

## Атомістичне моделювання властивостей ультратонкого шару рідкого аргону, стиснутого між алмазними поверхнями

О.В. Хоменко, Д.В. Бойко, М.В. Захаров, К.П. Хоменко, Я.В. Хижня

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Получено 04.01.2016; в отредактированной форме – 11.03.2016; опубликовано online 15.03.2016)

Методом класичної молекулярної динаміки досліджуються властивості ультратонкої плівки рідкого аргону, яка складається із одного або двох шарів молекул й обмежена двома атомарно-гладкими кристалічними алмазними поверхнями. За мету досліджень ставилася перевірка коректності використання абсолютно жорстких поверхонь й однієї з наявних моделей молекули аргону. Вивчено поведінку рівноважних й динамічних характеристик системи. Показано, що при збільшенні зовнішнього навантаження відбувається перехід плівки до твердоподібного стану, на що вказує поведінка автокореляційної функції швидкості молекул аргону, зменшення величини коефіцієнта дифузії та збільшення зсувної в'язкості. Виявлені організація молекул у шари і наявність їх площинного впорядкування. Отримані залежності кінетичної сили тертя від часу і навантаження. Проведено їх порівняння з експериментальними даними.

**Ключові слова:** Молекулярна динаміка, Трибологія, Межове тертя, Ультратонка плівка аргону, Комп'ютерний експеримент, Міжатомні потенціали взаємодії.

PACS numbers: 46.55. + d, 61.20.Ja, 61.20.Ne,  
61.30.Hn, 68.35.Af, 81.40.Pq

### 1. ВСТУП

Тертя відіграє основну роль у різноманітних системах і явищах, які на перший погляд можуть здаватися не пов'язаними один з одним, але у яких при більш уважному огляді виявляються загальні особливості, що властиві всім трибологічним процесам в областях технології, геології та біології [1-18]. Розробка зносостійких поверхонь з низьким тертям і тонких мастильних плівок стала важливим фактором у мініатюризації рухомих частин в багатьох технічних приладах. Останні включають мікроелектромеханічні системи, комп'ютерні запам'ятовуючі системи, мініатюрні двигуни та ін. Прості емпіричні закони тертя не завжди працюють в таких системах. Це відбувається тому, що вони характеризуються високим відношенням поверхні до об'єму, і для них більш важлива хімія поверхонь, адгезія і структура (або шорсткість) останніх. Звичайні трибологічні методи, що використовуються для макроскопічних об'єктів, можуть виявитися неефективними на нанометровому масштабі, що вимагає нових підходів для контролювання вивчення подібних систем. Особливо швидко розвивається область трибології, що вивчає біосистеми, і також мастильні механізми в суглобах.

Виділяють два різних режими - гідродинамічне (рідинне) тертя і межове змащування (або межове тертя) [2, 3]. У першому випадку поверхні розділені товстою (приблизно більше 0.01 мм) рідкою плівкою мастила. У другому випадку - тонкою плівкою мастила (товщиною кілька атомарних діаметрів). Для межового тертя експериментально вимірюване тертя набагато перевищує, наприклад в  $10^2$ , або навіть в  $10^5$ - $10^7$  разів гідродинамічне тертя. Воно залежить більшою мірою не від в'язкості мастила, а від його хімічного складу.

Реальні і комп'ютерні експерименти вказують на незвичайні властивості межових мастил, які коротко можна сформулювати таким чином [1-6, 8-23]:

– молекули рідин, стиснутих між двома атомарно-гладкими твердими поверхнями, стають більш впорядкованими і прагнуть утворити шаруваті структури. Щільність рідини в ультратонкій плівці неоднорідна і має профіль, що осцилює. Період осциляцій близький до величини діаметра молекул і відображає вимушене впорядкування молекул в квазідискретні шари;

– рухливість молекул в ультратонких плівках значно знижується в порівнянні з об'ємними рідинами. Це проявляється в зменшенні коефіцієнта дифузії і в збільшенні зсувної в'язкості і молекулярних часів релаксації;

– межове мастило може мати два види реакцій на зрушення: рідиноподібну, при якій рідина тече при прикладанні зсувних напружень, і твердоподібну, що характеризується наявністю границь текучості. У твердоподібній плівці молекули можуть впорядковуватись як перпендикулярно, так і паралельно пластинам. Поведінка плівок у твердоподібному стані більш нагадує двовимірні нематки або ковкі тверді тіла, які зазнають пластичну деформацію. Також на відміну від об'ємного стану речовини в таких плівках позиційне і орієнтаційне впорядкування молекул обумовлено не тільки взаємодією молекул рідини одна з одною, але і сильною близькістю двох поверхонь;

– для швидкостей і температур, менших деякого критичного значення, може спостерігатися ефект прилипання - ковзання, при якому рух зрушуваної поверхні відбувається як серія зупинок і прослизань, що чергуються. Режим прилипання - ковзання є ознакою наявності твердоподібного стану мастила і вважається однією з основних причин зносу тертьових поверхонь [1-4].

Метою даної роботи є дослідження властивостей ультратонких плівок аргону, стиснутих між атомарно-гладкими алмазними поверхнями, і порівняння з поведінкою ультратонкої плівки води [12].

## 2. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

### 2.1 Загальні поняття

Теоретичні моделі та моделювання, що називають комп'ютерним експериментом, допомагають в інтерпретації експериментальних даних і забезпечують прогнозування явищ, які з часом можуть бути підтвержені або спростовані експериментами. Серед цих методів можна виділити аналітичні моделі і великомасштабні моделювання методом молекулярної динаміки (МД) [24-30].

Моделювання методом МД є компромісом між аналітичними моделями і експериментальними умовами. Так, МД моделювання ґрунтуються на приблизних міжатомних силах і класичній динаміці, що близько наближенням аналітичних моделей. Також комп'ютерні експерименти можуть відкривати неочікувані явища, що вимагають подальшого пояснення. Це нагадує ситуацію, що відбувається в реальних експериментах. Більше того, невдалий вибір умов моделювання може призвести до безглузлого результату, що також має місце в експериментальних дослідженнях.

