

УДК 539.3

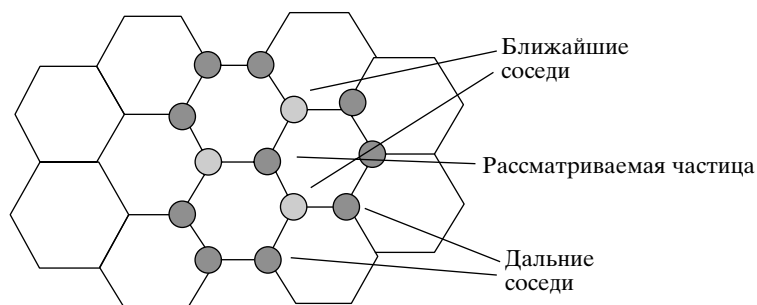
© 2007 г. **И.Е. БЕРИНСКИЙ, Е.А. ИВАНОВА, А.М. КРИВЦОВ,  
Н.Ф. МОРОЗОВ**

### **ПРИМЕНЕНИЕ МОМЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ К ПОСТРОЕНИЮ УСТОЙЧИВОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ГРАФИТА**

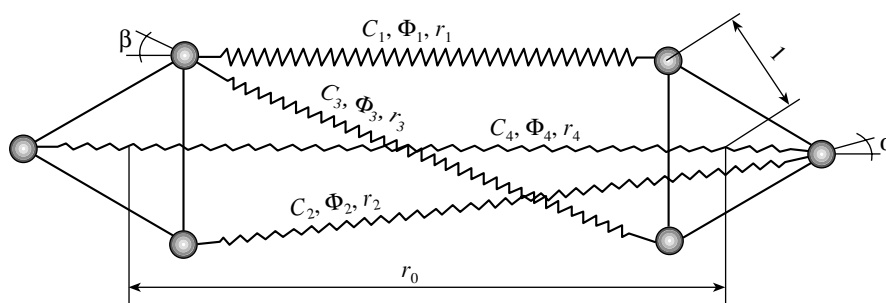
Данная работа направлена на построение и исследование модели парного моментного взаимодействия между атомами углерода в двумерной решетке графита. Атом углерода моделируется структурой из трех жестко связанных между собой материальных точек, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Взаимодействие между материальными точками описывается парным силовым потенциалом, однако конечный размер структуры, моделирующей атом, приводит к тому, что суммарное взаимодействие между атомами содержит моментные составляющие. Вычисляются тензоры четвертого ранга, характеризующие упругие свойства кристаллической решетки графита, построенной на основе предлагаемой модели. Определяются критерии устойчивости решетки в зависимости от числа координационных сфер, принимаемых в рассмотрение. Показывается, что данная модель позволяет обеспечить устойчивость решетки графита, однако она дает сильно заниженное отношение поперечной жесткости межатомной связи к продольной. Строится обобщенный моментный потенциал, позволяющий получить отношение жесткостей, согласующееся с экспериментальными данными.

**1. Введение.** Моделирование решеток с низкой плотностью упаковки – известная проблема, связанная с тем, что при использовании парных потенциалов для описания межатомных взаимодействий не всегда можно добиться устойчивости моделей решеток. Для решения этой проблемы применяются два альтернативных подхода. Первый состоит в использовании многочастичных потенциалов [1, 2]. Этот подход имеет свои трудности в связи со сложной структурой таких потенциалов и большим количеством параметров взаимодействия. Второй подход состоит в учете моментного вклада в межатомное взаимодействие. В данной работе рассматривается приложение второго подхода к построению двумерной гексагональной решетки графита, в которой атомы (частицы) моделируются как системы жестко связанных между собой материальных точек, взаимодействующих с материальными точками других частиц посредством парных потенциалов. В качестве парного потенциала выбран потенциал Леннарда-Джонса  $A$  не Леннарда-Джонса, как ты написал (в других местах я исправил), так как он имеет относительно простую физическую интерпретацию. Полученное в результате взаимодействие является нецентральным и состоит из двух компонент – силовой, описываемой вектором силы, и моментной, описываемой вектором момента. Как будет показано ниже, моментная составляющая способно вносит в систему дополнительную поперечную жесткость, способную обеспечить устойчивость гексагональной решетки.

Данное исследование опирается на теоретический аппарат, представленный в [3] Не надо добавлять неразрывный пробел перед cite для случая центрального взаимодействия. Обобщение этих методов для случая моментного взаимодействия представ-



Фиг. 1



Фиг. 2

лено в [4] для квадратной решетки и [5] для гексагональной. Существуют и другие методы внесения в систему дополнительной жесткости. Так в [6] предлагается механическая модель углеродной нанотрубки. Данная модель основана на использовании упругих стержней и пружин, соединяющих атомы, для обеспечения устойчивости системы. Другой подход, использующий введение вращательных степеней свободы для описания моментного взаимодействия, предложен в [7].

