

Двухпараметрическая многочастичная модель для описания упругих характеристик графена

Беринский И.Е., Кривцов А.М., Кударова А.М.

*Институт проблем машиноведения Российской Академии наук
Санкт-Петербург*

Рассматриваются две модели описания решетки графена в двумерном представлении, содержащие, соответственно, один и два параметра. Модели основаны на использовании трехчастичного взаимодействия, энергия которого зависит от угла между связями в кристалле. Производится сравнение моделей друг с другом, с экспериментальными данными и данными пакета молекулярно-динамического моделирования AMBER. Также производится сравнение двухпараметрической модели и модели, основанной на использовании моментного взаимодействия.

Введение. Графен — монослой кристаллической решетки графита — уже давно вызывает повышенный интерес в научном сообществе. Прежде всего это связано с его необычной электронной структурой. В большинстве исследований графен рассматривают как двумерный материал с гексагональной решеткой и почти идеальным расположением атомов. Вообще говоря, экспериментально полученный монослой графена [1] не является абсолютно плоским, экспериментально обнаружено, что в равновесном состоянии он обладает незначительными деформациями в поперечном направлении [2]. Однако, как правило, в механических моделях графена данный факт не учитывается, что позволяет рассматривать его как двумерную структуру.

Механические свойства графена представляют отдельный интерес по нескольким причинам. Во-первых, углеродные нанотрубки, которые находят все большее применение в технике и медицине, представляют собой не что иное, как графеновые слои, свернутые тем или иным способом. Нанотрубкам свойственно редкое сочетание линейных размеров, удельного веса, деформационных и прочностных характеристик. Во-вторых, весьма перспективным представляется создание композитных материалов на основе графена. Кроме того, существует еще ряд возможностей для применения механических свойств графена. Таким образом, изучение этих свойств является важной и актуальной задачей.

Традиционно для моделирования взаимодействия между атомами кристаллических решеток вводятся эффективные потенциалы взаимодействия. Для плотноупакованных решеток успешно применяются парные потенциалы силового взаимодействия, такие как потенциал Леннарда-Джонса и потенциал Морзе. Кристаллическая решетка графена не является плотноупакованной, поэтому применение парных законов силового взаимодействия для нее встречает известные трудности, связанные с обеспечением устойчивости и удовлетворением экспериментальным значениям

упругих модулей. Однако, при выборе различных законов взаимодействия с атомами различных координационных сфер, парная силовая модель графена может быть построена [6, 7, 8], и такие модели с успехом используются для решения практических задач.

Для более точного удовлетворения механическим свойствам графена требуются более сложные модели, основанные на парном моментном или непарном силовом взаимодействии. Парному моментному описанию графена посвящены работы [3, 4, 5].

В предлагаемой работе рассматривается непарное силовое (многочастичное) взаимодействие, более традиционное для физической литературы. Многочастичные потенциалы, учитывающие углы между связями, для моделирования углеродных соединений были предложены Терзоффом и Бреннером [9, 10]. Эффективно используется также семейство ММ-потенциалов, в частности, ММ3-потенциал [11]. Применение многочастичных потенциалов также встречает свои трудности, связанные с их сложной структурой и большим количеством параметров взаимодействия. Поэтому данная глава посвящена получению и анализу моделей, имеющих минимальное число параметров. Предлагаются две модели. Первая, однопараметрическая, несмотря на свою простоту, позволяет получить работоспособную модель графена. Вторая, двухпараметрическая, требует более сложных математических построений, однако она позволяет точно удовлетворить механическим свойствам графена при плоском деформировании, что невозможно, в частности, при использовании парных силовых моделей. Обе модели основаны на учете взаимодействия между связями — энергия взаимодействия зависит от угла между смежными межатомными связями. Это частный случай многочастичного взаимодействия, точнее трехчастичного, так как для задания угла требуются координаты трех частиц (атомов).

1. Однопараметрическая модель решетки графена. Рассмотрим модель решетки графена, представленную на рис. 1. Она представляет собой бесконечный плоский кристалл, атомы которого в недеформированном состоянии расположены в вершинах правильных шестиугольников с ребром a . Взаимодействие между атомами осуществляется посредством абсолютно жестких стержней и пружин с жесткостью \tilde{c} . Пружины деформируются при изменении угла между связями, они эквивалентны угловым пружинам с жесткостью $\gamma = \tilde{c}\tilde{a}^2/4$, где \tilde{a} — расстояние от узла решетки до точки крепления пружины. Линейные пружины введены вместо угловых, так как это упрощает вычисление сил, действующих в решетке.

Рассмотрим последовательно два одноосных напряженных состояния (рис. 1): $\sigma_x = 0, \sigma_y \neq 0$ и $\sigma_y = 0, \sigma_x \neq 0$ (напряжение вдоль оси x и вдоль оси y , соответственно). Разрезая мысленно кристалл вертикальной или горизонтальной прямой и суммируя все силы, пересекающие линии разреза в пределах периодического элемента решетки, получим

$$\sigma_y |_{\sigma_x=0} = 4\tilde{c} \left(\frac{\tilde{a}}{a}\right)^2 \xi, \quad \sigma_x |_{\sigma_y=0} = -4\tilde{c} \left(\frac{\tilde{a}}{a}\right)^2 \xi, \quad (1)$$

где ξ — изменение угла между связями. Отметим, что напряжения (1) вычислены в двумерной постановке, как отношение силы к элементу длины границы, поэтому они имеют размерность Н/м а не Н/м², как в трехмерной теории.

