}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}, \quad (7)$$

де V_0 – релаксований об'єм; ϵ – мала однорідна об'ємна деформація і U_d – відповідна їй пружна енергія. Схема обчислень полягає у визначенні енергії деформації кластера для ряду значень $\epsilon = \epsilon_i$ з наступною апроксимацією одержаних значень $U_d(\epsilon_i)$ параболічною функцією $\tilde{U}_d = U_0 + U_1\epsilon + U_2\epsilon^2$.

Для оцінки впливу розміру наночастинки на його напружений стан та пружні модулі проведено комп'ютерні MD експерименти для 12 квазісферичних кластерів розміром від 32 до 57928 атомів. Радіуси R найменшого і найбільшого кластерів дорівнюють відповідно 0,35 і 4,28 нм. Результати усіх експериментів є якісно подібними; для прикладу, наведемо деякі дані, одержані для частинки радіусом 2,84 нм ($N = 17070$).

Рис. 2 дає певне уявлення про розподіл напруження всебічного розтягу/стиску $\sigma_0 = (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi})/3$ в об'ємі кластера. У внутрішній його частині маємо практично постійний розтяг, тоді як в околі поверхні переважає напруження стиску ($\sigma_0 < 0$), причому його розподіл є вельми неоднорідним.

На рис. 3 показано радіальний розподіл міжатомної відстані $d(r)$, де r – відстань атома від центру кластера, координати якого визначено як середнє арифметичне значення відповідних координат усіх атомів; світлі кружки – середнє значення відстані окремих атомів до найближчих сусідів, проте на графік нанесено значення d лише для 5 % атомів; суцільна лінія – усереднені

по інтервалам $[r_j, r_j + 0,01R]$ значення $d(r)$; горизонтальна штрих-пунктирна лінія показує значення $d_0 = 1,544 \text{ \AA}$, визначене MD моделюванням з потенціалом REBO II для макрооб'єму алмазу.

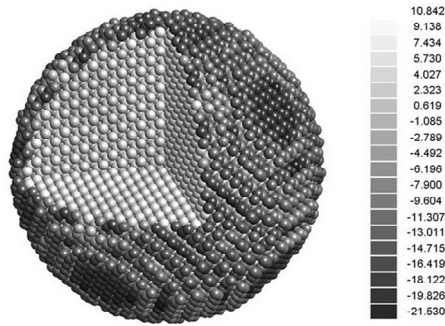


Рис. 2. Розподіл тиску σ_0 , ГПа, по об'єму наночастинки радіусом 2,84 нм.

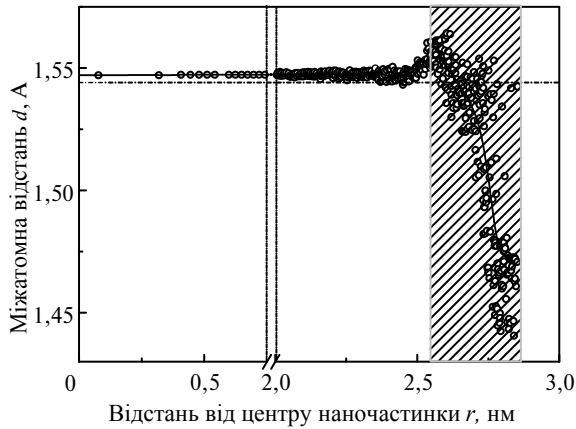


Рис. 3. Міжатомна відстань d як функція відстані від центру наночастинки.

Як показують розрахунки, значення $d(r)$ на інтервалі $[0, 0,9R]$ є практично постійним, дещо перевищуючи значення міжатомної відстані в макрооб'ємі. В околі поверхні частинки (заштрихована зона) має місце значний розкид значень. Це зумовлено як тим, що поверхня частинки є лише приблизно сферичною, так і суттєвою неоднорідністю розподілу по ній вільної поверхневої енергії [8]. У приповерхневому шарі наночастинки товщиною 1–2 \AA середня відстань між атомами помітно зменшується.