Полученные в данной работе законы взаимодействия могут применяться для вычислительных экспериментов, основанных на методе молекулярной динамики. Результаты исследования являются шагом к построению универсальной формы потенциала взаимодействия между атомами углерода, служащего для описания различных углеродных структур.

**2. Взаимодействие частиц специального вида.** Решетка графита обладает симметрией третьего порядка (симметрией при повороте на  $2\pi/3$ ) относительно каждого узла решетки. Объемное изображение структуры решетки графита приведено на фиг. 1. В качестве модели атома углерода возьмем простейшую систему, удовлетворяющую указанной симметрии – три материальные точки, образующие равносторонний треугольник. Треугольник считается абсолютно жестким – его размеры и форма при движении остаются неизменными, при этом он может совершать как поступательные, так и вращательные движения. Рассмотрим систему из двух одинаковых атомов – треугольников, развернутых сторонами друг к другу. Система изображена на фиг. 2. Материальные точки, принадлежащие различным треугольникам, взаимодействуют посредством парных центральных сил. Для двух частиц имеется девять связей между составляющими их материальными точками. На фиг. 2 схематично, пружинками,

показаны только четыре различные связи, все остальные могут быть получены из них на основе симметрии рассматриваемой конфигурации. Соответствующие расстояния обозначим  $r_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ). Расстояние между центрами масс треугольников в равновесной конфигурации обозначим  $r_0$ . Введем углы  $\alpha$  и  $\beta$  так, как показано на фиг. 2. Желательно использовать автоматические ссылки на рисунки

Взаимодействия между материальными точками, формирующими частицы, может быть описано некоторым парным потенциалом взаимодействия  $\Pi(r)$ . Для конкретных расчетов будем использовать потенциал Леннарда–Джонса

$$\Pi(r) = D \left[ \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

где  $D$  – энергия взаимодействия;  $\rho$  – параметр, характеризующий протяженность взаимодействия. Все новые символы должны быть определены, проверь по всей статье Потенциал (2.1) – простейший модельный потенциал взаимодействия на атомарном уровне, он хорошо описывает асимптотику межатомного взаимодействия при удалении частиц друг от друга и содержит всего два параметра.

Жесткости связей  $i = 1, 2, 3, 4$  определяются формулами

$$C_i = \Pi''(r)|_{r=r_i} \quad (2.2)$$

Введем эффективный размер частицы  $l$ , равный расстоянию от центра треугольника до его вершин. Тогда рассматриваемая система содержит три независимых параметра, имеющих размерность длины: равновесное расстояние между частицами  $r_0$ , эффективный размер частицы  $l$  и протяженность взаимодействия  $\rho$ . Введем на их основе два безразмерных параметра: относительный размер частицы  $\zeta$  и относительную протяженность взаимодействия  $\eta$ :

$$\zeta = l/r_0, \quad \eta = \rho/r_0 \quad (2.3)$$

где  $l$  – характерный размер частицы, равный расстоянию от центра треугольника до его вершин. Используя геометрию модели (см. фиг. 2.), получим

$$\begin{aligned} r_1 &= r_0(1 - \zeta), & r_2 &= r_0\sqrt{1 + \zeta + \zeta^2} \\ r_3 &= r_0\sqrt{(1 - \zeta)^2 + 3\zeta^2}, & r_4 &= r_0(1 + 2\zeta) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Проецируя сумму сил, действующих на частицу, на горизонтальное направление (см. фиг. 2) получим

$$2f(r_1) + 4f(r_2)\cos\alpha + 2f(r_3)\cos\beta + f(r_4) = 0 \quad (2.5)$$

Здесь  $f(r) = -\Pi'(r)$  – сила взаимодействия. Уравнение 12 дает следующее соотношение между введенными выше безразмерными параметрами

$$\eta^6 = \frac{\frac{1}{(1 - \zeta)^7} + \frac{2 + \zeta}{(1 + \zeta + \zeta^2)^4} + \frac{1 - \zeta}{((1 - \zeta)^2 + 3\zeta^2)^4} + \frac{1}{2(1 + 2\zeta)^7}}{\frac{1}{(1 - \zeta)^{13}} + \frac{2 + \zeta}{(1 + \zeta + \zeta^2)^7} + \frac{1 - \zeta}{((1 - \zeta)^2 + 3\zeta^2)^7} + \frac{1}{2(1 + 2\zeta)^{13}}} \quad (2.6)$$