Обозначим малые деформации кристалла вдоль осей x и y символами ε_x и ε_y , соответственно (рис. 2). Эти величины связаны с параметром ξ формулами:

$$\varepsilon_x = \frac{l - l_{ox}}{l_{ox}} = -\frac{2\sqrt{3}}{3} \xi, \quad \varepsilon_y = \frac{l - l_{oy}}{l_{oy}} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \xi. \quad (2)$$

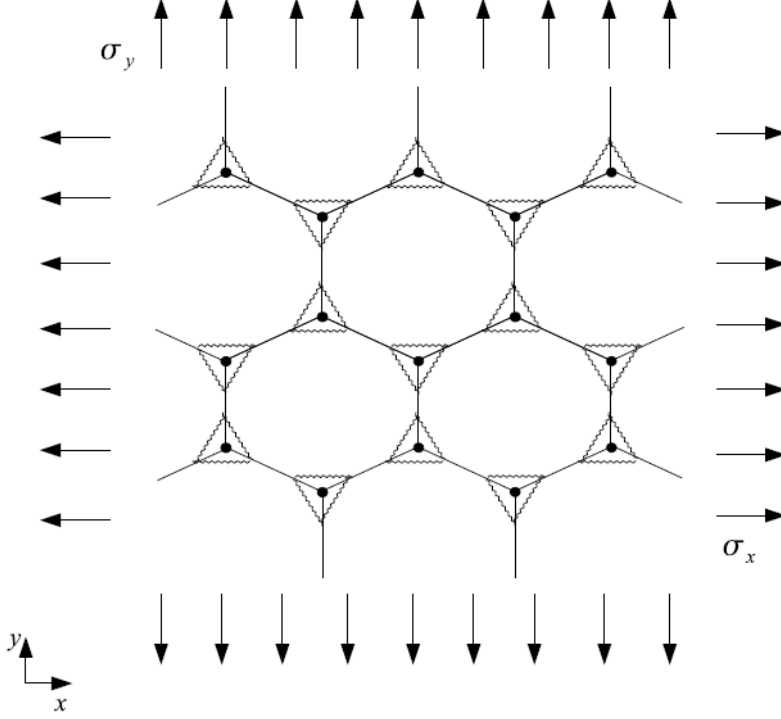


Рис. 1: Однопараметрическая модель графенового слоя

Введем обозначения

$$\begin{aligned}
 \nu_x &\stackrel{\text{def}}{=} - \left. \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \right|_{\sigma_y=0}, & E_x &\stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \right|_{\sigma_y=0}, \\
 \nu_y &\stackrel{\text{def}}{=} - \left. \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \right|_{\sigma_x=0}, & E_y &\stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} \right|_{\sigma_x=0}.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Здесь ν_x и E_x — коэффициент Пуассона и модуль Юнга двумерного материала при растяжении вдоль горизонтальной оси, ν_y и E_y соответствуют растяжению вдоль вертикальной оси. После подстановки (1) и (2) в (3) получим выражения для модулей Юнга и коэффициентов Пуассона:

$$\nu_x = \nu_y = \nu = 1, \quad E_x = E_y = E = 2\sqrt{3} \left(\frac{\tilde{a}}{a} \right)^2 \tilde{c} = 8\sqrt{3} \frac{\gamma}{a^2}. \tag{4}$$

Как видно из полученной формулы, значения характеристик упругости одинаковы в направлениях x и y — упругие свойства кристаллической решетки изотропны. Объяснение этого факта связано со свойствами симметрии решетки графена: она обладает симметрией вращения третьего порядка (совпадает с собой при повороте на $2\pi/3$ относительно любого из узлов), что приводит к изотропии упругих свойств. Формула (4) позволяет получить связь модуля Юнга с параметрами микроструктуры, в частности с жесткостью линейной пружины \tilde{c} или жесткостью угловой пружины γ . Однако, для коэффициента Пуассона получено фиксированное значение —

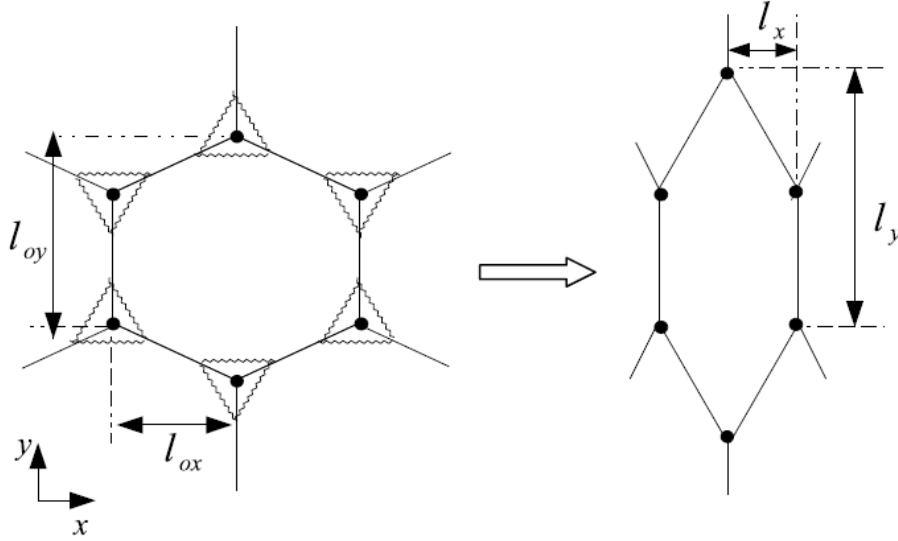


Рис. 2: Деформирование кристаллической решетки

это расплата за простоту модели. Действительно, согласно структуре модели, рассматриваемый материал является несжимаемым — жесткие стержни не допускают объемную деформацию, возможно лишь сдвиговое деформирование при изменении угла между связями. Тот же результат можно получить, если вычислить по полученным значениям характеристик упругости (4) модуль объемного сжатия двумерного материала:

$$K = \frac{E}{2(1-\nu)} \Rightarrow K = \infty. \quad (5)$$

Отметим, что значение коэффициента Пуассона $\nu = 1$ является максимально возможным для двумерного материала, также как значение $\nu = 1/2$ — максимальное значение в трехмерном случае.