Проведення атомістичного комп'ютерного моделювання здається на перший погляд досить простим: маючи набір початкових умов і спосіб опису міжатомних сил, необхідно просто проінтегрувати ньютонівські класичні рівняння руху одним з декількох стандартних методів. Моделювання дає нові відносні атомні розташування, швидкості і сили, і за поведінкою атомів можна стежити в режимі реального часу за допомогою зображень-анімацій.

Однак ефективне використання МД моделювання для вивчення тертя на атомарному масштабі вимагає розуміння багатьох деталей, які є очевидними в цьому простому аналізі. Розглянемо деякі з них.

### 2.2 Міжатомні потенціали взаємодії

Як зазначалося, МД моделювання - це комп'ютерні програми, в яких ньютонівські рівняння руху інтегруються для відстеження руху атомів в часі у відповідь на прикладені сили:

$$F = ma, \quad (2.1a)$$

$$-\nabla E = m(\partial^2 r / \partial t^2), \quad (2.1b)$$

де  $F$  – сила, що діє на кожен атом,  $m$  – маса атома,  $a$  – прискорення атома,  $E$  – потенційна енергія атома,  $r$  – атомне розташування і  $t$  – час. На початку моделювання обчислюються сили, що діють на кожен атом. Потім атоми рухаються малий проміжок часу  $\Delta t$  (званий часовим кроком) у відповідь на дію прикладених сил. Це супроводжується зміною атомних координат, швидкостей і прискорень. Потім процес повторюється для певного числа часових кроків, обраного користувачем.

Перевага цього методу в тому, що він дає можливість стежити за індивідуальним рухом всіх атомів в даній системі в режимі реального часу. Недоліком є те, що часові масштаби дуже обмежені (від піко- до наносекунд). До того ж розміри системи, які можна

розглядати на даний момент, обмежені  $10^8$ - $10^{10}$  атомів, які хоч і вражають, проте все ще далекі від реальних систем, що містять  $10^{23}$  атомів і більше. Отже, хоча МД моделювання використовуються для вивчення тертя на атомарному масштабі і забезпечення розуміння цього процесу, проте воно все ще обмежено просторовими і часовими масштабами, які значно менше експериментальних значень.

Для атомістичного моделювання матеріалу необхідні математичні вирази його потенційної енергії ( $E$  в (2.1b)). На сьогодні існують два підходи щодо вибору виду потенціалу. У першому передбачається, що потенційна енергія атомів може бути представлена як функція тільки їх відносних атомних положень [28]. Ці функції, звані емпіричними потенціалами, зазвичай ґрунтуються на спрощених трактуваннях загальних принципів квантової механіки і, як правило, містять деяке число вільних параметрів. Останні вибираються таким чином, щоб якомога краще відтворювався набір фізичних властивостей системи. Однак існує багато труднощів, пов'язаних з пошуком придатних функцій потенційної енергії. Наприклад, параметри, використовувані для підгонки потенційної енергії, визначаються з обмеженого набору відомих властивостей системи. Для металів властивості, під які підганяється функція потенційної енергії, можуть включати постійну решітки, когезійну енергію, постійні пружності та енергію утворення вакансій. Наслідком цього є те, що інші властивості, включаючи і ті, які можуть бути вирішальними для визначення результату даного моделювання, визначаються єдиною передбачуваною функціональною формою. Передбачені властивості для металу можуть включати реконструкції поверхні, енергетику дефектів і реакції (пружну і пластичну) на прикладене навантаження. Форма потенціалу, таким чином, є ключовою, якщо від моделювання потрібна здатність адекватно відображати фізику системи.

Другий підхід, що став більш загальним з доступністю потужних комп'ютерів, - це обчислення міжатомних сил безпосередньо з перших принципів або напівемпіричних розрахунків, які неявно включають електрони [24, 25]. Перевага цього підходу в тому, що в загальному випадку число невідомих параметрів менше, ніж у емпіричних потенціалів.

Оскільки обчислення сили ґрунтуються на квантових принципах, вид міжатомних взаємодій може бути цілком стерпним між різними атомними середовищами. Однак це не обов'язково гарантує, що сили з обчислень напівемпіричної електронної структури є точними. Невдало вибрані параметри та функціональні форми можуть також давати невірні результати. Недоліком цього підходу є те, що використовувані потенціали потребують значно більших обчислювальних витрат, ніж використовувані в емпіричних потенційних функціях. Багато часу на моделювання обумовлюють менші доступні розміри і часові масштаби досліджуваних систем, ніж при використанні емпіричних потенціалів. Наприклад, найбільші системи, які на даний момент можуть бути досліджені за допомогою перших принципів і напівемпіричних МД моделювань складаються з декількох сотень і декількох тисяч атомів відповідно.

Таким чином, дані методи ще не набули поширення у великомасштабних МД моделюваннях.

Найбільш простим підходом для побудови неперервної функції потенційної енергії є припущення, що енергія зв'язку  $E_b$  може бути записана як сума за всіма парами атомів [28,30]:

$$E_b = \sum_i \sum_{j>i} V_{pair}(r_{ij}), \quad (2.2)$$

де індекси  $i$  і  $j$  є мітками атомів,  $r_{ij}$  – скалярна відстань між ними,  $V_{pair}(r_{ij})$  – передбачувана функціональна форма для енергії. Деякі традиційні форми для потенціалу даються виразом:

$$V_{pair}(r_{ij}) = D \cdot X(X-1), \quad (2.3)$$

де параметр  $D$  визначає мінімум енергії для пар атомів. Дві загальні форми цього виразу представлені потенціалами Морсе ( $X = e^{-\beta r}$ ) і Леннард-Джонса (ЛД) «12-6»  $X = (\sigma/r_{ij})^6$ . Тут  $\beta$  і  $\sigma$  – довільні параметри, використовувані для підгонки потенціалу під спостережувані властивості. Короткодіюча експоненціальна форма функції Морсе забезпечує розумний опис сил відштовхування між атомними ядрами, в той час як член  $1/r^6$  в ЛД потенціалі описує основний член далекодіючих дисперсійних сил.

