

На правах рукописи

Беринский Игорь Ефимович

**РАЗРАБОТКА МИКРОСТРУКТУРНЫХ  
МОДЕЛЕЙ СЛОЖНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
РЕШЕТОК С ЦЕЛЬЮ ОПИСАНИЯ УПРУГИХ  
СВОЙСТВ ГРАФЕНА И АЛМАЗА**

Специальность 01.02.04 — механика деформируемого твёрдого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук Институте проблем машиноведения РАН.

Научный руководитель — доктор физико-математических наук  
Кривцов Антон Мирославович

Официальные оппоненты — доктор физико-математических наук  
Фрейдин Александр Борисович  
— кандидат физико-математических наук  
Семёнов Борис Николаевич

Ведущая организация — Учреждение Российской Академии наук  
Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова РАН (Москва)

Защита состоится 11 ноября 2010 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.075.01 при Учреждении Российской Академии наук Институте проблем машиноведения РАН по адресу: 199178, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О. 61.

С диссертацией можно ознакомиться в ОНТИ ИПМаш РАН

Автореферат разослан “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор технических наук

В. В. Дубаренко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Объект исследования и актуальность темы.** Вопросы, связанные с влиянием микроструктуры на физико–механические свойства материалов привлекают внимание ученых из различных областей науки — механики, материаловедения, физики твердого тела, химии и пр. Особенно актуальными эти исследования стали в последние годы в связи с интенсивным внедрением наноматериалов в различные области промышленности.

Отдельный класс наноматериалов составляют углеродные наноструктуры. Их механические свойства тесно связаны со сложным строением кристаллической решетки, в связи с чем аллотропы углерода существенно отличаются друг от друга. В данной работе рассматриваются решетки графена и алмаза, элементарные ячейки которых содержат два атома. При этом графен, представляющий собой монослой решетки графита, является плоской наноструктурой, в то время как алмазы являются трехмерными объектами. Полученный в лабораторных условиях относительно недавно, графен находит все большее применение как элемент электронных приборов, нано- и микроэлектромеханических систем (NEMS и MEMS). Алмазы широко применяются для резки, сверления, шлифовки (резки алмазными гранями) и полировки. Все большее применение находят наноалмазы, которые применяются как антифрикционные и конструкционные материалы, добавки и модификаторы к маслам и упрочняющим покрытиям, используются как элементы нанoeлектроники и т.д. Таким образом, детальное изучение упругих свойств этих материалов, является необходимостью. При этом важно отметить, что существует ряд других материалов, обладающих кристаллической структурой графена (силицен) и алмаза (например, кристаллы кремния и германия, а также нитрид бора). Кремниевые подложки активно применяются в микро- и нанoeлектронике, а нитрид бора используется как абразивный материал, по многим характеристикам превосходящий алмаз.

Современные эксперименты свидетельствуют, что микроструктура оказывает существенное влияние на поведение материала при деформации и разрушении. Технологические возможности сегодня позволяют не только исследовать внутреннюю структуру твердых тел, но и оказывать влияние на нее, и даже создавать ее элементы из атомов и молекул. В

связи с этим особую важность приобретает развитие аналитических и компьютерных моделей, которые могли бы корректно описывать такие среды и структуры.

**Цель работы.** Разработка и анализ моделей двухатомных кристаллических решеток, различными способами учитывающих микроструктуру, и использование этих моделей для определения связи упругих характеристик графена и алмаза с параметрами потенциалов межатомного взаимодействия. В соответствии с целью исследования были поставлены следующие конкретные задачи:

- разработка и анализ моделей сложных двухатомных решеток на основе использования многочастичного взаимодействия, определение связи между параметрами этих моделей и упругими свойствами графена и алмаза;
- определение связи параметров силового поля AMBER и потенциалов семейства Терзоффа–Бреннера с параметрами разработанных многочастичных моделей. Анализ потенциалов с точки зрения адекватного описания упругих свойств графена и алмаза;
- разработка и анализ модели графена на основе учета моментного взаимодействия между атомами углерода в дополнение к силовому, и определение связи параметров этой модели с упругими свойствами графена;
- разработка моделей, связывающих дискретное и континуальное описание межатомных связей кристаллических решеток на основе линейной теории упругости и теории стержней.

