

Обчислювальний експеримент в матеріалознавстві

УДК 539.149

<https://doi.org/10.15407/materials2020.01.008>

Застосування результатів імітаційного моделювання структурування високобористих сполук на атомному рівні для оцінки їхньої хімічної твердості

В. В. Картузов, Н. М. Роженко*, К. О. Єфімова, В. М. Данилюк

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
03142, Київ, Україна, вул. Кржижановського, 3

*E-mail: rzh.natali@gmail.com

За результатами імітаційного моделювання еволюції фрагментів структури бору, боридів алюмінію і магнію квантово-хімічними методами з перших принципів в рамках кластерного підходу розраховано значення хімічної твердості за Віккерсом розглянутих матеріалів. Розрахунки виконано з використанням програмного комплексу Gaussian'03 у рамках теорії функціонала електронної густини в наближенні B3LYP / STO-3G.

Ключові слова: бор, бориди, кластерна модель, твердість за Віккерсом.

Вступ

Важливе значення для комп'ютерного конструювання нових матеріалів та вивчення вже існуючих має встановлення базових структурних одиниць матеріалу за його стехіометричним складом, рентгеноструктурним дослідженням та іншими приборнодоступними характеристиками, а також відбір найбільш перспективних структурних одиниць для побудови матеріалу із запроєктованими властивостями. Одержувані в різних припущеннях щодо геометрії структурних одиниць (кластерів) та способів їх поєднання у кристалічні ґратки геометричні й енергетичні характеристики кластерів обумовлюють експлуатаційні характеристики матеріалу.

Крім встановлення рівноважної геометрії структурної одиниці (ізолизованого кластера або кластера з урахуванням кристалічного середовища) та її повної енергії, важливим для побудови нових матеріалів є визначення енергії хімічних зв'язків між атомами. Енергія зв'язку обумовлює як міцність і твердість матеріалу, так і інші його експлуатаційні характеристики.

© В. В. Картузов, Н. М. Роженко, К. О. Єфімова, В. М. Данилюк, 2020

Дієвими методами визначення геометричних та енергетичних характеристик структурного елемента є квантово-хімічні методи розрахунків із перших принципів, які реалізовані у пакеті прикладних програм Gaussian.

Методи дослідження

Обчислювальний експеримент проведено за допомогою стандартного пакета комп'ютерних програм Gaussian'03 [1] методом B3LYP у базисі STO-3G за нульової температури у рамках кластерного підходу [2]. Застосований підхід дає можливість здійснювати імітаційне моделювання самозборки [3—5] атомних фрагментів структури бору та високобористих сполук, зокрема боридів алюмінію AlB_{12} і магнію MgB_{12} .

У роботах [5, 6] показано застосовність кластерної моделі до визначення функціональних характеристик матеріалів, таких як енергія, що вивільняється в процесі отримання матеріалу, та його модуль пружності. Підхід до встановлення хімічної твердості, представлений у роботах [7, 8], дозволяє застосувати його до результатів першопринципних розрахунків у рамках кластерної моделі.

Об'єкти дослідження — атомні кластери бора й боридів

Як елементи структуроутворення бору та високобористих сполук у роботі [5] нами досліджено двох- та трьохатомні кластери бору, а також шести- й дванадцятиатомні замкнуті кластери бору (правильні октаедр та ікосаедр, рис. 1), проведено їх оптимізацію за нульової температури у рамках запропонованого підходу й розраховано довжини зв'язків, енергії атомізації та зв'язків. Подібні підходи використано для дослідження різних кластерів, що складаються з атомів бору, у роботах [9—11].

У роботі [5] виконано імітаційне моделювання самозборки димерів із пар однакових структурних елементів B_6 (октаедр) або B_{12} (ікосаедр) з різним центрально-симетричним взаємним розміщенням структурних одиниць, коли найближчими елементами многогранників виступають вершини (I) (рис. 2, а, в) або ребра (II) (рис. 2, б, г).

Проведено серії розрахунків з імітаційного моделювання самозборки фрагментів $B_{12}-Me-B_{12}$ із структурних елементів B_{12} (ікосаедр), атом Me (алюміній/магній) та структур B_6-Al-B_6 із елементів B_6 (октаедр), атом Al. Обидві структури з різним взаємним розташуванням структурних елементів наведено на рис. 3.