На рис. 4 і 5 світлими кружками показано усереднені по інтервалам $[r_j, r_j + 0,01R]$ значення напруження всебічного розтягу/стиску σ_0 і окружного напруження $\sigma_\theta = (\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi})/2$ відповідно. На інтервалі $[0, 0,9R]$ ці напруження є практично постійними, причому $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi}$. Іншими словами, в переважній частині об'єму наночастинки має місце однорідний розтяг, який і є причиною збільшення міжатомної відстані (див. рис. 3). Навпаки, в околі поверхні частинки діють значні (від 10 до 20 ГПа) окружні напруження стиску, тоді як радіальне напруження є значно меншим. MD модель прогнозує значний розкид значень напружень в околі поверхні частинки (заштрихована зона), зумовлений вказаними вище чинниками.

Результати систематичного дослідження розмірної залежності пружних властивостей наночастинок методом молекулярної динаміки зведено в таб-

лиці. Наведені там значення приросту міжатомної відстані $d - d_0$ і гідростатичного тиску σ_0 одержані усередненням за всіма атомами, центри яких знаходяться всередині сфери $r = R/2$. Об'ємний модуль K визначено за формулою (7). Для повноти інформації в останніх двох колонках таблиці наведено визначені в [8] значення когезійної енергії E_c та поверхневої енергії γ наночастинки. Аналіз цих даних свідчить, що зі зменшенням розміру кластера зростають напруження в його центральній частині. Цілком очікувано $\sigma_0 \approx 3K(d/d_0 - 1)$, тоді як об'ємний модуль K є обернено пропорційним радіусу наночастинки. Вказана залежність узгоджується, зокрема, з результатами дослідження ефективної пружності нанопористого кремнію [10].



Рис. 4. Напруження всебічного розтягу/стиску σ_0 як функція відстані від центру наночастинки.

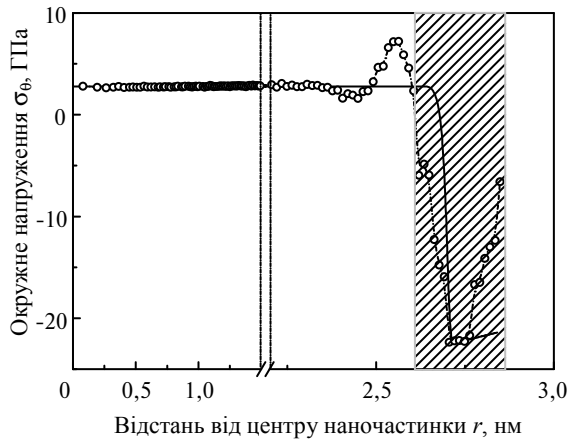


Рис. 5. Середнє окружне напруження як функція відстані від центру наночастинки.

Оскільки MD моделювання є прямим обчислювальним експериментом, наведені в таблиці числові результати можна розглядати як дослідні дані. Вони є необхідним підґрунтям для розвитку континуальних моделей гетерогенних середовищ з наноструктурою [10]. В контексті даної роботи, дані таблиці використано для перевірки працездатності та ідентифікації параметрів запропонованих аналітичних моделей.

Розрахункові значення міжатомної відстані $d - d_0$, гідростатичного тиску σ_0 , об'ємного модуля K , когезійної енергії E_c та поверхневої енергії γ монокристалічної наночастинки алмазу

Зразок	N	R , нм	$d - d_0$, Å	σ_0 , ГПа	K , ГПа	E_c , еВ/атом	γ , Дж/м ²
1	32	0,35	–	–	326,5	–5,66	5,68
2	264	0,71	0,0148	12,9	384,2	–6,52	5,67
3	894	1,07	0,0073	6,19	397,0	–6,78	5,96
4	2146	1,43	0,0066	5,57	412,2	–6,92	6,02
5	4182	1,78	0,0051	4,35	417,2	–6,70	6,24
6	7262	2,14	0,0039	3,35	420,9	–7,06	6,32
7	11476	2,50	0,0035	2,97	422,9	–7,09	6,40
8	17070	2,85	0,0032	2,72	426,2	–7,14	6,43
9	24472	3,21	0,0026	2,29	427,4	–7,16	6,46
10	33526	3,57	0,0024	2,02	428,7	–7,18	6,51
11	44552	3,92	0,0022	1,9	429,7	–7,19	6,57
12	57928	4,28	0,0021	1,81	430,8	–7,21	6,64