Таким образом, рассмотренная однопараметрическая модель позволяет удовлетворить известному значению модуля Юнга для графена, однако дает завышенное значение коэффициента Пуассона. Фактически, получена модель несжимаемого материала, соответствующего графену. Конечно, это достаточно грубое приближение, однако модель несжимаемого материала широко используется на практике, прежде всего в задачах, где определяющим является сдвиговое деформирование. В частности, это выполняется при рассмотрении перехода к пластичности, так как пластическое деформирование обычно реализуется как сдвиговая деформация. Достоинством данной модели является ее простота и наглядность. Кроме того, она позволяет естественным образом описать и нелинейное сдвиговое деформирование — модель остается осмысленной при сколь угодно больших деформациях.

2. Тензор жесткости двухатомной решетки при трехчастичном взаимодействии. Рассмотрим усложненную модель, в которой связи между атомами не являются абсолютно жесткими. В этом случае рассмотрение элементарными методами, изложенными в предыдущем разделе, становится затруднительным, и мы воспользуемся более общими методами определения тензора жесткости сложных

кристаллических решеток [?]. В данном разделе будут получены общие формулы, справедливые для различных двухатомных кристаллических решеток, прежде всего для решеток графена и алмаза, а в следующем разделе эти формулы будут применены к описанию конкретно решетки графена.

Итак, рассмотрим идеальную двухатомную кристаллическую решетку: каждая ее элементарная ячейка содержит два атома. Такой решеткой обладают, например, алмаз, графит, ГПУ (гексагональные плотноупакованные) кристаллы. Будем считать, что каждый атом взаимодействует только с ближайшими соседями; соответствующие связи пронумеруем индексом α . Представим энергию, приходящуюся на элементарную ячейку, в следующем виде:

$$W = \frac{a^2}{2V_0} \left(c \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + c_{\gamma} \sum'_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta}^2 \right). \quad (6)$$

Здесь a — длина связи, c — жесткость связи, c_{γ} — приведенная жесткость углового взаимодействия, V_0 — объем элементарной ячейки, κ_{α} и κ_{β} — деформации соответствующих связей, $\xi_{\alpha\beta}$ — изменение угла между связями. Штрих у суммы означает, что суммирование ведется только по смежным связям. При выводе формулы (6) учитывалось, что на атом приходится половина энергии связи, а в элементарной ячейке находятся два атома. Приведенная жесткость углового взаимодействия связана с жесткостью угловой пружины γ и жесткостью пружины \tilde{c} , использованной в предыдущем разделе, формулами

$$c_{\gamma} = \frac{\gamma}{a^2} = \frac{1}{4} \frac{\tilde{a}^2}{a^2} \tilde{c}, \quad (7)$$

которые легко могут быть получены из геометрических соображений. Согласно формуле (7), приведенная жесткость c_{γ} совпадает с жесткостью \tilde{c} при $\tilde{a} = 2a$. Однако, данное соотношение сложно реализуемо, более естественно считать $\tilde{a} \ll a$, тогда $c_{\gamma} \ll \tilde{c}$.

Известно, что любую сложную двухатомную решетку можно представить как совокупность двух простых подрешеток. Представим, что деформация кристалла складывается из однородной малой деформации ϵ обеих его подрешеток. Получившаяся в результате конфигурация не будет равновесной, но будет стремиться к положению равновесия за счет сдвига одной подрешетки относительно другой на некоторый вектор невязки ζ . Следовательно, энергия деформирования может быть представлена как квадратичная форма тензора деформации и вектора невязки:

$$W = \frac{1}{2} \epsilon \cdot \cdot \cdot \cdot {}^4\mathbf{C}^* \cdot \cdot \epsilon + \frac{1}{2} \zeta \cdot \cdot {}^2\mathbf{C} \cdot \zeta + \zeta \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \cdot \epsilon, \quad (8)$$

где ${}^2\mathbf{C}$, ${}^3\mathbf{C}$ и ${}^4\mathbf{C}^*$ — некоторые тензоры жесткости, При заданной однородной деформации подрешеток ϵ вектор невязки ζ должен обеспечить такой сдвиг подрешеток, при котором будет реализован минимум энергии деформирования, что позволяет получить его связь с тензором деформации:

$$\frac{\partial W}{\partial \zeta} = 0 \quad \Rightarrow \quad {}^2\mathbf{C} \cdot \zeta + {}^3\mathbf{C} \cdot \cdot \epsilon = 0 \quad \Rightarrow \quad \zeta = -{}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \cdot \epsilon. \quad (9)$$

Подставляя полученное соотношение в формулу (8), получим представление для энергии деформирования в виде $W = \frac{1}{2} \epsilon \cdot \cdot \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \epsilon$, где ${}^4\mathbf{C}$ — макроскопический тензор жесткости кристалла, связанный с введенными выше тензорами ${}^2\mathbf{C}$, ${}^3\mathbf{C}$ и ${}^4\mathbf{C}^*$

формулой

$${}^4\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^4\mathbf{C}', \quad {}^4\mathbf{C}' \stackrel{\text{def}}{=} {}^3\mathbf{C}^T \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}. \quad (10)$$

Представим деформации углов и связей, используемые в формуле (6), в виде

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{(\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi}, \quad (11)$$

$$\kappa_\alpha = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}, \quad \kappa_{\alpha\beta} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}(\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\beta) \cdot \boldsymbol{\zeta},$$