Застосування кластерної моделі до дослідження фрагментів структури бору й боридів алюмінію і магнію дозволило встановити деякі закономірності й особливості їх структуроутворення [5]. Розрахована для кластерів бору з кількістю атомів 2, 3, 6, 12, 24 енергія атомізації збільшується з ростом кількості атомів, що свідчить про енергетичну

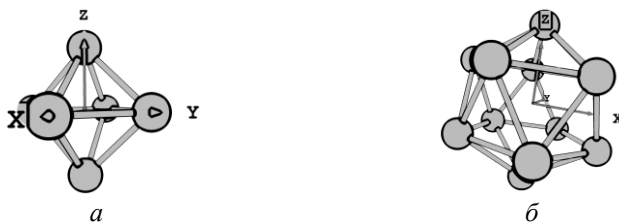


Рис. 1. Геометрія кластерів B_6 (а, октаедр) і B_{12} (б, ікосаедр).

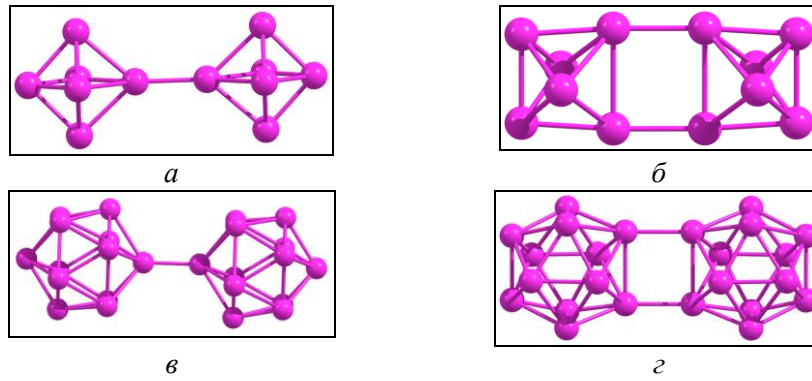


Рис. 2. Результат самозборки пари замкнутих кластерів бору в димер: *a, б* — B_6-B_6 ; *в, г* — $B_{12}-B_{12}$; *a, в* — взаємне розміщення I (притягування вершинами многогранника); *б, г* — взаємне розміщення II (притягування ребрами многогранника).

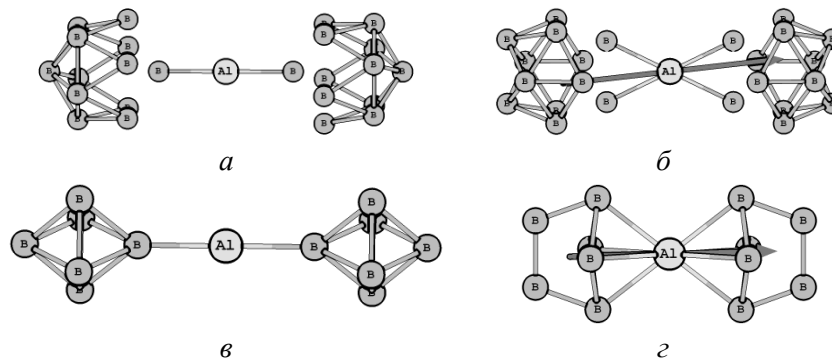


Рис. 3. Результат самоорганізації пар ікосаедричних (*a, б*) та октаедричних (*в, г*) кластерів бору з атомом алюмінію, розміщеним між ними, з різним взаємним розташуванням структурних елементів [5].

вигідність утворення розглянутих структур. Якщо за критерій енергетичної вигідності узяти максимальність цієї величини, то найбільш енергетично вигідним з усіх досліджених виявляється кластер B_{12} (ікосаедр), а також фрагменти структур, у яких ікосаедр B_{12} узято за структурний елемент.

Обчислювальний експеримент показав, що значення довжин ребер ікосаедра (0,160—0,190 нм) та міжікосаедральних зв'язків (0,163—0,170 нм), які встановлюються у результаті самозборки, узгоджуються з даними роботи [12], де наводяться експериментально встановлені значення довжин ребер ікосаедра (0,175 і 0,183 нм) й межі, у яких коливаються міжікосаедральні зв'язки (0,165—0,175 нм).