АНАЛІЗ І ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ КОНТИНУАЛЬНИХ МОДЕЛЕЙ

Континуальна модель I

Для завершення постановки крайової задачі теорії пружності для моделі I наведені вище співвідношення необхідно доповнити граничною умовою на зовнішній поверхні $r = R$. Задамо навантаження вектором нормальних напружень виду

$$\mathbf{t}^{(2)}(R) = \boldsymbol{\sigma}^{(2)} \cdot \mathbf{n} = p\mathbf{n}, \quad (8)$$

де p – постійний нормальний тиск. За такої умови модель є центрально-симетричною, що суттєво спрощує її аналіз. Розв'язки задач такого типу добре відомі, тому наведемо лише формули, необхідні для подальшого аналізу.

Ненульові компоненти вектора переміщень та тензорів деформацій і напружень в сферичному ядрі мають вигляд

$$u_r^{(1)} = Dr, \quad \varepsilon_{rr}^{(1)} = \varepsilon_{\theta\theta}^{(1)} = \varepsilon_{\varphi\varphi}^{(1)} = D, \quad \sigma_{rr}^{(1)} = \sigma_{\theta\theta}^{(1)} = \sigma_{\varphi\varphi}^{(1)} = 3K_1 D, \quad (9)$$

де D – деяка стала. Відповідні пружні поля в оболонці

$$\begin{aligned} u_r^{(2)} &= \frac{E}{r^2} + Fr, \quad \varepsilon_{rr}^{(2)} = -\frac{2E}{r^3} + F, \quad \varepsilon_{\theta\theta}^{(2)} = \varepsilon_{\varphi\varphi}^{(2)} = \frac{E}{r^3} + F; \\ \sigma_{rr}^{(2)} &= -\frac{4G_2 E}{r^3} + 3K_2 F, \quad \sigma_{\theta\theta}^{(2)} = \sigma_{\varphi\varphi}^{(2)} = \frac{2G_2 E}{r^3} + 3K_2 F, \end{aligned} \quad (10)$$

де E і F – постійні коефіцієнти. З умов (3) та (8) знаходимо

$$E = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)p - 3K_1\delta}{\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)\frac{4G_2}{R^3} + \frac{4G_2 + 3K_2}{R_1^3}}, \quad F = \frac{1}{3K_2} \left(p + \frac{4G_2}{R^3} E \right), \quad D = \frac{E}{R_1^3} + F - \delta. \quad (11)$$

Співвідношення (9)–(11) визначають напружений стан моделі наночастинки.

Об'ємний модуль пружності є коефіцієнтом пропорційності між зумовленими механічним навантаженням p приростами середніх об'ємних деформацій $\langle \theta \rangle$ і напружень $\langle \sigma_0(p) \rangle$:

$$\langle \sigma_0(p) \rangle - \langle \sigma_0(0) \rangle = K[\langle \theta(p) \rangle - \langle \theta(0) \rangle]. \quad (12)$$

За гідростатичного навантаження (8) рівняння (12) спрощується до

$$K = \frac{Rp}{3[u_r^{(2)}(R, p) - u_r^{(2)}(R, 0)]}. \quad (13)$$

Параметри моделі I, а саме: стрибок нормальних переміщень δ , товщина оболонки h і коефіцієнт пропорційності k , вибрано з умови відповідності розрахованих за нею значень напружень σ_0 і σ_θ та пружного модуля K наночастинки даним комп'ютерного MD моделювання, наведеним на рис. 3 і 4 та в таблиці. Опускаючи опис процедури ідентифікації параметрів, наведемо її результати: $h = 0,15$ нм, $k = 0,765$ і $\delta = -0,031$ нм.