где \mathbf{n}_α и φ — орты направления связи и угол между связями в равновесном состоянии кристалла. Вывод формул (11) представлен в приложении 1 к данной главе. Подставив формулы (11) в (6) и сравнив полученный результат с представлением (8), получим следующие формулы для тензоров жесткости:

$${}^4\mathbf{C}^* = \frac{2}{V_0} \left(H_1 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + H_2 \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta + H_3 \sum'_{\alpha, \beta} (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta) \right), \quad (12)$$

$${}^3\mathbf{C} = \frac{1}{V_0} H_4 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \quad {}^2\mathbf{C} = \frac{2}{V_0} H_5 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha,$$

Коэффициенты H_k в полученных формулах имеют вид

$$H_1 = \frac{1}{2}ca^2 - 3M_1c_\gamma a^2 \text{ctg}^2 \varphi, \quad H_2 = c_\gamma a^2 \text{ctg}^2 \varphi, \quad H_3 = c_\gamma a^2(1 + \text{ctg}^2 \varphi), \quad (13)$$

$$H_4 = ca^2 + 2M_1c_\gamma a^2 \frac{\text{ctg} \varphi}{\sin \varphi} (1 - \cos \varphi)^2, \quad H_5 = \frac{1}{2}ca^2 + M_1c_\gamma a^2(1 - \cos \varphi);$$

где M_1 — число связей, смежных с данной; d — размерность пространства. При получении формул (12)–(13) использованы тождества (54) из приложения 2 к данной главе.

Ограничимся теперь рассмотрением решеток графена и алмаза. Для них справедливо тождество (59) из приложения 2, позволяющее в общем виде вычислить произведение ${}^3\mathbf{C} \cdot {}^3\mathbf{C}$. Кроме того для этих решеток выполняется:

$$M = d + 1, \quad M_1 = d. \quad (14)$$

С использованием (14) и (59) формулы для тензоров жесткости могут быть преоб-

разованы к виду

$${}^4\mathbf{C}' = \frac{H_4^2}{2H_5V_0} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha} - \frac{d+1}{d^2} \mathbf{J}_1 \right), \quad (15)$$

$$\mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{E}\mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k\mathbf{e}_n\mathbf{e}_n\mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k\mathbf{e}_n\mathbf{e}_k\mathbf{e}_n,$$

$$H_0 \stackrel{\text{def}}{=} H_1 + d(H_2 + 2H_3) \left(\cos^2 \varphi - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1} \right), \quad Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d+1}{d-1} \sin^2 \varphi$$

Здесь \mathbf{e}_k — векторы некоторого ортонормированного базиса; здесь и далее используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу. Подставляя полученные соотношения в формулу (10), получим следующее представление для макроскопического тензора жесткости кристалла:

$${}^4\mathbf{C} = \kappa' \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha} + \lambda' \mathbf{J}_1 + \mu' \mathbf{J}_{23}, \quad (16)$$

где коэффициенты κ' , λ' и μ' в представлении (15) связаны с ранее введенными коэффициентами H_k формулами

$$\kappa' = \frac{1}{V_0} \left(2H_0 - \frac{H_4^2}{2H_5} \right), \quad \lambda' = \frac{1}{V_0} \left(2QH_2 + \frac{d+1}{2d^2} \frac{H_4^2}{H_5} \right), \quad \mu' = \frac{2}{V_0} QH_3. \quad (17)$$

Для изотропных материалов (графен) и ортотропных материалов с кубической симметрией (алмаз) координационный тензор $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}$ может быть представлен в виде [?]:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha}\mathbf{n}_{\alpha} = M_{\kappa} \mathbf{e}_k\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k + M_{\mu} (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_{23}), \quad (18)$$

где \mathbf{e}_k — орты осей кубической подрешетки в случае кристаллов кубической симметрии или орты произвольного ортонормированного базиса в случае изотропии упругих свойств; M_{κ} и M_{μ} — безразмерные коэффициенты, определяемые формулами

$$M_{\kappa} = 2 \frac{1 - \eta_c}{d(d\eta_c + 2)} M, \quad M_{\mu} = \frac{\eta_c}{d(d\eta_c + 2)} M, \quad (19)$$

где η_c — параметр анизотропии координационного тензора, равный 1 для графена и ∞ для алмаза, что может быть выражено общей формулой $\eta_c = 1/(3-d)$. Подстановка соотношения (18) в формулу (16) дает следующее представление для тензора жесткости

$${}^4\mathbf{C} = \kappa \mathbf{e}_k\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k + \lambda \mathbf{J}_1 + \mu \mathbf{J}_{23}, \quad (20)$$

$$\kappa = \kappa' M_{\kappa}, \quad \lambda = \kappa' M_{\mu} + \lambda', \quad \mu = \kappa' M_{\mu} + \mu',$$

где κ , λ , μ — обобщенные коэффициенты Ляме.

Для графена $M_{\kappa} = 0$, $M_{\mu} = 3/8$ и тензор жесткости может быть записан в каноническом виде

$${}^4\mathbf{C} = \lambda \mathbf{J}_1 + \mu \mathbf{J}_{23}, \quad (21)$$

где для коэффициентов Ляме имеем

$$\lambda = \frac{3}{8} \kappa' + \lambda', \quad \mu = \frac{3}{8} \kappa' + \mu'. \quad (22)$$

Для двумерного изотропного материала, такого как графен, все жесткостные характеристики вычисляются через коэффициенты Ляме по формулам:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \lambda + 2\mu, & C_{12} &= \lambda, & C_{44} &= \mu; \\ K &= \lambda + \mu, & E &= \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu}, & \nu &= \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}. \end{aligned} \quad (23)$$

3. Двухпараметрическая модель решетки графена.