Застосування кластерного підходу до визначення твердості матеріалу

У роботах [7, 8] наведено й апробовано модель, що пов'язує твердість речовин за Віккерсом (так звану “хімічну” твердість, яку зазвичай спостерігають для монокристалів) з їх будовою та термодинамічними властивостями:

$$H_v = \frac{2\Delta G_{at}^0}{VN} \alpha\beta\varepsilon, \quad (1)$$

де $\Delta G_{\text{at}}^{\circ}$ (кДж·моль⁻¹) — стандартна вільна енергія Гіббса атомізації сполуки $X_m Y_n$; V (см³·моль⁻¹) — мольний (атомний) об'єм; N — максимальне координаційне число; α — коефіцієнт відносної (у порівнянні з алмазом) пластичності; β — коефіцієнт, що дозволяє врахувати вклад полярності зв'язків (див. далі); ϵ — відношення кількості валентних електронів, що у середньому припадають на один атом, до кількості зв'язків, утворених ним із сусідніми атомами (N).

Значення коефіцієнта α для простих речовин (тобто таких, які складаються з атомів одного виду) і сполук з елементів другого періоду періодичної системи дорівнює одиниці, тоді як для решти елементів і сполук — 0,7, що відображає відмінність у жорсткості зв'язків для елементів різних періодів.

$$\text{Коефіцієнт } \beta \text{ розраховується за рівнянням } \beta = \left(\frac{2\chi_y}{\chi_y + \chi_x} \right)^2,$$

де χ_x, χ_y — електронегативності елементів за Полінгом, $\chi_x \geq \chi_y$. Для простих речовин $\beta = 1$.

До переваг підходу, запропонованого у роботах [7, 8], у порівнянні з іншими підходами слід віднести як краще узгодження його результатів з експериментальними, так і необхідність у більш доступних параметрах для його застосування. Тому для встановлення твердості за результатами моделювання на атомному рівні була обрана формула (1).

У роботі [13] для описання залежності твердості за Віккерсом H_V від енергії зв'язку $E_{\text{зв}}$ запропоновано просте співвідношення

$$H_V \sim E_{\text{зв}}. \quad (2)$$

З урахуванням співвідношення між енергіями зв'язку та атомізації кластера [5] $E_{\text{зв}} = \frac{2E_{\text{at}}}{N}$ формули (1) і (2) виявляться аналогічними, якщо замість стандартної вільної енергії Гіббса атомізації сполуки $\Delta G_{\text{at}}^{\circ}$ взяти енергію атомізації кластера E_{at} . У цьому разі співвідношення (1) перетворюється у формулу

$$H_V = \frac{2E_{\text{at}}}{VN} \alpha \beta \epsilon, \quad (3)$$

де значення енергії атомізації E_{at} й мольного об'єму V визначають з перших принципів у рамках запропонованого кластерного підходу.

Проведено попередній обчислювальний експеримент для встановлення можливості оцінки твердості за формулою (3) на кластерах бору та боридів алюмінію и магнію (рис. 1—3, таблиця). Пропонований підхід застосовано до більш крупних фрагментів, отриманих на базі досліджених димерів із кластерів B_6 і B_{12} , що узяті за структурні елементи. Схему побудови фрагментів гіпотетичних структур бору із самоорганізованих структурних одиниць B_6 і B_{12} представлено на рис. 4, в, з і 5, в, з у вигляді центральних кластерів й трансляційних векторів (центрів важіння кластерів першої координаційної сфери). Трансляційні вектори побудовано у відповідності до геометричних параметрів, які встановлюються у ході самоорганізації димерів із відповідних структурних одиниць [5].