**3. Устойчивость системы из двух частиц.** Считая перемещения и повороты частиц малыми, представим энергию деформирования рассматриваемой системы в виде квадратичной формы деформаций [4]:

$$U = 1/2\epsilon \cdot \mathbf{A} \cdot \epsilon + \epsilon \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{k} + 1/2\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{k} \quad (3.1)$$

тогда сила и момент взаимодействия вычисляются по формулам

$$\mathbf{F} = \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\kappa}, \quad \mathbf{M} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{V} + \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (3.2)$$

Здесь  $\boldsymbol{\varepsilon}$  и  $\boldsymbol{\kappa}$  – векторы деформации

$$\boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{r}_0 \times (\boldsymbol{\varphi}_1 + \boldsymbol{\varphi}_2), \quad \boldsymbol{\kappa} \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{\varphi}_2 - \boldsymbol{\varphi}_1 \quad (3.3)$$

где  $r = r_2 - r_1$  – вектор, соединяющий центры масс частиц;  $r_0$  – значение  $r$  в положении равновесия;  $\boldsymbol{\varphi}_1$  и  $\boldsymbol{\varphi}_2$  – векторы малого поворота частиц; коэффициенты  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{C}$  – тензоры жесткостей связей. Не нужно писать “это” после тире – я везде убрал  $\mathbf{B}$  линейной теории тензоры жесткостей являются константами, которые могут быть вычислены по формулам [4]:

$$\mathbf{A} = -\sum_{k,n} \boldsymbol{\Psi}(\xi_{kn}^0), \quad \mathbf{B} = \frac{1}{2} \sum_{k,n} \boldsymbol{\Psi}(\xi_{kn}^0) \times (\boldsymbol{\rho}_k + \boldsymbol{\rho}_n) \quad (3.4)$$

$$\mathbf{C} = \frac{1}{2} \sum_{k,n} \left[ \frac{1}{2} \mathbf{r}_0 \times \boldsymbol{\Psi}(\xi_{kn}^0) \times \mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\rho}_k \times \boldsymbol{\Psi}(\xi_{kn}^0) \times \boldsymbol{\rho}_n + \boldsymbol{\rho}_n \times \boldsymbol{\Psi}(\xi_{kn}^0) \times \boldsymbol{\rho}_k \right]$$

где  $\xi_{kn}^0$  – разность между абсолютными радиус-векторами материальных точек, принадлежащих разным частицам в исходной конфигурации;  $\boldsymbol{\rho}_n$ ,  $\boldsymbol{\rho}_k$  – радиус-векторы взаимодействующих материальных точек, которые определяются в положении равновесия относительно центров частиц. Тензор  $\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi})$  определен на основе силы взаимодействия

$$\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{d\xi} \mathbf{f}(\xi) = 2\Phi'(\xi^2) \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} + \Phi(\xi^2) \mathbf{E} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}) = \Phi(\xi_{kn}^2) \boldsymbol{\xi}_{kn}, \quad \Phi(\xi_{kn}^2) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{\xi_{kn}} \Pi'(\xi_{kn})$$

Здесь  $\Pi$  – потенциал взаимодействия “какой-то” совсем не годится, “некоторый” еще можно было бы (в данной работе используется потенциал Леннарда–Джонса),  $\mathbf{f}$  – сила взаимодействия. В рассматриваемом случае система имеет две ортогональные плоскости симметрии, поэтому тензоры жесткости могут быть представлены в виде

$$\mathbf{A} = A_{11} \mathbf{i} \mathbf{i} + A_{22} \mathbf{j} \mathbf{j}, \quad \mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{C} = C_{33} \mathbf{k} \mathbf{k} \quad (3.6)$$

где  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  – векторы ортонормированного базиса, при этом  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  лежат в плоскости треугольников,  $\mathbf{k}$  – перпендикулярен этой плоскости. Будем считать, что вектор  $\mathbf{i}$  направлен вдоль  $\mathbf{r}_0$ . Просуммировав все взаимодействия между материальными точками, формирующими треугольники, найдем жесткости связей между треугольниками:

$$\begin{aligned} A_{11} &= 2C_1 + C_4 + 4C_2 \cos^2 \alpha + 2C_3 \cos^2 \beta - (4\Phi_2 \sin^2 \alpha + 2\Phi_3 \sin^2 \beta) \\ A_{22} &= 4C_2 \sin^2 \alpha + 2C_3 \sin^2 \beta - (2\Phi_1 + \Phi_4 + 4\Phi_2 \cos^2 \alpha + 2\Phi_3 \cos^2 \beta) \\ C_{33} &= \frac{1}{4} A_{22} r_0^2 + (C_1 - C_4 + 2C_2 - 2C_3) l^2 + \frac{1}{2} l^2 (C_1 + \Phi_1) + l^2 (C_4 + \Phi_4) + \\ &+ (C_3 + \Phi_3) l^2 (\cos \beta - \sqrt{3} \sin \beta)^2 - 2l^2 (C_2 + \Phi_2) \cos^2 \alpha \\ C_i &\stackrel{\text{def}}{=} \Pi''(r_i), \quad \Phi_i \stackrel{\text{def}}{=} -\Pi'(r_i)/r_i \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $r_i$  – расстояния между материальными точками в отсчетной конфигурации;  $\alpha$  и  $\beta$  – углы между связями, определенные на фиг. 2.

Условием устойчивости системы является положительная определенность квадратичной формы (3.1). Это условие выполняется при удовлетворении неравенств:

$$A_{11} > 0, \quad A_{22} > 0, \quad C_{33} > 0 \quad (3.8)$$

Подстановка (3.7) в (3.8) позволяет получить систему неравенств для параметров  $\zeta$  и  $\eta$ . Далее, исключение из этой системы  $\eta$  с помощью формулы (2.6) дает ограничения, которые требование устойчивости накладывает на относительный размер частицы  $\zeta$ . В результате, с использованием численного решения полученных неравенств, удается показать, что система (3.8) сводится к неравенству  $A_{22} > 0$ , которое формулирует следующее условие устойчивости для двухчастичной системы:

$$\zeta < \zeta_{\max} = 0.2303935 \quad (3.9)$$

Таким образом, требование устойчивости конфигурации, состоящей из двух частиц, дает ограничение сверху на относительный размер частицы, которое приближенно может быть записано в виде

$$l < 0.23r_0 \quad (3.10)$$

**4. Устойчивость графенового слоя. Приближение ближайших соседей.** Рассмотрим двумерную решетку графита (графеновый слой), составленную из частиц специального вида. При учете взаимодействия только ближайших соседей уравнение равновесия приводит к формуле (2.5) и расстояние между ближайшими соседями в решетке становится равным расстоянию между центрами треугольников в системе, рассмотренной в предыдущем пункте. Поэтому связь между размером треугольников и расстояниями между ними, полученная для двух частиц, может использоваться и для бесконечной совокупности частиц, формирующих графеновый слой.

В линейной моментной теории упругости сплошной среды плотность энергии деформирования может быть представлена как квадратичная форма тензоров деформации [5]:

$$W = 1/2 \boldsymbol{\epsilon}^T \cdot \cdot \mathbf{A} \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon} + \boldsymbol{\epsilon}^T \cdot \cdot \mathbf{B} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa}^T \cdot \cdot \mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (4.1)$$

где  $W$  – энергия, приходящаяся на единицу объема;  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{C}$  – силовой, перекрестный и моментный тензоры жесткости;  $\boldsymbol{\epsilon}$  и  $\boldsymbol{\kappa}$  – тензоры деформации растяжения-сдвига и изгиба-кручения, определяемые формулами

$$\boldsymbol{\epsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \mathbf{u} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi}, \quad \boldsymbol{\kappa} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \boldsymbol{\varphi} \quad (4.2)$$

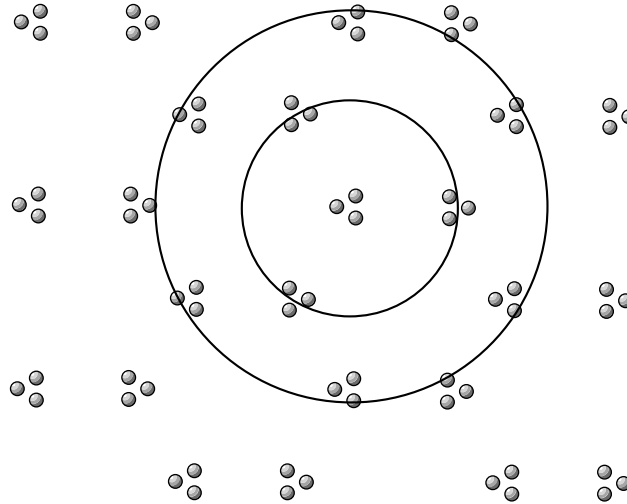
где  $\mathbf{u}$  и  $\boldsymbol{\varphi}$  – перемещение и поворот элемента среды,  $\mathbf{E}$  – единичный тензор. Отметим, что в предыдущем параграфе символы  $\boldsymbol{\epsilon}$  и  $\boldsymbol{\kappa}$  использовались для обозначения других деформаций – векторных, реализующихся на микроуровне.