### 2.3 Термостати

Звичайна МД відрізняється від більшості експериментальних досліджень тим, що в моделюванні фіксованими є енергія  $E$  і об'єм  $V$ , а не температура  $T$  і тиск  $P$ . У термінах статистичної механіки звичайна МД дає середні за мікроканонічним ансамблем  $NVE$  ( $N$  – кількість молекул), у той час як експерименти з постійною температурою відповідають канонічному ансамблю  $NVT$  [28, 30].

Для проведення моделювань, близьких до експериментів, необхідно використовувати канонічний ансамбль, щоб підтримувати постійну температуру. Оскільки зовнішніми силами над системою виконується робота, то підтримка постійної температури означає вибір способу відведення надлишку тепла або з'єднання системи з термостатом. У реальних тілах відтік тепла відбувається за рахунок багатьох механізмів, наприклад, збудження фононів або генерації пар електрон-дірка, енергія яких перетворюється в тепло [1]. У моделюванні можна як явно вводити способи відводу тепла, так цього і не робити. Наприклад, для досліджуваної в даній роботі системи електронну теплопровідність можна не брати до уваги внаслідок чудових діелектричних властивостей алмазу, а для металів внеском електронної теплопровідності нехтувати не можна.

Постійна температура підтримується в канонічному ансамблі шляхом використання одного з великого числа термостатів, деякі з яких описані нижче. Як правило, при моделюванні індентування і тертя термостат прикладається до області осередку моделювання, який досить віддалений від межі, де відбуваються тертя і індентування. У цьому випадку хоча і має місце локальний розігрів поверхонь внаслідок виконання роботи над системою, проте надлишок тепла ефективно дисипується для системи в цілому.

Можна вважати, що такі моделювання проводяться в змішаних  $NVE/NVT$  умовах, які, строго кажучи, і не відповідають якому-небудь справжньому термодинамічному ансамблю, але виявляються корисними і широко використовуються.

Найбільш простий підхід для контролювання температури системи це просто періодично перемасштабувати атомні швидкості для досягнення необхідної температури [26]. Цей метод широко використовувався в ранніх МД моделюваннях, і часто виявляється ефективним для підтримки даної температури протягом моделювання. Однак він має декілька недоліків, що спонукали розвиток більш витончених методів. Наприклад, існує небагато теоретичних обґрунтувань для перемасштабування швидкостей. Для типових розмірів системи в МД моделюваннях середні величини, такі як тиск, не відповідають величинам, отриманим з якого-небудь термодинамічного ансамблю. До того ж, одержувана динаміка необоротна в часі, що суперечить класичній механіці. Нарешті, швидкість і режим дисипації енергії не визначаються властивостями системи, але скоріше залежать від того, як часто швидкості атомів перемасштабуються. Це може впливати на динаміку системи.

Більш витонченою технікою для підтримки температури системи є динаміка Ланжевена [1, 27-29]. Цей метод спочатку використовувався для опису броунівського руху і отримав широке поширення в МД моделюваннях. У цій техніці члени, відповідні тертю і випадковій силі, додаються в рівняння руху. Рівняння руху для атомів, підпорядкованих термостату Ланжевена, має вид:

$$m\dot{a} = F - m\xi v + R(t), \quad (2.4)$$

де  $F$  – сили, що діють завдяки міжатомному потенціалу,  $m$  і  $v$  – відповідно маса і швидкість частинки,  $\xi$  – коефіцієнт тертя, і  $R(t)$  представляє випадкову силу, що діє як білий шум.

Важливо пам'ятати, що, як і у випадку будь-якого термостата, атомні швидкості змінюються в процесі контролювання температури за допомогою термостата Ланжевена. Це може мати ефект збурення на динамічну властивість, що вивчається. Одним з підходів, що є ефективним для мінімізації цієї проблеми, - це додати сили Ланжевена тільки до атомів, що знаходяться на деякій відстані від області, в якій відбуваються процеси. Тоді без надмірного впливу на динаміку, вироблену міжатомними силами, для коефіцієнта тертя можуть бути використані спрощені апроксимації.

Випадкова сила  $R$  в (2.4) зазвичай дається гауссовим розподілом, в якому вибір ширини враховує задоволення флуктуаційно-дисипаційної теореми. Вона визначається рівнянням:

$$\langle R(0) \times R(t) \rangle = 2mk_B T \xi \delta(t), \quad (2.5)$$

де  $m$  – маса частинки,  $T$  – необхідна температура,  $k_B$  – постійна Больцмана,  $t$  – час, і  $\xi$  – коефіцієнт тертя. Відзначимо, що випадкові сили не залежать від сил на попередніх кроках (що відзначено дельта-функцією), і ширина гауссового розподілу, з якого виходить випадкова сила, змінюється з температурою. Ланжевенівський підхід, представлений вище,

не вимагає ніякої зворотного зв'язку від поточної температури системи. Випадкові сили визначаються єдино з виразу (2.5).

У даній роботі для контролю температури використовуються нерівноважні рівняння руху, або, як ще кажуть, накладаються механічні обмеження (або граничні умови) [9, 12].