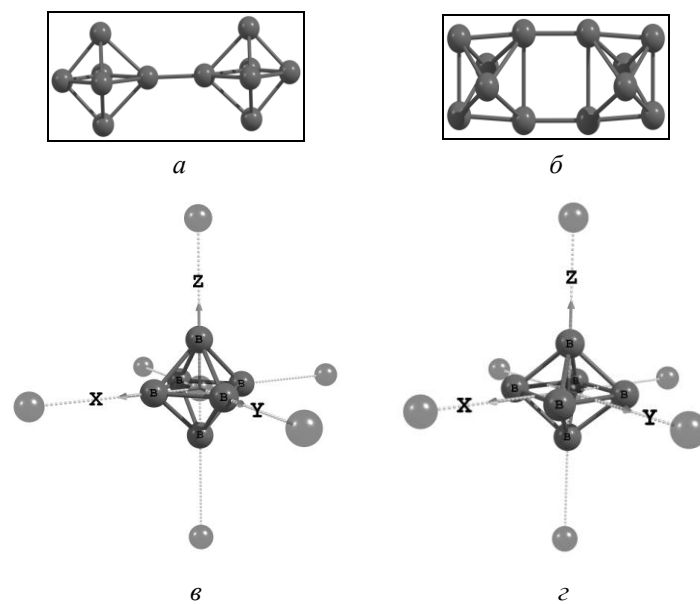


Рис. 4. Схема побудови фрагментів гіпотетичних структур бору на базі димерів $V_6—V_6$ з різними способами їх поєднання у кристалічні ґратки: *a* — $V_6—V_6$ (I); *б* — $V_6—V_6$ (II); центральний кластер V_6 та положення центрів важіння кластерів V_6 першої координаційної сфери: *в* — $V_6 \times 7$ (I); *г* — $V_6 \times 7$ (II).

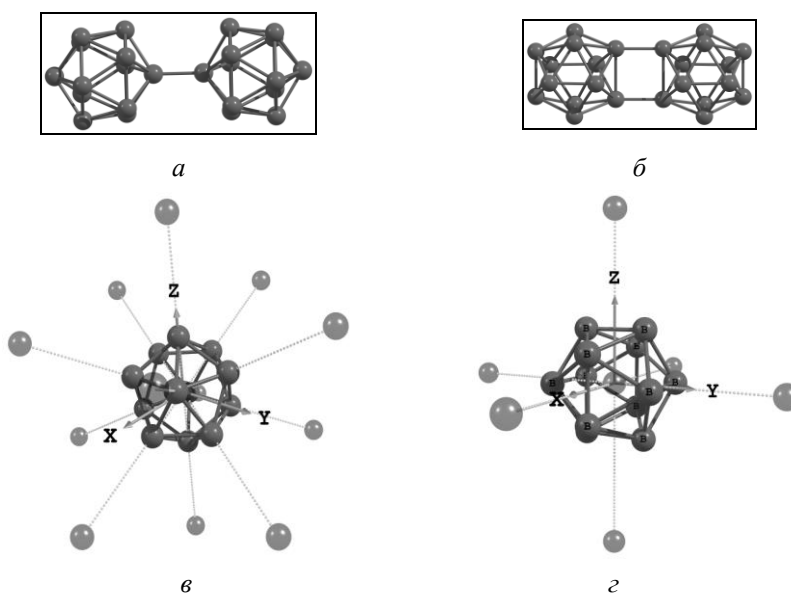


Рис. 5. Схема побудови фрагментів гіпотетичних структур бору на базі димерів $V_{12}—V_{12}$ з різними способами їх сполучення у кристалічні ґратки: *a* — $V_{12}—V_{12}$ (I); *б* — $V_{12}—V_{12}$ (II), центральний кластер V_{12} та положення центрів важіння кластерів V_{12} першої координаційної сфери: *в* — $V_{12} \times 13$ (I); *г* — $V_{12} \times 7$ (II).

Порівняння значень твердості H_V , розрахованих за моделлю (3), з її теоретичними ($H_{V, \text{теор}}$) й експериментальними ($H_{V, \text{експ}}$) значеннями з робіт [7, 8] для модифікацій бору й високобористих сполук