Наведемо також деякі результати порівняння дискретної та континуальної моделей. Так, суцільні криві на рис. 4 і 5 представляють розрахований за формулами (9)–(11) радіальний розподіл напружень σ_0 і σ_θ . Як бачимо, в центральній частині порівнювані значення практично співпадають. В околі поверхні поведінка розрахованих за моделлю I напружень якісно і кількісно подібна до даних MD моделювання. Втім, точність останніх не є гарантованою з огляду на невизначеність асоційованих з поверхневими атомами об'єму і напружень.

Дані на рис. 6 ілюструють залежність напруження σ_0 в центрі наночастинки від її радіусу. Темні кружки представляють значення, наведені в таблиці, світлі кружки – розраховане за зміною міжатомної відстані значення $\sigma_0 = 3K_1(d/d_0 - 1)$, крива 1 відповідає моделі I. Цілком задовільне узгодження порівнюваних даних для $1 \text{ нм} < R < 5 \text{ нм}$ свідчить на користь запропонованої континуальної моделі.

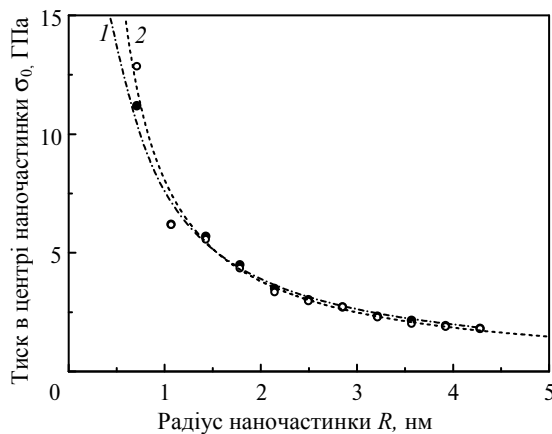


Рис. 6. Гідростатичний тиск в центрі наночастинки як функція її радіусу: ●, ○ – MD моделювання; крива 1 – модель I; крива 2 – модель II.

На рис. 7 наведено значення об'ємного модуля наночастинки в залежності від її радіусу. Темні кружки – результати MD моделювання, крива 1 – розрахунок за формулою (13), горизонтальна пунктирна пряма – значення $K =$

442 ГПа для макрооб'єму алмазу. Екстраполяція модельних даних до $N = 10^6$ дає кількісну оцінку верхньої межі розмірного ефекту, яка складає близько 20 нм для нанокристала алмазу.

Континуальна модель II

Умова зовнішнього навантаження в моделі II (див. рис. 1, в) має вигляд

$$\mathbf{t}^{(1)}(R) = \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \mathbf{n} = p\mathbf{n} - \text{div}_S \boldsymbol{\sigma}_S, \quad (14)$$

де $\boldsymbol{\sigma}_S$ – тензор поверхневих напружень (6). За постійного нормального тиску p модель є центрально-симетричною, а формула (14) спрощується до

$$\sigma_{rr}^{(1)}(R) = p + \frac{\sigma_{\theta\theta}^{(s)} + \sigma_{\phi\phi}^{(s)}}{R} = p + \frac{1}{R} \left[2\sigma_s + (2\lambda_s + 2\mu_s + \sigma_s)(\varepsilon_{\theta\theta}^{(1)} + \varepsilon_{\phi\phi}^{(1)}) \right]. \quad (15)$$

За умови (15) напружений стан в об'ємі сфери є однорідним, тому ненульові компоненти вектора переміщень та тензорів деформацій і напружень мають вигляд (9). Їхня підстановка в (15) дає

$$D = \left(p + \frac{2\sigma_s}{R} \right) / \left(3K_1 - \frac{3K_*}{R} \right), \quad K_* = \frac{4\lambda_s + 4\mu_s + 2\sigma_s}{3}. \quad (16)$$