### 3. МОДЕЛЬ

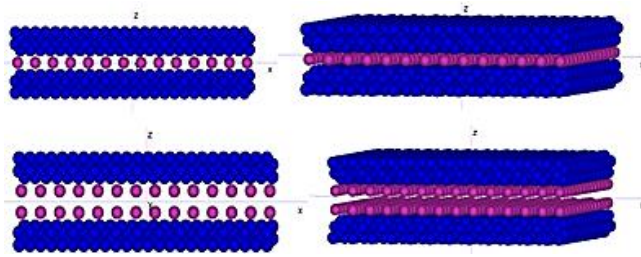
#### 3.1 Загальна схема комп'ютерного експерименту

З метою пошуку моделі трибологічної системи, яка пояснювала б властивості ультратонкої плівки аргону, проведені комп'ютерні експерименти, описувані в даній роботі. Розглянемо їх загальну схему.

Моделювання проводилися для плоскої геометрії Куетта, що нагадує експериментальні системи, досліджувані за допомогою апарату поверхневих сил [2,10]. Розглядалася ультратонка плівка аргону, обмежена двома твердими стінками з періодичними граничними умовами в площині пластин, застосованими як до рідини, так і до поверхонь. Вивчалися атомарно-гладкі пластини. У першому випадку кожна стінка містить 1152 атоми вуглецю, що складають дві кристалічні поверхні з алмазною решіткою. Для спрощення завдання пластини вважаються абсолютно жорсткими, і модель не включає пружності поверхонь [12]. Але, враховуючи те, що алмаз є одним із самих твердих матеріалів, в даній роботі вирішено перевірити це наближення.

Робоча програма містить код, що виконує обчислення, і інтерфейс, що дозволяє безпосередньо спостерігати анімацію тривимірною зображення системи в режимі реального часу, і написана в середовищі Microsoft VisualStudio 2008 з використанням компілятора Microsoft Visual C++ 8.0.

Досліджувалися плівки в початковий момент із вмістом двох і одного молекулярних шарів, в кожному із шарів по 196 молекул. Початкові конфігурації системи представлені на рисунку 3.1.



**Рис. 3.1** – Конфігурації досліджуваної системи для плівки аргону з одного і двох шарів молекул на початку моделювання, стиснутої між атомарно-гладкими поверхнями. Атоми вуглецю і аргону зображені відповідно синіми та фіолетовими кульками

Для візуалізації молекули аргону використовувалося розрахункове значення її радіуса, що дорівнює 71 пм, постійна решітки алмазу складає 356.68 пм [30, 31]. Молекули аргону на початку моделювання розміщувалися в вершинах кубічної решітки з постійною решітки, що відповідає значенню 942 кг/м<sup>3</sup> щільності рідкого аргону [31]. При цьому

швидкість кожної молекули має фіксовані величини залежні від температури і випадково обраний напрям. Початкова відстань (щільна) між поверхнями для одного шару складає 0.3104 нм, для двох шарів - 0.6207 нм. Горизонтальні розміри комірки моделювання уздовж осей *x* і *y* однакові й становлять 42.806 Å. Температура дорівнює 120 К, а навантаження моделюється прикладенням постійної сили *L* до кожного атому площин уздовж осі *z* у напрямку молекул аргону. Зрушення також імітувалося прикладенням постійної горизонтальної сили *F<sub>s</sub>* до кожного атому верхньої поверхні уздовж осі *x* [12], і в даній роботі використовувався алгоритм постійної сили зсуву [21].

#### 3.2 Модель молекули аргону

Перейдемо до безрозмірних МД одиниць вимірювання, зручних для розв'язання завдання. Визначимо одиниці виміру відстані  $\sigma$  та енергії  $\epsilon$ . За одиницю вимірювання маси вибираємо масу атома аргону  $m = 3.995 \cdot 1.6747 \cdot 10^{-23}$  г. Фізичні та безрозмірні одиниці виміру пов'язані наступним чином:  $\sigma = 3.4$  Å,  $\epsilon = 120 \cdot 1.987 \cdot 10^{-3}$  ккал/моль, і одиниця виміру часу дорівнює  $t = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon} \approx 2.161 \cdot 10^{-12}$  с. Оскільки одиниця виміру енергії відповідає  $\epsilon/k_B = 120$  К, то типова температура 120 К дорівнює 1 в безрозмірному вигляді. Використовувався часовий крок  $\Delta t = 0.0005$ , в розмірних одиницях це становить приблизно  $10^{-15}$  с.

Наведемо безрозмірні і розмірні значення сил, що використовувалися в моделюванні. Значення сили *L* на кожен атом змінювалося від 20 (в системі СІ це 68.38 пН) до 300 (1.026 нН), що відповідає значенням тиску на кожен шар відповідно від 4.3 ГПа до 64.506 ГПа. Враховуючи, що поріг пластичності алмазу порядку 100 ГПа [1], для розглянутих значень тиску можна вважати прийнятним прийняте в моделі наближення абсолютної жорсткості стінок. Горизонтальна зсувна сила *F<sub>s</sub>* на кожен атом верхньої пластини змінювалася від 0.5 (1.71 пН) до 100 (0.342 нН), або повна горизонтальна сила на поверхню змінювалася від 1.97 нН до 394 нН.

Молекули аргону моделювалися пружними кулями, взаємодія для яких має ЛД вид:

$$u_{ij} = \begin{cases} 4\epsilon_{Ar} \left[ \left( \frac{\sigma_{Ar}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{Ar}}{r_{ij}} \right)^6 \right], & (3.1) \\ 0, & \end{cases}$$

де перша рівність виконується при  $r_{ij} < r_c$ , а друга – при  $r_{ij} \geq r_c$ ;  $r_c = 2.38$ . Параметри в (3.1) мають значення  $\epsilon_{Ar} = 1.534$ ,  $\sigma_{Ar} = 1.078$ , маса атома аргону 2.24 [31].