**Методы исследования.** В данной работе для построения и исследования механических моделей кристаллов используются методы трехмерной классической и моментной теории упругости, и теории стержней. Также используется метод частиц, который состоит в представлении вещества совокупностью взаимодействующих материальных точек или твердых тел, описываемых классическими уравнениями движения.

**Научную новизну** диссертации составляют следующие **результаты, выносимые на защиту.**

- а) Разработаны модели многочастичного взаимодействия атомов кристаллической двухатомной решетки, содержащие различное число параметров. Найдена связь между упругими модулями решетки и параметрами моделей.
- б) Разработаны методики, позволяющие свести некоторые распространенные потенциалы взаимодействия к двухпараметрической и четырехпараметрической многочастичным моделям. С использованием этой методики определена применимость некоторых эмпирических потенциалов к описанию механических характеристик графена и алмаза.
- в) Предложена модель решетки графена, в которой атомы моделируются частицами специального вида. Учтено моментное взаимодействие как дополнение к силовому. Определена связь между параметрами модели и упругими характеристиками графена. Показана эквивалентность многочастичной двухпараметрической модели и модели, построенной с учетом моментного взаимодействия.
- г) Разработан обобщенный моментный потенциал, описывающий взаимодействие частиц общего вида. Рассчитаны параметры этого потенциала для описания графена.
- д) Разработан подход, позволяющий связать дискретное описание взаимодействия частиц, моделирующих атомы решетки, и непрерывное описание с помощью классической теории стержней и линейной трехмерной теории упругости. Построены модели решетки графена, в которой межатомные связи моделируются линейно-упругими цилиндрическими стержнями. Показано, что такие модели могут использоваться для трехмерного компьютерного моделирования графенового слоя.

**Научная и практическая ценность.** Натурные эксперименты по определению упругих свойств и оценки напряженно-деформируемого состояния наноматериалов со структурой графена и алмаза требуют использования специального дорогостоящего оборудования и материалов, либо в принципе неосуществимы на данном уровне развития технологий. Раз-

работанные модели могут быть использованы для проведения компьютерных экспериментов с целью исследования упругого поведения материалов на наноуровне. Предложенная в диссертации методика анализа эмпирических потенциалов определенного типа позволит усовершенствовать существующие формы описания взаимодействий и разработать новые.

**Обоснованность и достоверность** результатов подтверждается применением строгих математических методов и апробированных физических теорий; сравнением результатов аналитических расчетов с результатами численного и натурального эксперимента; сравнением аналитических результатов, полученных с применением различных подходов.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на конференциях: Всероссийская конференция “Актуальные проблемы прикладной математики и механики”, посвященная памяти академика А. Ф. Сидорова, Абрау-Дюрсо (2004); Всероссийская школа-конференция молодых ученых “Математическое моделирование в естественных науках”, Пермь (2005, 2006); Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике, Нижний Новгород (2006); Неделя науки СПбГПУ. Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция, Санкт-Петербург (2006, 2007); Математическое моделирование в механике деформируемых тел и конструкций. Методы граничных и конечных элементов (ВЕМ&FEM), Санкт-Петербург (2007); Проблемы нелинейной механики деформируемого твердого тела, Пермь (2008); Международный форум по нанотехнологиям, Москва (2008); Международная школа-конференция молодых ученых “Механика 2009”, Агавнадзор, Армения (2009); Международная школа-конференция “Актуальные проблемы механики” (АРМ), Санкт-Петербург (2004, 2005, 2007, 2008, 2009, 2010).

Результаты работы обсуждались на семинарах в следующих организациях: Учреждение Российской академии наук Институт проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург); кафедра теоретической механики СПбГПУ (Санкт-Петербург); Дом ученых СПбНЦ РАН (Санкт-Петербург); Учреждение Российской академии наук Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН (Москва); Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (Москва); Учреждении Российской академии наук Институт хими-

ческой физики им. Н. Н. Семенова РАН (Москва); Технологический университет “Технион” (Хайфа, Израиль); Университет Браун (Провиденс, США).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 научных работ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем работы составляет 128 страниц, в том числе 9 рисунков, 4 таблицы. Список литературы содержит 117 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследований, дана общая характеристика работы, приведен обзор публикаций, связанных с темой диссертации, изложена методика исследования.