Рассматриваемый двумерный слой обладает симметрией вращения третьего порядка, а следовательно соответствующий упругий материал является изотропным. Тогда тензоры жесткости могут быть представлены в виде [5]:

$$\mathbf{A} = A_1 \mathbf{J}_1 + A_2 \mathbf{J}_2 + A_3 \mathbf{J}_3, \quad \mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{C} = \sqrt{3} C (\mathbf{ikki} + \mathbf{jkkj}) \quad (4.3)$$

$$\mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n, \quad \mathbf{J}_2 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \quad (4.4)$$

изотропные тензоры четвертого ранга; по повторяющимся индексам  $k, n$  ведется суммирование от 1 до 2;  $\mathbf{e}_1 = \mathbf{i}$ ,  $\mathbf{e}_2 = \mathbf{j}$ . Коэффициенты  $A_k$  при рассмотрении взаимо-



Фиг. 3

действия только соседних частиц в кристаллической решетке (фиг. 3) получены в работе [5]:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left( A - D + \frac{(A - D)^2}{A + D} \right) \\ A_2 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left( A + 3D - \frac{(A - D)^2}{A + D} \right) \\ A_3 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left( A - D - \frac{(A - D)^2}{A + D} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Коэффициенты продольной жесткости  $A$  и поперечной жесткости  $D$  и жесткость на кручение  $C$  связаны с полученными выше жесткостями взаимодействия частиц-треугольников соотношениями

$$Ar_0^2 = A_{11}, \quad Dr_0^2 = A_{22}; \quad C = C_{33} \quad (4.6)$$

Критерием устойчивости материала является положительная определенность квадратичной формы (4.1). Каждое слагаемое в квадратичной форме является независимым, поэтому приходим к двум условиям:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \cdot^4 \mathbf{A} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} > 0, \quad \boldsymbol{\kappa}^T \cdot \cdot^4 \mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa} > 0 \quad (4.7)$$

Представим тензоры деформации в виде

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_{xx} ii + \varepsilon_{xy} ij + \varepsilon_{yx} ji + \varepsilon_{yy} jj, \quad \boldsymbol{\kappa} = \kappa_{xz} ik + \kappa_{yz} jk \quad (4.8)$$

Подстановка первой формулы из (4.8) в (4.7) приводит к неравенству

$$A_1(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + 2\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}) + A_2(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yx}^2) + A_3(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + 2\varepsilon_{xy}\varepsilon_{yx}) > 0 \quad (4.9)$$

где  $A_1, A_2, A_3$  представлены в (4.5). Это дает нам четыре независимых условия:

$$\begin{aligned} A_2 > 0, \quad A_2^2 - A_3^2 > 0, \quad A_1 + A_2 + A_3 > 0 \\ (A_1 + A_2 + A_3)^2 - A_1^2 > 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Из условия устойчивости системы двух взаимодействующих частиц 14 следует положительность параметров  $A$  и  $D$ , характеризующих продольную и поперечную жесткость взаимодействия. Тогда четыре неравенства (4.10) сводятся к двум неравенствам

$$A > D, \quad D > 0 \quad (4.11)$$

Численный анализ показывает, что первое из этих неравенств удовлетворяется при любых  $\zeta$ . Второе неравенство сводится к полученному выше неравенству для поперечной жесткости связи между частицами-треугольниками:  $A_{22} > 0$ . Таким образом микроскопическое рассмотрение (устойчивость системы из двух взаимодействующих частиц) и макроскопическое рассмотрение (положительная определенность энергии деформирования материала) в приближении ближайших соседей дают одинаковые результаты.

Возьмем вторую формулу из (4.8) и подставим ее в (4.7). Это приводит к условию

$$C(\kappa_{xz}^2 + \kappa_{yz}^2) > 0 \quad (4.12)$$

которое удовлетворяется при всех положительных  $C = C_{33}$ .

**5. Рассмотрение соседей второго порядка.** Условие устойчивости, полученное выше, совпадает с (3.8) и дает верхнюю оценку размера частицы в зависимости от расстояния между частицами. При этом нижняя граница является нулевой. Это означает возможность использования бесконечно малых треугольников, т.е. материальных точек. Однако как правило использование материальных точек в качестве модели частиц не позволяет обеспечить устойчивость решетки. Причиной этого является то, что дальнейшие соседи (второго и более дальних порядков) расположены на неустойчивой части диаграммы “сила взаимодействия – расстояние”, где соответствующие жесткости связей оказываются отрицательными. Связи же между ближайшими соседями в решетке графита не создают жесткую конструкцию – возможно деформирование решетки, при котором длины указанных связей остаются неизменными. При таком деформировании устойчивость определяется жесткостями дальнейших связей, что в виду их отрицательности приводит к неустойчивости материала. Таким образом, учет только ближайших соседей недостаточен из-за значительного влияния дальних соседей на устойчивость системы. Рассмотрим атомы, принадлежащие второй координационной сфере. Они находятся на расстоянии  $b = \sqrt{3} r_0$  от данного атома (фиг. 3). Будем считать сдвиговую жесткость связи с дальнейшими соседями незначительной в силу их удаленности. Жесткость связи, а не жесткость соседей Тогда взаимодействие с дальнейшими соседями может рассматриваться как взаимодействие с материальными точками. Уравнение баланса сил имеет вид