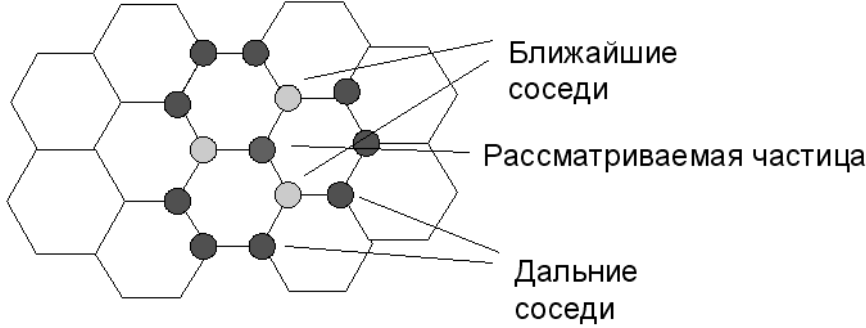


Рис. 3: Схематичное изображение плоского слоя решетки графита (графена)

Рассмотрим кристаллическую структуру, имеющую решетку графена — рис. 3. Выпишем значения структурных параметров

$$d = 2, \quad M = 3, \quad M_1 = 2, \quad \varphi = \frac{2\pi}{3}, \quad V_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2. \quad (24)$$

Тогда, согласно формулам (13), коэффициенты H_k принимают значения

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{a^2}{2}(c - 4c_\gamma), & H_2 &= \frac{a^2}{3}c_\gamma, & H_3 &= \frac{4a^2}{3}c_\gamma, \\ H_4 &= a^2(c - 6c_\gamma), & H_5 &= \frac{a^2}{2}(c + 6c_\gamma). \end{aligned} \quad (25)$$

Дальнейшее вычисление по формулам, полученным в предыдущем разделе, дает

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{6} c \frac{c + 18c_\gamma}{c + 6c_\gamma}, & C_{12} &= \frac{\sqrt{3}}{6} c \frac{c - 6c_\gamma}{c + 6c_\gamma}, & C_{44} &= 2\sqrt{3} \frac{cc_\gamma}{c + 6c_\gamma}; \\ K &= \frac{\sqrt{3}}{6} c, & E &= 8\sqrt{3} \frac{cc_\gamma}{c + 18c_\gamma}, & \nu &= \frac{c - 6c_\gamma}{c + 18c_\gamma}. \end{aligned} \quad (26)$$

Как и следовало ожидать, коэффициент объемного сжатия зависит только от жесткости связи c и не зависит от приведенной жесткости углового взаимодействия c_γ . Заметим, что в случае, когда жесткость c в шесть раз превышает жесткость c_γ , коэффициент Пуассона плоской гексагональной решетки обращается в ноль, более того, при больших значениях c_γ коэффициент Пуассона может стать отрицательным.

Определим значения жесткостей c и c_γ на основе данных макроскопических экспериментов. Согласно данным, полученным для монокристаллического графита [12], для графена должно выполняться

$$\frac{C_{11}}{h} = 1060 \text{ ГПа}, \quad \frac{C_{12}}{h} = 180 \text{ ГПа}, \quad a = 0.142 \text{ нм}, \quad h = 0.34 \text{ нм}; \quad (27)$$

где h — расстояние между графеновыми плоскостями в кристаллах графита. Здесь мы предполагаем, что, так как связи между графеновыми плоскостями слабые, то они не могут существенно повлиять на упругие свойства графеновой плоскости. Напомним, что коэффициенты жесткости (23) соответствуют двумерной теории, то есть измеряются в Н/м; в то время как экспериментально определенные значения жесткостей графита соответствуют трехмерной теории, а следовательно измеряются в Па = Н/м². Расстояние h является коэффициентом пропорциональности между двумерными и трехмерными модулями упругости (так как объем трехмерной элементарной ячейки кристалла графита равен произведению h на объем двумерной элементарной ячейки графенового слоя). Используя формулы (23), для других характеристик упругости графена получим:

$$\begin{aligned} C_{11} &= 360 \text{ Н/м}, & C_{12} &= 61 \text{ Н/м}, & C_{44} &= 150 \text{ Н/м}; \\ K &= 211 \text{ Н/м}, & E &= 350 \text{ Н/м}, & \nu &= 0.17. \end{aligned} \quad (28)$$

Определим жесткости c и c_γ для решетки графена на основе данных (28) и соотношений (26). Для этого достаточно взять значения любых двух характеристик упругости. В результате несложных вычислений получим

$$c = 730 \text{ Н/м}, \quad c_\gamma = 67 \text{ Н/м}. \quad (29)$$

Из полученных значений видно, что угловое взаимодействие вносит существенный вклад в значения упругих модулей (26), который сравним с вкладом продольного взаимодействия.

4. Сравнение однопараметрической и двухпараметрической моделей.

Из двухпараметрической модели однопараметрическая быть получена, при следующем значении жесткостей:

$$c = \infty, \quad c_\gamma = \frac{\gamma}{a^2} = \frac{1}{4} \frac{\tilde{a}^2}{a^2} \tilde{c}, \quad (30)$$

что проиллюстрировано на рис. 4.

Если положить $c = \infty$ в формулах (26) для коэффициентов упругости двухпараметрической модели, то они примут вид

$$C_{11} = C_{12} = K = \infty, \quad C_{44} = 2\sqrt{3}c_\gamma, \quad E = 8\sqrt{3}c_\gamma, \quad \nu = 1, \quad (31)$$

что согласуется с формулами (4), полученными ранее для однопараметрической модели. Бесконечные значения ряда модулей — неизбежная плата за несжимаемость материала в однопараметрической модели.