#### 3.3 Рівняння руху

У моделюванні використовувалися класичні рівняння руху. Внаслідок абсолютної жорсткості поверхонь розглядався рух їх центру мас. Для верхньої стінки рівняння мають вид:

$$\begin{aligned} M\dot{X} &= F_x + F_s \cdot N_p, \\ M\dot{Y} &= F_y, \\ M\dot{Z} &= F_z + L \cdot N_p, \end{aligned} \quad (3.2)$$

де  $X, Y, Z$  – координати центру мас верхньої пластини,  $N_p$  – кількість атомів стінки,  $M = N_p \cdot m_c$  – маса поверхні,  $m_c = 0.67$  – маса атома вуглецю,  $F_x, F_y, F_z$  – компоненти результуючої сили, що діє на поверхню збоку аргону. Вони визначаються звичайним чином як сума похідних (зі знаком мінус) за відповідною координатою від потенціалу (3.1) для всіх молекул. Для нижньої стінки рівняння руху мають аналогічний (3.2) вид, тільки в першому рівнянні відсутній наявний в (3.2) другий доданок в правій частині, що відображає зсувну силу. У відсутність зовнішніх горизонтальних сил повинен виконуватися закон збереження імпульсу уздовж осей  $x$  і  $y$ , і центр мас пластини не повинен рухатися в цих напрямках. Однак у моделюванні при зазначеній умові спостерігалися невеликі переміщення центру мас (порядку постійної решітки алмазу). Вони могли бути викликані числовими округленнями і, можливо, ефектами, зумовленими способом підтримання сталості температури.

Рівняння поступального руху (без урахування доданка, що відповідає за підтримку постійної температури) для центру мас  $i$ -ї молекули аргону мають вид:

$$\ddot{r}_i = \sum_j F_{ij} + 48 \sum_{j(\neq i)} \left( r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-8} \right) r_{ij}, \quad (3.3)$$

де  $\sum_j F_{ij}$  – сила, що діє з боку всіх атомів вуглецю, що знаходяться від  $i$ -ї молекули на відстані, меншій  $r_c$ , і визначається аналогічно як і сила для поверхонь;  $\sum_{j(\neq i)} \left( r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-8} \right) r_{ij}$  – сила, що діє на  $i$ -ту молекулу з боку інших молекул аргону, що знаходяться від даної не далі відстані  $r_c$ . Рівняння руху для координат центрів мас пластин і молекул інтегрувалися з використанням алгоритму предиктор-коректор четвертого порядку точності.

### 3.4 Особливості вимірювань

У процесі моделювання проводилися дві групи вимірювань. Одні мали місце за відсутності сили зсуву  $F_s$ , і в них вимірюється коефіцієнт дифузії. Для іншої групи зсувна сила була ненульова, і вимірювалася кінетична сила тертя, діюча на поверхню.

Для визначення інтегрованої автокореляційної функції швидкості  $\varphi(t)$  застосовується співвідношення [32-36]:

$$\varphi(t) = \langle \sum_{j=1}^{N_m} v_j(t) \cdot v_j(0) \rangle, \quad (3.4)$$

де  $N_m$  – кількість молекул аргону,  $v_j$  – швидкість  $j$ -ї молекули. В (3.4) кутові дужки означають усереднення за досить великою кількістю незалежних примірників системи.

Коефіцієнт дифузії розраховувався з використанням формули Ейнштейна, яка для великого (в порівнянні з «часом зіткнень») часу  $t$  має вид [32-35]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_m t} \langle \sum_{j=1}^{N_m} [r_j(t) - r_j(0)]^2 \rangle. \quad (3.5)$$

Під час моделювання протягом перших 2000 часових кроків відбувалося досягнення системою рівноважного стану, після чого або відразу вимірювався коефіцієнт дифузії, або прикладалася сила зсуву та вимірювалася сила тертя. Максимальна тривалість комп'ютерного експерименту становила

55000 часових кроків або 144.4 пс.

## 4. РЕЗУЛЬТАТИ

На рисунках 4.1-4.6 представлені результати, отримані при моделюванні ультратонких плівок аргону, що знаходяться між атомарно-гладкими алмазними поверхнями. На рис. 4.1 подані розраховані часові залежності автокореляційних функцій швидкостей молекул аргону для різних значень навантаження. Видно, що із зростанням навантаження амплітуда і кількість осциляцій зростає. Це вказує на те, що за високих навантажень швидкості молекул стають більш корельованими.

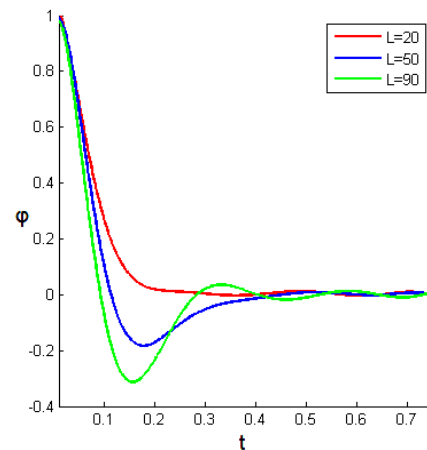


Рис. 4.1 – Часові залежності автокореляційної функції швидкості для плівки аргону товщиною два молекулярних діаметра для різних значень навантаження

Рисунок 4.2 вказує на перехід ультратонкої плівки рідкого аргону в твердоподібний стан з підвищенням зовнішнього навантаження. Особливість залежностей  $D(t)$  полягає в тому, що при низьких навантаженнях плівка знаходиться в рідкому стані, на що вказує вихід залежностей на насичення.