$$\tilde{f}_1(r_0) + 2\sqrt{3}\tilde{f}_2(\sqrt{3}r_0) = 0 \quad (5.1)$$

где  $\tilde{f}_1(r_0)$  – сумма всех воздействий на первой координационной сфере. Она совпадает с левой частью уравнения 12 при  $r = r_0$ . Слагаемое  $\tilde{f}_2(\sqrt{3}r_0)$  отвечает за взаимодействие с дальнейшими соседями. Решение уравнения (5.1) дает для рассматриваемого случая соотношение, аналогичное (2.6):

$$\eta^6 = \frac{\frac{1}{3^3} + \frac{1}{(1-\zeta)^7} + \frac{2+\zeta}{(1+\zeta+\zeta^2)^4} + \frac{1-\zeta}{((1-\zeta)^2+3\zeta^2)^4} + \frac{1}{2(1+2\zeta)^7}}{\frac{1}{3^6} + \frac{1}{(1-\zeta)^{13}} + \frac{2+\zeta}{(1+\zeta+\zeta^2)^7} + \frac{1-\zeta}{((1-\zeta)^2+3\zeta^2)^7} + \frac{1}{2(1+2\zeta)^{13}}} \quad (5.2)$$

Используя подход, предложенный в [5], где коэффициенты  $A_k$  определены для ближайших соседей, найдем тензоры жесткости для рассматриваемого случая:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left( A - D + 18B + \frac{(A - D)^2}{A + D + 6B} \right) \\ A_2 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left( A + 3D + 18B - \frac{(A - D)^2}{A + D + 6B} \right) \\ A_3 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left( A - D + 18B - \frac{(A - D)^2}{A + D + 6B} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

где  $B < 0$  – коэффициент жесткости связей с соседями второго порядка. Теперь используем (5.2) для получения условий устойчивости так, как это было сделано при рассмотрении только ближайших соседей. Численное решение неравенств (4.10) дает в случае потенциала Леннарда–Джонса

$$\zeta_{\min} < \zeta < \zeta_{\max}, \quad \zeta_{\min} = 0.0820795, \quad \zeta_{\max} = 0.2240461 \quad (5.4)$$

Таким образом, требование устойчивости материала дает двухстороннее ограничение на относительный размер частицы, которое приближенно может быть записано в виде

$$0.082r_0 < l < 0.224r_0 \quad (5.5)$$

где  $l$  – эффективный размер частицы,  $r_0$  – расстояние между их центрами. Учет дальнейших соседей позволил получить нижнюю границу размера треугольника в дополнение к уточненной верхней границе. Это означает, что предлагаемая модель позволяет стабилизировать решетку графита.

**6. Построение обобщенного парного моментного потенциала.** Предложенная выше модель позволяет стабилизировать двухмерную решетку графита, однако она не позволяет полного согласия со значениями упругих модулей графита. Согласно [4], отношение коэффициента поперечной жесткости  $D$  к коэффициенту продольной жесткости  $A$ , определенные на основе экспериментальных значений упругих модулей, составляет 55%. Воспользуемся зависимостями (3.7), выразив значения жесткостей  $C_i$  через параметр  $\zeta$ , чтобы построить отношение  $A_{22}/A_{11}$ . Данное соотношение равно отношению  $D/A$ , и в пределах зоны устойчивости (5.5) составляет величину порядка 2%. Желательно написать несколько предложений о том, как это делается, возможно привести какие-нибудь формулы. Столь значительное расхождение принуждает к построению на основе изложенной выше модели других, с желаемым отношением жесткостей. Возможны два пути построения таких моделей: подбор другого вида частиц, взаимодействующих друг с другом посредством классических парных потенциалов, или построение обобщенного потенциала взаимодействия, учитывающего вращательные степени свободы. Ниже будет рассмотрен второй путь, позволяющий получить устойчивую гексагональную решетку с заданным отношением продольной и поперечной жесткостей.