Вычислим приведенную жесткость c_γ , используя формулу (31) и экспериментальное значение модуля Юнга (28), что дает $c_\gamma = 25 \text{ Н/м}$. Это значение в 2.6 раза меньше, чем значение $c_\gamma = 67 \text{ Н/м}$, полученное для двухпараметрической модели. Объясняется это тем, что в однопараметрической модели связи между атомами абсолютно жесткие, и они принимают на себя значительную часть нагрузки. Перепишем

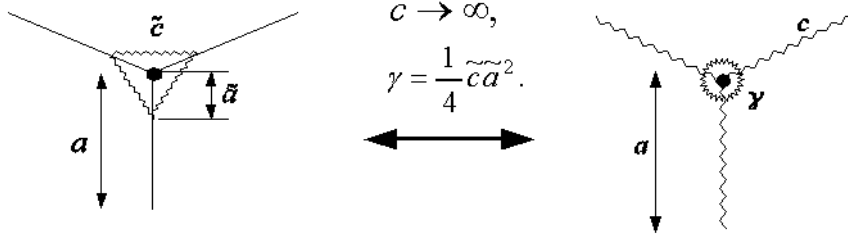


Рис. 4: Сравнение однопараметрической и двухпараметрической моделей

формулу (26) для модуля Юнга двухпараметрической модели в виде

$$\frac{1}{E} = \frac{\sqrt{3}}{24} \left(\frac{1}{c_\gamma} + \frac{18}{c} \right). \quad (32)$$

Из данной формулы видно, что модуль Юнга вычисляется по закону последовательного соединения — складываются величины, пропорциональные податливостям пружин. Следовательно, если податливость одной пружины стремиться к нулю (что происходит при переходе к однопараметрической модели), то податливость второй пружины должна увеличиться, чтобы обеспечить суммарную податливость последовательного соединения.

Таким образом, рассмотренные модели находятся в хорошем согласии друг с другом, достоинство однопараметрической модели — ее простота и наглядность, двухпараметрической — точное удовлетворение экспериментальным данным.

5. Сравнение с эмпирическим потенциалом. Представления для энергии взаимодействия, обычно используемые в литературе для моделирования углеродных структур, могут быть представлены в следующем обобщенном виде:

$$U = U^\rho + U^\theta + U^\tau + U^\omega + U^{VdW} + U^{el}, \quad (33)$$

где U — суммарная энергия взаимодействия в системе; U^ρ , U^θ , U^τ и U^ω — слагаемые, отвечающие за энергию растяжения связей, изменения угла между связями, кручение и отражение соответственно; оставшиеся слагаемые отвечают за энергию, не передаваемую межатомными связями: Ван-дер-Ваальсову и электростатическую.

Одним из наиболее распространенных потенциалов молекулярно-динамического моделирования является силовое поле, используемое в пакете AMBER [13, 14]. В случае графенового листа существенными считаются только слагаемые, отвечающие за растяжение связей и изменение угла между ними, а остальные слагаемые отбрасываются:

$$U = \sum_m K^\rho_m (\rho_m - P_m)^2 + \sum_m K^\theta_m (\theta_m - \Theta_m)^2, \quad (34)$$

где P_m и Θ_m — длины связей и углы между связями в равновесной конфигурации, ρ_m и θ_m — актуальные значения тех же величин, K^ρ_m и K^θ_m — силовые константы, связанные с растяжением связи и изменением соответствующего угла. Легко

видеть, что данная модель полностью эквивалентна рассмотренной выше двухпараметрической модели. В пакете AMBER используются следующие значения констант [8]:

$$K^{\rho}_{C-C} = 3.26 \cdot 10^{-7} \frac{\text{нДж}}{\text{нм}^2}, \quad K^{\theta}_{C-C-C} = 4.38 \cdot 10^{-10} \frac{\text{нДж}}{\text{рад}^2}. \quad (35)$$

Равновесное расстояние P_m составляет 0.140 нм, равновесный угол Θ_m составляет 120 градусов.

Согласно определениям, силовые константы связаны с жесткостями связей формулами

$$K^{\rho} = \frac{1}{2} c, \quad K^{\theta} = \frac{1}{2} \gamma = \frac{1}{2} c_{\gamma} a^2, \quad (36)$$

что позволяет получить значения жесткостей по данным AMBER, которые приведены в таблице 1 в сравнении со значениями, рассчитанными выше по экспериментальным данным [12]. Из таблицы видно, что значения жесткостей, согласно данным

Параметр	[12]	AMBER	Ошибка
a , нм	0.142	0.140	1%
c , Н/м	730	652	11%
c_{γ} , Н/м	67	43	36%
E , МПа	350	274	22%
ν	0.17	0.27	59%

Таблица 1: Сравнение значений параметров, полученных по экспериментальным данным и по данным пакета AMBER. Ошибка вычислена как отклонение от данных [12].

пакета AMBER, заметно ниже, чем значения, полученные на основании экспериментальных данных [12]. Кроме того, в таблице приведены значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона, рассчитанные по формулам (26) на основании значений жесткостей, полученных по данным AMBER. Из формул видно, что полученные таким образом значения существенно отличаются от экспериментальных, особенно велико расхождение для коэффициента Пуассона. Следовательно, если при помощи пакета AMBER рассчитывать упругие характеристики кристалла, то они должны быть близки к значениям, приведенным в таблице 1 в столбце AMBER, и будут существенно отличаться, по крайней мере, от экспериментальных данных [12]. Это свидетельствует о том, что к расчетам на основе стандартных пакетов программ нужно относиться с большой осторожностью.