Кластер	Рисунок	$E_{\text{ат}}$, кДж/моль·ат.	V , см ³ /моль·ат	N	ϵ	H_V , ГПа	Матеріал	$H_{V, \text{теор}}$, ГПа	$H_{V, \text{експ}}$, ГПа
B ₆	1, а	438,53	7,78	4,00	1,50	42,3			
B ₆ —B ₆ (I)	2, а	505,78	8,00	4,17	1,44	43,7			
B ₆ —B ₆ (II)	2, б	526,33	8,53	4,33	1,39	39,4			
B ₆ x7 (I)	5, в	504,72	8,43	4,30	1,40	39,1			
B ₆ x7 (II)	5, г	511,29	8,45	4,48	1,34	36,2			
B ₁₂	1, б	544,54	8,56	5,00	1,20	30,5	α -B ₁₂ , β -B ₁₀₆ , Т-B ₁₉₂	39,1—61,1	40—50
B ₁₂ —B ₁₂ (I)	2, в	568,59	7,58	5,08	1,18	34,8	β -B ₁₀₆	43,8, 44,8	40—49
B ₁₂ —B ₁₂ (II)	2, г	584,41	5,59	5,25	1,14	45,5	α -B ₁₂	39,1, 47,0	42
B ₁₂ x13 (I)	6, в	609,24	5,98	5,54	1,08	39,9	β -B ₁₀₆	43,8, 44,8	40—49
B ₁₂ x7 (II)	6, г	574,14	7,41	5,29	1,14	33,3			
B ₆ —Al— B ₆ (I)	3, в	521,32	7,88	4,00	1,50	44,4			
B ₆ —Al— B ₆ (II)	3, г	513,65	8,50	4,92	1,22	26,8			
B ₁₂ —Al— B ₁₂ (I)	3, а	561,42	7,18	4,96	1,21	34,1	α -AlB ₁₂	38,1—39,4	37
B ₁₂ —Al— B ₁₂ (II)	3, б	566,75	7,80	5,12	1,17	29,7			
B ₁₂ —Mg— B ₁₂ (I)	3, а*	555,16	6,90	4,96	1,19	31,4	B ₁₂ Mg ₂ , B _{19,7} Mg	33,5	
B ₁₂ —Mg— B ₁₂ (II)	3, б*	553,66	7,30	5,12	1,16	27,8		34,2	

*Геометрія кластера.

Для кластерів, які є фрагментами досліджених структур, проведено порівняння розрахованої твердості з відомими теоретичними та/або експериментальними значеннями твердості речовин (таблиця).

Порівняння стандартної вільної енергії Гіббса атомізації сполуки $\Delta G_{\text{ат}}^0$ з роботи [7] з енергією атомізації кластера $E_{\text{ат}}$ (таблиця) показало, що остання в основному дещо вище й відмінності у їх значеннях не перевищують 10—20%. У цьому разі із збільшенням кількості атомів у кластері енергія атомізації помірно зростає. Значення коефіцієнта $\epsilon(n)$, побудоване як залежність від числа атомів у кластері, зменшується разом з питомою кількістю “обірваних” зв’язків, і можна стверджувати, що $\epsilon(n) \rightarrow \epsilon$ за умови $n \rightarrow \infty$, де n — кількість атомів у кластері; ϵ — значення, залежне від елементного складу та структури, запропоноване у роботі [7]. Те, що коефіцієнт β з формули (1) не залежить від питомої частки різних хімічних елементів у сполуці, викликає деякі сумніви (наприклад, єдиний атом магнію у макрозразку бору, згідно з формулою (1) з [7, 8], повинен зменшити твердість зразка на 30%). Однак використання цього коефіцієнта для розглянутих у роботах [7, 8] сполук показало його доцільність. Найбільші розбіжності з результатами робіт [7, 8] спостерігаються для значень мольного об’єму V , знайдених за допомогою програмного комплексу Gaussian’03. Вони систематично більші (до 1,5 разів), ніж представлені у

роботах [7, 8], однак відношення ε/VN з формули (3) частково компенсує розбіжність у розрахункових значеннях твердості. Із зростанням кількості атомів у кластері розбіжність зменшується, однак розрахунок крупних кластерів потребує суттєвого збільшення часу розрахунків. Порівняння одержаних у рамках кластерного підходу значень твердості показало досить високу їх кореляцію із значеннями, наведеними у роботах [7, 8] (таблиця), вже за розміру кластера, рівного 12—25 атомів.

Порівняння розрахункових значень твердості різних модифікацій бору між собою показало (таблиця), що із збільшенням розміру розрахункового фрагмента з однієї структурної одиниці до димера й далі, до включення до розрахунку першої координаційної сфери, підвищення твердості спостерігається тільки для структури $B_{12} \times 13$, яка характеризується більш щільною упаковкою та помітним зростанням енергії атомізації. Одержане для цієї структури значення твердості (39,9 ГПа) добре узгоджується з представленими у роботах [7, 8] значеннями теоретичної (43,8; 44,8 ГПа) та експериментальної (40—49 ГПа) твердості для найбільш близької за будовою модифікації бору β - B_{106} . Порівняння розрахункових значень твердості інших трьох гіпотетичних структур $B_6 \times 7$ (I), $B_6 \times 7$ (II) і $B_{12} \times 7$ з твердістю, розрахованою для складових димерів, виявило її зниження. Однак високі значення розрахованої твердості початкових димерів свідчать про перспективність продовження пошуку модифікацій бору на основі інших способів взаємного поєднання цих же димерів.