Рассмотрим общий вид моментного потенциала, способного образовывать гексагональную решетку на плоскости [9, 10]:

$$U(R, \gamma, \kappa) = \Pi_0(r) + \Pi_1(r) \sin(n\gamma) \sin(n\kappa/2) \quad (6.1)$$

Здесь  $n$  – параметр, характеризующий порядок симметрии частицы (для графита  $n = 3$ ),  $\Pi_0(r)$  – безмоментный потенциал взаимодействия типа Леннарда–Джонса,  $\Pi_1(r)$  – некоторая функция расстояния, которая должна стремиться к нулю при больших  $r$ ,



где  $r$  – расстояние между частицами. Вращательные степени свободы характеризуются углами сдвига  $\gamma$  и относительного поворота  $\varphi$ :

$$\gamma = \theta - 1/2(\varphi_1 + \varphi_2), \quad \kappa = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (6.2)$$

где углы  $\varphi_i$  отвечают за поворот  $i$ -й частицы вокруг собственного центра масс,  $\theta$  – угол, определяющий направление прямой, соединяющей частицы. Все углы отсчитываются относительно некоторой фиксированной прямой. равновесное расстояние для потенциала Леннарда–Джонса вблизи Жесткости межатомных связей могут быть найдены по формулам

$$A_{11} = U_r'', \quad A_{22} = \frac{1}{2}U_\gamma'', \quad C_{33} = U_\kappa'' \quad (6.3)$$

где производные вычисляются в положении равновесия:  $r = r_0$ ,  $\kappa = \kappa_0$ ,  $\gamma = \gamma_0$ .

Формула (6.1) для потенциала взаимодействия получена впервые в работе [9] с использованием рассмотренной выше модель атома-треугольника. В результате разложения потенциалов взаимодействия между точками в ряд по малому параметру  $\varepsilon = \zeta/\eta = l/\rho$  в [10] для  $\Pi_0(r)$  и  $\Pi_1(r)$  получены формулы

$$\begin{aligned} \Pi_0 &= 9D \left[ \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^6 \right] + 324D \left[ 2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^{14} - \left( \frac{\rho}{r} \right)^8 \right] \left( \frac{l}{\rho} \right)^2 \\ \Pi_1 &= 144D \left[ -14 \left( \frac{\rho}{r} \right)^{15} + 5 \left( \frac{\rho}{r} \right)^9 \right] \left( \frac{l}{\rho} \right)^3 \end{aligned} \quad (6.4)$$

где  $l$  – характерный размер треугольника,  $\rho$  – протяженность взаимодействия. Зная жесткости связей и выражая их через параметр  $\zeta = l/r_0$  так, как это делалось в предыдущих пунктах, получим область устойчивости, аналогичную (5.5):

$$0.092r_0 < l < 0.265r_0, \quad (6.5)$$

где  $r_0$  – расстояние между атомами в равновесной конфигурации. Приравнявая отношение жесткостей взаимодействия к известному значению для графита [5, 8]:

$$A_{11}/A_{22} = 2.1 \quad (6.6)$$

определим относительный размер частицы

$$\zeta = 0.27 \quad (6.7)$$

т.е. значение параметра  $\zeta$  в этом случае лежит в области устойчивости (6.5).

Исследуемый в [9] потенциал был построен в предположении малых  $\varepsilon$ , поэтому он успешно применяется на больших расстояниях между атомами. Однако на малых расстояниях используемая аппроксимация не работает, что приводит к различным нежелательным эффектам, вплоть до потери устойчивости. При численном моделировании, например методом молекулярной динамики, возникает необходимость построения такого моментного потенциала взаимодействия, который можно будет использовать на всей области моделирования, от бесконечно малых расстояний между частицами до бесконечно больших.

Выберем в качестве конкретной формы потенциала (6.1) для моделирования решетки графита

$$U(r, \gamma, \kappa) = D_1 \left[ \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^6 \right] + D_2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^m \sin(3\gamma) \sin\left(\frac{3\kappa}{2}\right) \quad (6.8)$$

Коэффициент  $D_2$  отвечает за моментный вклад во взаимодействие между частицами (при  $D_2 = 0$  потенциал (6.8) совпадает с потенциалом Леннарда–Джонса). Введение подобного коэффициента позволяет отказаться от зависимости потенциала от размера частиц. Перейдем к исследованию устойчивости системы двух атомов–соседей. Радиальная  $F_r$  и поперечная  $F_\theta$  составляющие вектора силы и величина вектора момента  $M^C$ , определенного относительно середины отрезка, соединяющего частицы, вычисляются по формулам

$$F_r = \frac{\partial U}{\partial r}, \quad F_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad M^C = \frac{\partial U}{\partial \kappa} \quad (6.9)$$