6. Сравнение двухпараметрической модели с моментной теорией. В данном пункте будет произведено сравнение двухпараметрической модели графена с моделью, полученной с учетом моментного взаимодействия [4, 5]. В рамках моментной теории упругости тензоры жесткости и деформаций не являются симметричными, и тензор жесткости принимает вид

$$\mathbf{A} = A_1 \mathbf{J}_1 + A_2 \mathbf{J}_2 + A_3 \mathbf{J}_3, \quad (37)$$

где

$$\mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n, \quad \mathbf{J}_2 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \quad (38)$$

— 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 взаи-

модействия только соседних частиц в кристаллической решетке принимают вид

$$A_1 = \frac{\sqrt{3}}{6} c_A \frac{c_A - c_D}{c_A + c_D}, \quad A_2 = \frac{\sqrt{3}}{6} c_D \frac{3c_A + c_D}{c_A + c_D}, \quad A_3 = \frac{\sqrt{3}}{6} c_D \frac{c_A - c_D}{c_A + c_D}, \quad (39)$$

где c_A и c_D — это продольная и поперечная жесткости связей соответственно. Для того, чтобы вычислить интересующие нас параметры материала, необходимо перейти к безмоментной теории упругости. Тогда, используя приведенные выше коэффициенты, можно определить компоненты безмоментного симметричного тензора жесткости и упругие характеристики: [4]:

$$C_{11} = C_{22} = A_1 + A_2 + A_3, \quad C_{12} = C_{21} = A_1, \quad C_{44} = \frac{1}{2}(A_2 + A_3), \quad (40)$$

$$E = \frac{(A_1 + A_2 + A_3)^2 - A_1^2}{A_1 + A_2 + A_3}, \quad \nu = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3}, \quad K = \frac{E}{2(1 - \nu)}.$$

Подстановка (39) в (40) дает

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{6} c_A \frac{c_A + 3c_D}{c_A + c_D}, \quad C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{6} c_A \frac{c_A - c_D}{c_A + c_D}, \quad C_{44} = \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_A c_D}{c_A + c_D} \quad (41)$$

$$K = \frac{\sqrt{3}}{6} c_A, \quad E = \frac{4\sqrt{3}}{3} \frac{c_A c_D}{c_A + 3c_D}, \quad \nu = \frac{c_A - c_D}{c_A + c_D}.$$

Сравнение (41) и (26) показывает, что формулы для моментного и углового взаимодействия совпадают, если положить

$$c_A = c, \quad c_D = 6c_\gamma = 6 \frac{\gamma}{a^2}. \quad (42)$$

Таким образом, рассматриваемая угловая двухпараметрическая модель и моментная модель графена полностью эквивалентны и обе позволяют удовлетворить экспериментальным упругим характеристикам материала.

Заключение. В работе были рассмотрены две модели описания решетки графена в двумерном представлении, содержащие, соответственно, один и два параметра. Модели основаны на использовании трехчастичного взаимодействия, энергия которого зависит от угла между связями в кристалле. Было проведено сравнение моделей друг с другом, с экспериментальными данными и данными пакета молекулярно-динамического моделирования AMBER. Также было проведено сравнение двухпараметрической модели и модели, основанной на использовании моментного взаимодействия. Кроме того, был приведен вывод формул для тензора жесткости двухатомной решетки при трехчастичном взаимодействии, которые могут использоваться, в частности, для описания решетки алмаза.

Рассмотренная однопараметрическая модель описывает графен как несжимаемый материал, позволяет получить правильные значения модуля сдвига и модуля Юнга, но дает ошибку в значениях других характеристик упругости. Преимущества однопараметрической модели — простота и наглядность, а также естественное обобщение на большие сдвиговые деформации. Двухпараметрическая модель более сложна, но она позволяет удовлетворить всем жесткостным характеристикам, описывающим плоское деформирование графена. При определенном значении параметров однопараметрическая модель может быть получена из двухпараметрической. Сравнение двухпараметрической и моментной моделей показало их полную эквивалентность.

Рассмотренные модели могут быть использованы для компьютерного моделирования методом молекулярной динамики и для исследования процессов деформирования и колебательных процессов, происходящих в графеновых плоскостях.

Приложение 1. Вычисление деформаций межатомных связей

Рассмотрим деформацию связей данной частицы с ближайшими соседями, которые будем обозначать индексом α . В актуальной конфигурации вектор связи \mathbf{A}_α (радиус-вектор частицы α по отношению к данной) имеет вид

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} + a\boldsymbol{\zeta}, \quad (43)$$

где \mathbf{a}_α — вектор связи в отсчетной конфигурации, \mathbf{u}_α и \mathbf{u} — векторы перемещений частицы α и данной частицы соответственно, $a\boldsymbol{\zeta}$ — вектор невязки (a — длина связи в отсчетной конфигурации).

С учетом длинноволнового приближения [15] можем представить

$$\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} = \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}. \quad (44)$$

Тогда, отбрасывая члены выше первого порядка малости по деформациям, получим из (43):

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u} + a\boldsymbol{\zeta} \quad \Rightarrow \quad A_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} |\mathbf{A}_\alpha| = a(1 + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}), \quad (45)$$

где

$$\mathbf{n}_\alpha = \frac{1}{a} \mathbf{a}_\alpha, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = (\nabla \mathbf{u})^S. \quad (46)$$

Теперь деформация связи может быть вычислена по формуле

$$\kappa_\alpha = \frac{A_\alpha - a_\alpha}{a_\alpha} = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}. \quad (47)$$

Вычислим изменение угла между связями. Обозначая малое приращение угла φ между связями α и β за $\xi_{\alpha\beta}$, получим в первом приближении:

$$\cos(\varphi + \xi_{\alpha\beta}) = \cos \varphi - \xi_{\alpha\beta} \sin \varphi. \quad (48)$$

С другой стороны

$$\cos(\varphi + \xi_{\alpha\beta}) = \frac{\mathbf{A}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\beta}{A_\alpha A_\beta}. \quad (49)$$

Вычисляя полученное выражение с использованием формул (45) в линейном приближении получаем

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{(\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi}, \quad (50)$$

где

$$\kappa_{\alpha\beta} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} (\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\beta) \cdot \boldsymbol{\zeta}. \quad (51)$$