Висновки і перспективи

Аналіз результатів імітаційного моделювання структуроутворення на атомному рівні, виконаного для різних модифікацій бору та деяких боровмісних сполук, показав їх застосовність для оцінки важливих експлуатаційних макрохарактеристик матеріалів цього класу.

Квантово-хімічні розрахунки у рамках кластерного підходу забезпечують можливість встановлення надійних оцінок твердості існуючих та гіпотетичних сполук.

Перспективним напрямком подальшого дослідження представляється моделювання еволюції атомних кластерів більших розмірів із різними припущеннями щодо взаємного розташування структурних одиниць, що дозволить встановити характеристики відомих і прогнозованих сполук та підвищити точність їх визначення.

Список літератури

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. and Pople J.A. *Gaussian 03. Revision B.03*. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003. 354 p.

2. Лисенко А.А., Бекенев В.Л., Роженко Н.Н., Дьячков П.Н., Силенко П.М. Квантово-химическое моделирование геометрии, стабильности, электронной структуры и колебательных спектров фуллереноподобных клеток, димеров и нанопровода на основе SiC. *Наноструктуры. Математическая физика и моделирование*. 2010. Т. 2, № 2. С. 43—55.
3. Илюшин Г.Д. *Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах*. Москва: Эдиториал УРСС, 2003. 376 с.
4. Лисенко А.А., Огородников В.В., Картузов В.В. Первопринципное моделирование сегментации нанокластеров $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$. *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2014. Вып. 16. С. 80—91.
5. Картузов В.В., Роженко Н.Н. Имитационное моделирование процессов самоорганизации базовых структурных единиц в высокобористых соединениях. *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2017. Вып. 19. С. 90—99.
6. Lisenko A.A., Bekenev V.L., Ogorodnikov V.V., Kartuzov V.V. Computer simulation of high entropy multi-component alloys within cluster approach. *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2012. Вып. 14. С. 134—141.
7. Муханов В.А., Куракевич А.А., Соложенко В.Л. Взаимосвязь твердости и сжимаемости веществ с их строением и термодинамическими свойствами. *Сверхтвердые материалы*. 2008. № 6. С. 10—22.
8. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Thermodynamic model of hardness: Particular case of boron-rich solids. *Сверхтвердые материалы*. 2010. № 3. С. 33—45.
9. Boustani L. Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study. *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 240. P. 135—140.
10. Niu J., Rao B.K., Jena P. Atomic and electronic structures of neutral and charged boron and boron-rich clusters. *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. P. 132—140.
11. Ohishi Y., Kimura K., Yamaguchi M. Energy barrier of structure transition from icosahedral $B_{12}H_6^+$ to planar $B_{12}H_5^+$ and $B_{12}H_4^+$ clusters. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. Vol. 176. P. 012030—012036.
12. Цагарейшвили Г.В., Тавадзе Ф.Н. *Полупроводниковый бор*. М.: Наука, 1978. 78 с.
13. *Синтетические сверхтвердые материалы*: В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов. К.: Наук. думка, 1986. 280 с.

References

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I, Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. and Pople J.A. *Gaussian 03, Revision B.03*. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003. 354 p.
2. Lisenko A.A., Bekenev V.L., Rozhenko N.M., D'yachkov P.N., Silenko P.M. Kvantovo-himicheskoe modelirovanie geometrii, stabilnosti, jelektronnoj struktury i kolebatel'nyh spektrov fullerenupodobnyh kletok, dimerov i nanoprovoda na osnove SiC [Quantum chemical simulation of geometry, stability, electronic structure, and vibration spectra of the SiC based fullerene-type cages, dimers, and nanowires]. *Nanostruktury. Matematicheskaja fizika i modelirovanie*. 2010. Vol. 2, No. 2. P. 43—55 (in Russian).
3. Iljushin G.D. *Modelirovanie processov samoorganizacii v kristalloobrazujushhih sistemah* [Modeling self-organization processes in crystal-forming systems]. Moscow: Jeditorial URSS, 2003. 376 p. (in Russian).
4. Lisenko A.A., Ogorodnikov V.V., Kartuzov V.V. Pervoprincipnoe modelirovanie segmentacii nanoklasteroev $Ti_{14}C_{13}$ i $Ti_{13}C_{14}$ [First principle self-assembly simulation of the $Ti_{14}C_{13}$ and $Ti_{13}C_{14}$ nanoclusters]. *Matematicheskie modeli i vychislitel'nyj jeksperiment v*