Зумовлені поверхневим натягом початкові ($p = 0$) деформації і напруження дорівнюють

$$\varepsilon_{rr}^{(1)} = \varepsilon_{\theta\theta}^{(1)} = \varepsilon_{\phi\phi}^{(1)} = \frac{2\sigma_s}{3R \left(K_1 - \frac{K_*}{R} \right)}, \quad \sigma_{rr}^{(1)} = \sigma_{\theta\theta}^{(1)} = \sigma_{\phi\phi}^{(1)} = \frac{2K_1\sigma_s}{R \left(K_1 - \frac{K_*}{R} \right)}, \quad (17)$$

а відповідна їм зміна міжатомної відстані $\Delta a = a\varepsilon_{rr}^{(1)}$. З огляду на однорідність напруженого стану формула для об'ємного модуля пружності K має вигляд

$$K = \frac{1}{3} \frac{\sigma_{rr}^{(1)}(p) - \sigma_{rr}^{(1)}(0)}{\varepsilon_{rr}^{(1)}(p) - \varepsilon_{rr}^{(1)}(0)} = K_1 - \frac{K_*}{R}. \quad (18)$$

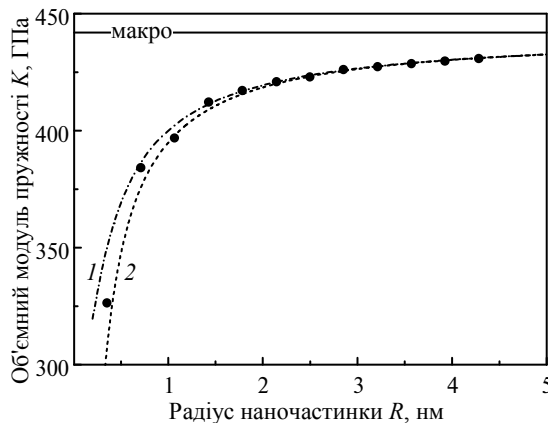


Рис. 7. Об'ємний модуль наночастинки як функція її радіусу: ● – MD моделювання; крива 1 – модель I; крива 2 – модель II.

Критерієм вибору матеріальних параметрів μ_s , λ_s і σ_s є узгодження моделі II з даними MD моделювання. Апроксимація формулою (18) наведених у таблиці значень об'ємного модуля K дає $K_* = 42,5$ Н/м. Цьому значенню відповідає крива 2 на рис. 6. Наступним кроком є визначення σ_s шляхом апроксимації наведених у таблиці значень власних напружень формулою (17). Врахування одержаного на попередньому кроці значення K_* дає $\sigma_s = -3,6$ Н/м. Прогнозовану моделлю II залежність $\sigma_0(R)$ показано пунктирною кривою на рис. 7. Крім того, з формули (16) маємо $(\lambda_s + \mu_s) = -30,1$ Н/м. Для оцінки значень кожного з параметрів λ_s і μ_s потрібно додатково розглянути задачу про одновісну деформацію наночастинки [8], що виходить за межі даної роботи.

Порівняння наведених на рис. 4–7 чисельних і аналітичних даних свідчить про їх добру узгодженість і дозволяє зробити висновок про адекватність запропонованих континуальних моделей алмазної наночастинки. Для $R > 2$ нм дані моделей I і II практично співпадають. Певною перевагою моделі I є здатність передбачити неоднорідність напруженого стану в об'ємі наночастинки та оцінити рівень напружень в околі її поверхні. Зазначимо на завершення, що розглянуті моделі є ймовірно найпростішими з можливих. Більш загальні аналоги цих моделей та взаємозв'язок між ними розглянуто в [18–20].