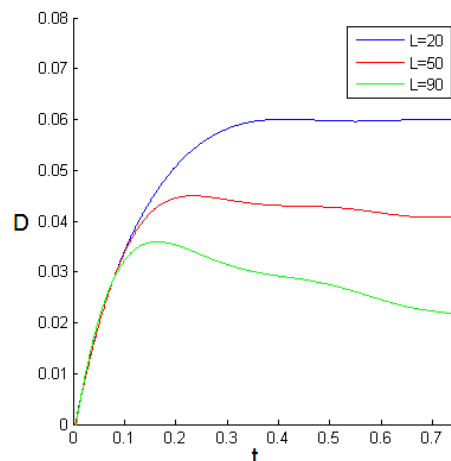


Рис. 4.2 – Часові залежності коефіцієнта дифузії, розраховані за формулою Ейнштейна (3.5), для плівки аргону товщиною в два молекулярних діаметра для різних навантажень

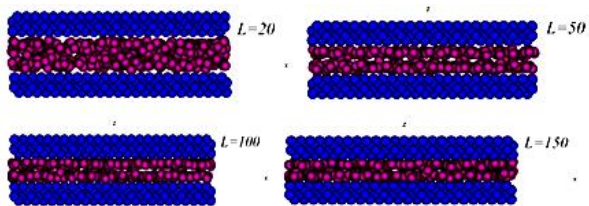


Рис. 4.3 – Утворення квазидискретних шарів з підвищенням зовнішнього навантаження для плівки аргону товщиною два молекулярних діаметра при нульовому зсуві

Спостерігається слабо виражене впорядкування в площині шару. Типовий вид конфігурацій молекул аргону в таких плівках представлений на рис. 4.4.

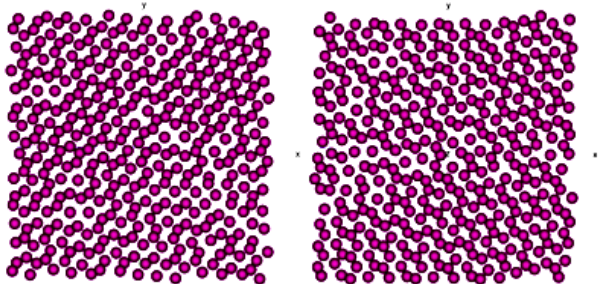


Рис. 4.4 – Типові конфігурації молекул аргону в плівці товщиною два молекулярних діаметра при відсутності зсуву і навантаженнях 150 (ліворуч) і 200 (праворуч)

Типові часові залежності сили тертя для аргону представлені на рисунках 4.5. Можна бачити наявність піків сили тертя, що відповідають режиму прилипання – ковзання, і поступове зменшення з часом частоти коливань. Також видно, що амплітуда та частота коливань на нижньому рисунку більші, це зумовлено збільшенням товщини плівки.

Залежності середнього за часом значення сили тертя від навантаження представлені на рис. 4.6. Можна виділити дві основні ділянки: лінійну для малих  $L$ , що відповідає першому закону Амонтона, і горизонтальну для більш високих навантажень. Дані залежності пояснюються за допомогою моделі «бруківки», згідно з якою сила тертя для межового режиму визначається двома складовими [3, 4, 11]. Перша виникає через наявність внутрішніх адгезійних сил між молекулами плівки і поверхнями, а друга обумовлюється дією зовнішнього навантаження. Сила тертя визначається співвідношенням:

$$F = S_c A + CL, \tag{4.1}$$

де постійні  $S_c$  і  $C$  – відповідно критичне зсувне напруження і коефіцієнт тертя,  $A$  – площа контакту;  $S_c$  залежить від адгезійних взаємодій плівки з поверхнею, а  $C$  пов'язаний з атомною гранулярністю (шорсткістю) поверхонь і розмірами, формою і конфігурацією молекул рідини між поверхнями. У загальному випадку, чим більш гладкими є поверхні, тим меншим має бути значення  $C$ . Необхідно відзначити, що макроскопічний коефіцієнт тертя  $\mu$  для ушкоджених поверхонь має різне походження і величину по відношенню до  $C$ .

Отримані залежності можна пояснити наступним чином. Поверхні в моделі абсолютно гладкі, і молекули аргону мають просту форму, та можна вважати,

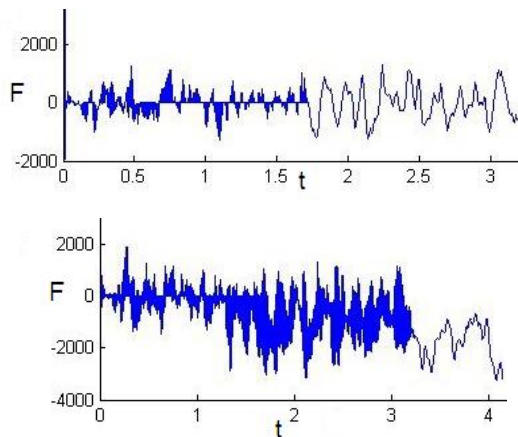


Рис. 4.5 – Часові залежності сили тертя для плівок аргону товщиною один (верхній) і два (нижній) атомних діаметра при навантаженні 10 і зсуві 100

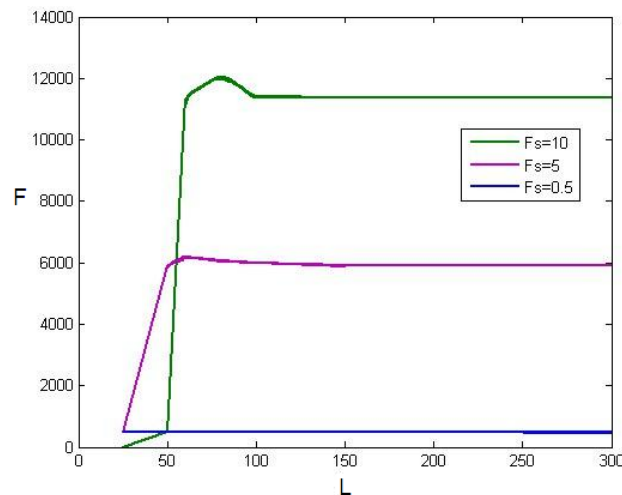
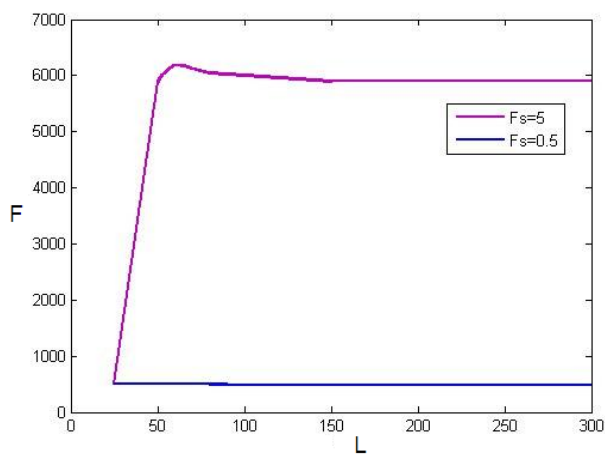