- materialovedenii*. Kyiv: In-t probl. materialovedenija NAN Ukrainy. 2012. Vyp. 16. P. 80—91 (in Russian).
5. Kartuzov V.V., Rozhenko N.M. Imitacionnoe modelirovanie processov samoorganizacii bazovyh strukturnykh edinic v vysokoboristykh soedinenijah [Simulation of self-organization of basic structural units in the high-boron compounds]. *Matematicheskie modeli i vychislitel'nyj jeksperiment v materialovedenii*. Kyiv: In-t probl. materialovedenija NAN Ukrainy. 2017. Vyp. 19. P. 90—99 (in Russian).
 6. Lisenko A.A., Bekenev V.L., Ogorodnjikov V.V., Kartuzov V.V. Computer simulation of high entropy multi-component alloys within cluster approach. *Matematicheskie modeli i vychislitel'nyj jeksperiment v materialovedenii*. Kyiv: In-t probl. materialovedenija NAN Ukrainy. 2012. Vyp. 14. P. 134—141.
 7. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Vzaimosvjaz' tverdosti i szhimaemosti veshhestv s ih stroeniem i termodinamicheskimi svojstvami [The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties]. *Sverhtverdye materialy*. 2008. No. 6. P. 10—22 (in Russian).
 8. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Thermodynamic model of hardness: Particular case of boron-rich solids. *Sverhtverdye materialy*. 2010. No. 3. P. 33—45.
 9. Boustani L. Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study. *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 240. P. 135—140; doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00510-B](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00510-B).
 10. Niu J., Rao B.K., Jena P. Atomic and electronic structures of neutral and charged boron and boron-rich clusters. *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. P. 132—140; doi: <https://doi.org/10.1063/1.474360>.
 11. Ohishi Y., Kimura K., Yamaguchi M. Energy barrier of structure transition from icosahedral B₁₂H₆⁺ to planar B₁₂H₅⁺ and B₁₂H₄⁺ clusters. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. Vol. 176. P. 012030—012036.
 12. Cagarejshvili G.V., Tavadze F.N. *Poluprovodnikovyj bor [Semiconductor boron]*. Moscow: Nauka, 1978. 78 p. (in Russian).
 13. *Sinteticheskie sverhtverdye materialy [Synthetic superhard materials]: V 3-h t. T. 1. Sintez sverhtverdyh materialov*. Kyiv: Nauk. dumka, 1986. 280 p. (in Russian).

Applying simulation results of high-boron compounds of structure at the atomic level to estimate their chemical hardness

V. V. Kartuzov, N. M. Rozhenko, K. O. Efimova, V. M. Danilyuk

Determining the macrocharacteristics of materials based on the results of ab initio calculations is one of the most relevant and promising areas of research. One of the most important performance characteristics of the material is its hardness. The presented approach to determining the chemical Vickers hardness of substances based on using ab initio calculated values of atomization energy and molar volume atomic clusters, which are elements of the structure of the studied compounds. Clusters of boron, aluminum and magnesium borides of different atomic structure, which are obtained using simulation modeling of their evolution, are considered. The results of quantum chemical calculations of the values of atomization energy and molar volume of the considered fragments, obtained using the Gaussian'03 software package in the framework of the theory of electron density functional in the B3LYP / STO-3G approximation, are presented. The hardness of materials, structural elements of which are tested atomic clusters, obtained by the developed approach are presented. The calculated hardness is compared with its values determined by both experimental and other theoretical methods. The comparison showed a high correlation of the obtained results with the experimental data already at the cluster size equal to 12—25 atoms. Analysis of the results of applying the proposed approach to various modifications of boron and some boron-containing compounds showed that quantum-chemical calculations of atomic energy and molar volume values within the cluster model provide the ability to establish reliable estimates of the hardness of existing compounds of this class. The developed approach, together with simulation modeling of the evolution of hypothetical phases, can also be applied to predict their hardness.

Keywords: boron, borides, cluster model, Vickers hardness.