ВИСНОВКИ

Розвинутий підхід до теоретичного дослідження нанорозмірних систем базується на порівняльному аналізі дискретної та континуальних структурних моделей. Запропоновані континуальні моделі забезпечують врахування впливу вільної поверхневої енергії на розподіл напружень, когезійну енергію та пружні модулі алмазної наночастинки. В першій моделі для цього використано тонке покриття, в другій – граничні умови Гуртіна-Мердока. Геометричні і матеріальні параметри моделей ідентифіковано шляхом співставлення з результатами обчислювального експерименту за методом молекулярної динаміки.

Параметричним аналізом розвинутих моделей встановлено закономірності впливу розміру наночастинки на параметр ґратки, розподіл і концентрацію напружень та об'ємний пружний модуль алмазу. Одержані чисельні результати є новими і прогнозують суттєву неоднорідність напруженого стану і залежність пружних властивостей нанокристалічного алмазу від розміру частинок, а також підтверджують застосовність гіпотези суцільного середовища до наночастинок діаметром 1 нм.

Викладений підхід і розвинуті моделі може бути застосовано для дослідження напруженого стану і пружних властивостей нанопорошків інших неорганічних речовин і сполук. Іншим потенційно важливим застосуванням розвинутого підходу є визначення структурних і матеріальних параметрів континуальних моделей міжфазних границь в нанопористих і нанокомпозитних матеріалах.

V. I. Kushch
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Continuum modeling the elastic behavior of nanosized
diamond monocrystals

Two continuum models are proposed for predicting stress fields and elastic properties of nanosized diamond monocrystals. The first model is a boundary value problem of

the elasticity theory formulated for a sphere with a thin shell, which provides taking the effect of the free surface energy on the elastic behavior of a diamond nanocrystal into account. In the second model, the surface energy is taken into account through the boundary condition in accordance with the Gurtin-Murdoch theory of material surfaces. The geometric and material parameters of the models were identified by comparison with the results of classical molecular dynamics. A parametric analysis of the developed models was carried out, the regularities of the influence of the nanoparticle size on the lattice parameter, stress concentration and bulk elastic modulus of diamond were determined.

Keywords: diamond, nanocrystal, elasticity, continuum model, 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. Shenderova O.A., Gruen D.M. Ultrananocrystalline Diamond. Synthesis, Properties and Applications. 2nd Edition, Elsevier, 2012.
4. Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications / ed. J.-C. Arnault. Elsevier, 2017.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Kushch V.I. A study of thermodynamic and elastic properties of nanosized diamond single crystals by the classical molecular dynamics method. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 4. P. 229–239.
9. Huang Z., Thomson P., Di S. Lattice contractions of a nanoparticle due to the surface tension: A model of elasticity. *J. Phys. Chem. Solids.* 2007. Vol. 68. P. 530–535.
10. 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.
11. 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.
12. Jacobson P., Stoupin S. Thermal expansion coefficient of diamond in a wide temperature range. *Diamond Relat. Mater.* 2019. Vol. 97, art. 107469.
13. 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.
14. Plimpton J.J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* 1995. Vol. 117. P. 1–19.
15. Meille S., Garboczi E.J. Linear elastic properties of 2-D and 3-D models of porous materials made from elongated objects. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2001. Vol. 9. P. 371–390.
16. Gurtin M.E., Murdoch A. I. A continuum theory of elastic material surfaces. *Arch. Ration. Mech. Anal.* 1975. Vol. 57. P. 291–323.
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. Kushch V.I. Representative unit cell model of elastic spherical particle composite with interphase and/or general imperfect interface. *Mech. Mater.* 2021. Vol. 158, art. 103869.
19. Kushch V.I. Elastic equilibrium of spherical particle composites with anisotropic interphase and incoherent material interface. *Int. J. Solids Struct.* 2021. Vol. 232, art. 111180.
20. Kushch V.I., Mogilevskaya S.G. On modeling of elastic interface layers in particle composites. *Int. J. Eng. Sci.* 2022. Vol. 176, art. 103697.

Надійшла до редакції 26.07.22

Після доопрацювання 26.07.22

Прийнята до опублікування 05.08.22