Приложение 2. Тензорные тождества

Рассмотрим орты \mathbf{n}_α и \mathbf{n}_β , задающие направление двух смежных связей. Представим \mathbf{n}_β в виде суммы двух слагаемых, параллельных и перпендикулярных \mathbf{n}_α :

$$\mathbf{n}_\beta = \mathbf{n}_\alpha \cos \varphi + \mathbf{n}_\alpha^\beta \sin \varphi, \quad (52)$$

где \mathbf{n}_α^β — единичный вектор, перпендикулярный \mathbf{n}_α . Предположим, что в силу симметрии решетки выполняются тождества

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\alpha^\beta = 0, \quad \sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\alpha^\beta \mathbf{n}_\alpha^\beta = \frac{M_1}{d-1} (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \quad \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \frac{M}{d} \mathbf{E}, \quad (53)$$

где суммирование по $\beta(\alpha)$ означает суммирование по всем связям, смежным с \mathbf{n}_α ; $d = 2, 3$ — размерность пространства; \mathbf{E} — единичный тензор, соответствующей размерности пространства; M — число ближайших соседей данного атома, а M_1 — число связей, смежных с данной. Данные тождества выполняются для решетки графена, а также, по крайней мере, для следующих кристаллических решеток: треугольной, квадратной, простой кубической, ОЦК и решетки алмаза. Для ГЦК решетки не выполняется второе из тождеств (53). С использованием первого из тождеств (53) получаем тождества, используемые при выводе выражения для тензора жесткости:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta}' r \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_{\alpha} r \mathbf{n}_\alpha, & \sum_{\alpha, \beta}' r^{-1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta &= M_1 \cos \varphi \sum_{\alpha} r \mathbf{n}_\alpha; \\ r \mathbf{n}_\alpha &\stackrel{\text{def}}{=} \underbrace{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \dots \mathbf{n}_\alpha}_r; & r &= 2, 3, 4. \end{aligned} \quad (54)$$

С использованием формул (52)–(53) получаем

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{M_1}{d-1} \mathbf{E}, \quad P \stackrel{\text{def}}{=} \cos^2 \varphi - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad (55)$$

где суммирование по $\beta(\alpha)$ означает суммирование по всем связям, смежным с α . Тогда можно преобразовать следующие тензоры, входящие в выражение для тензора жесткости кристаллической решетки:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta}' \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta &= M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{E} \mathbf{E}, \\ \sum_{\alpha, \beta}' (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha) &= 2M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{J}_{23}, \end{aligned} \quad (56)$$

где

$$\mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n; \quad Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{M_1 M \sin^2 \varphi}{d(d-1)}. \quad (57)$$

Для решеток графена и алмаза из соображений симметрии несложно получить, что

$$\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{n}_\beta = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta; \\ -1/d, & \alpha \neq \beta \end{cases} \iff \mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{n}_\beta = \frac{1}{d} \left((d+1) \delta_{\alpha\beta} - 1 \right); \quad (58)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера, равный 1 при $\alpha = \beta$ и равный 0 при $\alpha \neq \beta$. Использование формулы (58) позволяет вычислить произведение:

$$\begin{aligned} &\sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \sum_{\beta} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = \\ &= \frac{d+1}{d} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{1}{d} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \right) \left(\sum_{\beta} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \right). \end{aligned} \quad (59)$$

Учитывая последнее из тождеств (53) и формулу $M = d + 1$, выполняющуюся для графена и алмаза, получим окончательно тождество

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} = \frac{d+1}{d} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{(d+1)^2}{d^3} \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad (60)$$

использующееся для получения формулы для тензора жесткости.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov et al., Nature 438, 192 (2005)
- [2] J.C. Meyer et al., Nature 446, 60 (2007) с.
- [3] Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Фирсова А.Д. Описание кристаллической упаковки частиц с учетом моментных взаимодействий // Известия РАН. Механика твердого тела. 2003. № 4, 110–127.
- [4] Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток с учетом моментных взаимодействий на микроуровне. // Прикладная математика и механика Т. 71. Вып. 4. С. 595-615.
- [5] И. Е. Беринский, Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита // Известия РАН. Механика твердого тела. 2007, №5, стр. 6-16.
- [6] Аннин Б.Д., Коробейников С.Н., Бабичев А.В. Компьютерное моделирование выпучивания нанотрубки при кручении // Сибирский журнал индустриальной математики. 2008. Т. XI, № 1(33). С. 3–22.
- [7] Гольдштейн Р.В., Ченцов А. В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки // Известия РАН. МТТ. 2005. № 4. С. 57–74.
- [8] Odegard G.M., Gates T.S., Nicholson L.M., Wise K.E. Equivalent-Continuum Modeling With Application to Carbon Nanotubes // NASA Langley Research Center: Technical Memorandum NASA/TM-2002-211454. 2002.
- [9] D.W. Brenner. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // Phys. Rev. B. 1990. V. 42, pp. 9458–9471.
- [10] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Phys. Rev. B. 1988. 37, 6991–7000.
- [11] N.L. Allinger, Y.H. Yuh, and J.-H. Lii, J. Am. Chem. Soc. 111, 8551 1989.
- [12] Blakslee O. L., Proctor D. G., Seldin E. J. et al. Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite // J. Appl. Phys. 1970, V. 41, N 8, P. 3373–3389.
- [13] D.A. Case, T.E. Cheatham, III, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K.M. Merz, Jr., A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang and R. Woods. The Amber biomolecular simulation programs. J. Computat. Chem. 26, 1668–1688 (2005).

- [14] J.W. Ponder and D.A. Case. Force fields for protein simulations. *Adv. Prot. Chem.* 66, 27–85 (2003).
- [15] Кривцов А. М. Деформирование и разрушение тел с микроструктурой — М.: Физматлит, 2007. — 304 с.