Рис. 4.6 – Залежності середнього значення сили тертя від навантаження для плівок товщиною один (верхній) і два (нижній) молекулярних діаметра

що в силу тертя дають внесок тільки адгезійні взаємодії, отже  $C \approx 0$ , і сила тертя визначається першою складовою в (4.1). На початку з підвищенням навантаження різко збільшується кількість і величина адгезійних зв'язків молекул аргону з поверхнями. По досягненні деякого значення навантаження для даної величини зсувної сили встановлюються деякі

стаціонарні значення кількості адгезійних зв'язків і величини сил адгезії. Оскільки в модель не включені деформації поверхонь, то при зростанні  $L$  площа контакту не змінюється, перший доданок в (4.1) і, відповідно, сила тертя залишаються постійними. Можна також говорити про аналогічні зміни зсувних напружень  $S = F/A$ , які часто вимірюються в експериментах.

Проведемо порівняння отриманих в моделюваннях залежностей  $F(L)$  (або, що те ж  $S(L)$ ) на рис. 4.6 з експериментальними залежностями зсувного напруження  $S = F/A$  від навантаження для різних рідин [2,4]. У рідин октаметилциклотетрасилоксан і циклогексан молекули простої сферичної форми, молекули інших рідин мають вид ланцюжків. Як наголошується в [4], для сферичних молекул основний внесок дає перший доданок в (4.1) і  $F \propto A$ . При великих навантаженнях зсувні напруження залишаються постійними для даної кількості шарів молекул, оскільки, хоча сила тертя і збільшується, але також відбувається пропорційне збільшення площі контакту внаслідок деформації поверхонь. Для складних молекул основний внесок у силу тертя дає другий доданок в (4.1) і  $F \propto L$ . Можна відзначити схожість експериментальних та отриманих в моделюваннях залежностей  $S(L)$ . Однак для перших сталість  $S$  зі збільшенням  $L$  обумовлено пропорційними змінами  $F$  і  $A$  внаслідок деформації поверхонь, а в комп'ютерних експериментах сталість зсувних напружень обумовлено постійністю цих величин.

Таким чином, модель дає результати, багато в чому відповідні поведінці плівок води і інших рідин з молекулами сферичної форми [2,4,12]. Можна також зробити висновок, що лінійне зростання сили тертя з навантаженням визначається не рельєфом поверхонь, а їх пружністю, що пояснює швидке досягнення насичення сили тертя зі збільшенням навантаження.

## 5. ВИСНОВКИ

Проведено комп'ютерне моделювання методом молекулярної динаміки ультратонкого шару рідкого аргону, укладеного між абсолютно жорсткими алмазними поверхнями. У роботі використовувалася модель пружних куль для аргону. Вивчено рівноважні та динамічні характеристики системи залежно від зовнішнього навантаження (тиску на поверхні) і сили зсуву. З проведеного дослідження можна зробити наступні висновки:

1) при підвищенні навантаження спостерігається перехід ультратонких плівок рідкого аргону в твердоподібний стан, що виявляється в зменшенні коефіцієнта дифузії і для більшості випадків в утворенні впорядкованих конфігурацій молекул;

2) часові залежності сили тертя в цілому відображають твердоподібну структуру плівки. Однак однозначного порівняння результатів моделювань для сили тертя з експериментами перешкоджає значне розходження у часових масштабах, що мають місце при відповідних вимірах;

3) зміна середнього за часом значення кінетичної сили тертя з навантаженням для обох типів поверхонь задовольняє моделі «бруківки» у наближенні переважання адгезійних взаємодій. Отримані в моделюваннях залежності зсувних напружень від навантаження проявляють схожість з експериментальними для простих сферичних молекул [2, 4].

## ПОДЯКИ

Робота підтримана МОН України в рамках проекту «Нерівноважна термодинаміка фрагментації металів і тертя просторово-неоднорідних межових мастил між поверхнями з нанорозмірними нерівностями» (№ 0115U000692).

## Atomistic Simulation of Properties of Ultra-thin Layer of Liquid Argon Compressed Between Diamond Surfaces

A.V. Khomenko, D.V. Boyko, M.V. Zakharov, K.P. Khomenko, Ya.V. Khyzhnya

*Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov St., 40007 Sumy, Ukraine*

Using the method of classical molecular dynamics we investigate the properties of ultrathin film of liquid argon, which consists of one or two layers of molecules and is confined by two atomically smooth crystalline diamond surfaces. The aim of the research is validating the use of rigid surfaces and one of the available models of the argon molecule. We study the behavior of the equilibrium and dynamic characteristics of the system. It is shown that at increasing external load the transition of film in the solid-like state occurs, which is indicated by the behavior of the velocity autocorrelation function of argon molecules, reduction of the magnitude of the diffusion coefficient and the shear viscosity increase. The organization of molecules in layers and the presence of their in-plane ordering are revealed. The dependences of the kinetic friction force on time and load are obtained. The results are compared with experimental data.

**Keywords:** Molecular dynamics, Tribology, Boundary friction, Ultrathin argon film, Computer experiment, Interatomic interaction potential.