В положении равновесия все компоненты усилий должны быть равны нулю. Исходя из этого, можно вычислить равновесные углы  $\gamma_0$  и  $\kappa_0$ , а также равновесное расстояние между частицами  $r_0$  как функцию коэффициентов  $D_1$  и  $D_2$ . Коэффициенты жесткостей связей определим из (6.3). В положении устойчивого равновесия жесткости связей, выраженные как функции  $D_1$  и  $D_2$ , должны быть положительны. По структуре они будут похожи на (3.8), но коэффициенты  $A_{22}$  и  $C_{33}$  будут различаться только положительным множителем, поэтому имеем не три, а два независимых условия устойчивости. Не понял

Рассмотрим случай  $m = 12$ , по аналогии с потенциалом Леннарда–Джонса, тогда

$$r_0 = \rho(1 + D_2/D_1)^{1/6} \quad (6.10)$$

Условия положительности  $A_{11}$  и  $A_{22}$ , а также соотношение для жесткостей (6.6) приводят нас к системе

$$D_1/D_2 = -1.26, \quad D_2 < 0 \quad (6.11)$$

Положим равновесное расстояние между частицами равным межатомному расстоянию в решетке графита, тогда  $r_0 = 0.142$  нм. Пользуясь формулой (6.10), вычислим параметр потенциала Леннарда–Джонса  $\rho$ . По-моему мы его здесь не оцениваем, а вычисляем. Зная  $\rho$  и  $r_0$  и используя значение  $A_{11} = 730$  Н/м [5] из (6.3) и (6.11) получаем следующие значения параметров:

$$\rho = 0.184 \text{ нм}; \quad D_1 = 0.266 \text{ эВ}, \quad D_2 = -0.210 \text{ эВ} \quad (6.12)$$

Таким образом получен потенциал, который позволяет без задания формы и размера используемых частиц описать устойчивое взаимодействие атомов углерода в решетке графита на различных расстояниях между атомами.

**7. Заключение.** В работе представлена механическая модель, описывающая двумерную гексагональную кристаллическую решетку. Показано, что парное моментное взаимодействие может обеспечить устойчивость такой решетки. Найдена область устойчивости в зависимости от отношения характерного размера частиц специального вида к расстоянию между ними. Показано, что верхняя граница области устойчивости связана с устойчивостью суммарного взаимодействия атомов–частиц. Нижняя граница характеризует баланс между стабилизирующим моментным взаимодействием соседей первого порядка и дестабилизирующим силовым взаимодействием между соседями второго порядка. Слишком много “между” Этот баланс является существенным для частиц с малыми характерными размерами. Таким образом, данная модель позволяет обеспечить устойчивость решетки графита. Однако расчеты показывают, что она дает сильно заниженное отношение поперечной жесткости связей к продольной. Для решения этой проблемы в работе предложен обобщенный моментный потенциал, описывающий взаимодействие частиц общего вида, позволяющий задать отношение жесткостей, согласующееся с экспериментальными данными. Результаты

работы могут быть использованы как для теоретических расчетов, так и для компьютерного моделирования углеродных наносистем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, (грант 05-01-00094-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6991–7000.
2. Brenner D.W. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 9458–9471.
3. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 304 с.
4. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Фирсова А.Д. Описание кристаллической упаковки частиц с учетом моментных взаимодействий // МТТ. 2003. № 4. С. 110–127.
5. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток с учетом моментных взаимодействий на микроуровне // ПММ. 2007. Т. 71. Вып. 4. С. 595–615.
6. Гольдштейн Р.В., Ченцов А. В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки // Известия РАН. МТТ. 2005. № 4. С. 57–74.
7. Павлов И.С. Упругие волны в двумерной зернистой среде // Проблемы прочности и пластичности: Межвуз. сб. Н. Новгород: Изд-во Нижегород. госун-та, 2005. Вып. 67. С. 119–131.
9. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Упругие свойства графитовых стержней и многослойных углеродных нанотрубок (кручение и растяжение) // Известия РАН. МТТ. 2005. № 4. С. 42–56.
9. Бызов А.П., Иванова Е.А. Математическое моделирование моментных взаимодействий частиц с вращательными степенями свободы // Научно-технические ведомости СПбГПУ. № 2. 2007.
10. Бызов А.П., Иванова Е.А. Потенциалы взаимодействия частиц с вращательными степенями свободы. Современные проблемы механики сплошной среды // Тр. IX Межд. конф., посвященной 85-летию со дня рождения академика РАН И.И. Воровича. Ростов-н/Д, 2006. Т. 2. С. 47–51.

С.-Петербург

Поступила в редакцию  
6.04.2007