## Атомистическое моделирование свойств ультратонкого слоя жидкого аргона, сжатого между алмазными поверхностями

А.В. Хоменко, Д.В. Бойко, М.В. Захаров, Е.П. Хоменко, Я.В. Хижня

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Методом классической молекулярной динамики исследуются свойства ультратонкой пленки жидкого аргона, которая состоит из одного или двух слоев молекул и ограничена двумя атомарно-гладкими кристаллическими алмазными поверхностями. Целью исследований ставилась проверка корректности использования абсолютно жестких поверхностей и одной из имеющихся моделей молекулы аргона. Изучено поведение равновесных и динамических характеристик системы. Показано, что при увеличении внешней нагрузки происходит переход пленки в твердopodobное состояние, на что указывает поведение автокорреляционной функции скорости молекул аргона, уменьшение величины коэффициента диффузии и увеличение сдвиговой вязкости. Обнаружены организация молекул в слои и наличие их плоскостного упорядочения. Получены зависимости кинетической силы трения от времени и нагрузки. Проведено их сравнение с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** Молекулярная динамика, Трибология, Граничное трение, Ультратонкая пленка аргона, Компьютерный эксперимент, Межатомные потенциалы взаимодействия.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. O.M. Braun, A.G. Naumovets, *Surface Sci. Report.* **60**, 79 (2006).
2. J. Zhang, Y. Meng, *Friction* **3**, 115 (2015).
3. А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, *УФН* **182** No 10, 1081 (2012) (A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, *Phys.-Usp.* **55** No 10, 1008 (2012)).
4. M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili, *J. Chem. Phys.* **93**, 1895 (1990).
5. B. Bhushan, *Nanotribology and nanomechanics* (Berlin: Springer-Verlag: 2005).
6. А.В. Хоменко, Н.В. Проданов, Е.П. Хоменко, Д.С. Трошенко, *Ж. нано- электрон. физ.* **6** No 1, 01012 (2014) (A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, K.P. Khomenko, D.S. Troshchenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 1, 01012 (2014)).
7. А.Д. Погребняк, А.Г. Пономарев, А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, *УФН* **182** No 3, 287 (2012) (A.D. Pogrebnyak, A.G. Ponomarev, A.P. Shpak, Yu.A. Kunitskii, *Phys.-Usp.* **55** No 3, 270 (2012)).
8. A.V. Khomenko, O.V. Yushchenko, *Phys. Rev. E* **68**, 036110 (2003).
9. S.J. Neo, S.B. Sinnott, D.W. Brenner, J.A. Harrison, *Computational modelling of nanometre-scale tribology*, 623 (Ed. by B. Bhushan), *Nanotribology and nanomechanics* (Berlin: Springer: 2005).
10. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 2<sup>nd</sup> ed. (London: Academic Press: 1998).
11. M. Ruths, A.D. Berman, J.N. Israelachvili, *Surface forces and nanorheology of molecularly thin films*, 389 (Ed. By B. Bhushan), *Nanotribology and nanomechanics* (Berlin: Springer: 2005).
12. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, *Condens. Matter Phys.* **11** No 4(56), 615 (2008).
13. А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, *ЖТФ* **75** No 11, 17 (2005) (A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, *Tech. Phys.* **50**, 1408 (2005)).
14. S. Yamada, *Langmuir* **24**, 1469 (2008).
15. A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, *Condens. Matter Phys.* **9** No 4(48), 695 (2006).
16. О.В. Хоменко, Я.О. Ляшенко, В.М. Борисюк, *УФЖ* **54** No 11, 1139 (2009) (A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, V.N. Borisyuk, *Ukr. J. Phys.* **54** No 11, 1139 (2009)).
17. А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, *ЖТФ* **77** No 9, 137 (2007) (A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, *Tech. Phys.* **52** No 9, 1239 (2007)).
18. K. Takae, A. Onuki, *J. Phys. Chem. B* **119**, 9377 (2015).
19. O. Satomi, K. Daisaku, P.G. Jian, O. Yoshihito, A.M. Stewart, V.Y. Vassili, *Langmuir* **23**, 7032 (2007).
20. Я.А. Ляшенко, А.В. Хоменко, Л.С. Метлов, *ЖТФ* **80** No 8, 120 (2010) (I.A. Lyashenko, A.V. Khomenko, L.S. Metlov, *Tech. Phys.* **55** No 8, 1193 (2010)).
21. J. Gao, W.D. Luedtke, U. Landman, *J. Phys. Chem.* **101**, 4013 (1997).
22. O.M. Braun, M. Peyrard, *Phys. Rev. E* **63**, 046110 (2001).
23. А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, *ФТТ* **49** No 5, 886 (2007) (A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, *Phys. Solid State* **49** No 5, 936 (2007)).
24. U. Landman, W.D. Luedtke, J.P. Gao, *Langmuir* **12**, 4514 (1996).
25. R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
26. M. Menon, R.E. Allen, *Phys. Rev. B* **33**, 7099 (1986).
27. L.V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257 (1971).
28. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press: 1995).
29. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postman, W.F. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
30. W.G. Hoover, *Molecular Dynamics* (Berlin: Springer: 1986).
31. <http://www.webelements.com>.
32. A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
33. D.C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*, 2<sup>nd</sup> ed. (Cambridge: Cambridge University Press: 2004).
34. С.С. Воюцкий, *Курс коллоидной химии*, Изд. 2-е перераб. и доп. (Москва: Химия: 1975) (S.S. Voyutskiy, *Kurs kolloidnoy khimii*, Izd. 2-ye pererab. i dop. (Moskva: Khimiya: 1975)).
35. Н. Марч, М. Тоси, *Движение атомов жидкости*, пер. с англ. (Москва: Металлургия: 1980) (N. March, M. Tosi, *Dvizheniye atomov zhidkosti*, per. s eng. (Moskva: Metallurgiya: 1980)).
36. A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, *Fluct. Noise Lett.* **7** No 2, L111 (2007).