**В первой главе** приводятся сведения о графене, алмазе и материалах, имеющих схожую структуру. Приводится обзор данных о механических свойствах графена и алмаза, полученных из экспериментов. Перечислены математические методы моделирования наноструктур, среди которых выделены метод расчета из первых принципов, метод молекулярной динамики, дискретные модели и модели, основанные на использовании механики деформируемого твердого тела.

**Во второй главе** рассматриваются модели сложных решеток, имеющих минимальное число параметров. Показано, что двухпараметрическая модель позволяет точно удовлетворить механическим свойствам графена при плоском деформировании, что невозможно, в частности, при использовании парных силовых моделей. Модель основана 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).

Предлагается форма энергии, приходящейся на объем, занимаемый одним атомом: Предлагается форма энергии, приходящейся на объем, за-

нимаемый одним атомом:

$$W = \frac{a^2}{2V_0} \left( c \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + c_{\gamma} \sum'_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta}^2 \right). \quad (1)$$

Здесь  $a$  — длина связи,  $c$  — жесткость связи,  $c_{\gamma}$  — приведенная жесткость углового взаимодействия,  $V_0$  — объем элементарной ячейки,  $\kappa_{\alpha}$  и  $\kappa_{\beta}$  — деформации соответствующих связей,  $\xi_{\alpha\beta}$  — изменение угла между связями.

Используется то, что энергия деформации может быть также представлена как квадратичная форма тензора деформации и вектора невязки:

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C}_* \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\zeta} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta} + \boldsymbol{\zeta} \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2)$$

При однородной деформации, наложенной на кристалл, вектор невязки должен обеспечить такой сдвиг подрешеток, при котором будет реализован минимум энергии деформирования, что позволяет получить его связь с тензором деформации. Это позволяет выразить тензор жесткости в виде

$${}^4\mathbf{C} = {}^4\mathbf{C}_* - {}^3\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C} \quad (3)$$

Деформации связей и углов могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned} \kappa_{\alpha} &= \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\zeta}, & \kappa_{\alpha\beta} &= \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} (\mathbf{n}_{\alpha} + \mathbf{n}_{\beta}) \cdot \boldsymbol{\zeta}, \\ \xi_{\alpha\beta} &= \frac{(\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta}) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi}, \end{aligned} \quad (4)$$

где орты  $\mathbf{n}_{\alpha}$ ,  $\mathbf{n}_{\beta}$  задают направления от частицы к ее ближайшим соседям,  $\varphi$  — угол между связями. Тензоры жесткости различных рангов представлены в виде:

$$\begin{aligned} {}^4\mathbf{C}^* &= \frac{2}{V_0} \left( H_1 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + H_2 \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} + \right. \\ &\quad \left. + H_3 \sum'_{\alpha, \beta} (\mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\alpha} + \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta}) \right), \end{aligned} \quad (5)$$

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



Из сравнения форм (1)–(2) коэффициенты  $H_1 - H_5$  были определены как функции жесткостей  $c$  и  $c_\gamma$ . На основании компонент тензора жесткости были определены упругие характеристики для решетки графена

$$E = 8\sqrt{3}\frac{cc_\gamma}{c + 18c_\gamma}, \quad \nu = \frac{c - 6c_\gamma}{c + 18c_\gamma}, \quad K = \frac{\sqrt{3}}{6}c. \quad (6)$$

Также были определены компоненты тензора жесткости решетки и модуль объемного сжатия алмаза

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{12a}(c + 12c_\gamma), & C_{12} &= \frac{\sqrt{3}}{12a}(c - 6c_\gamma) \\ C_{44} &= \frac{3\sqrt{3}}{2a}\frac{cc_\gamma}{c + 8c_\gamma}, & K &= \frac{\sqrt{3}c}{12a}. \end{aligned} \quad (7)$$

Проведено сравнение двухпараметрической модели с однопараметрической, в которой связи моделируются как абсолютно жесткие. Показано, что 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.

Силовое поле АМВЕР в случае графенового листа сведено к двухпараметрической модели. В Таблице 1 приведено сравнение столбцов значений, содержащих параметры взаимодействия модели и упругие характеристики ( $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона). Под ошибкой понимается отклонение значений из столбца под номером 2, полученных с использованием силового поля АМВЕР, от значений из столбца под номером 1, полученных с использованием экспериментальных данных. Показано, что использование поля АМВЕР вносит значительную погрешность в определение упругих характеристик.

Показано, что в случае графена двухпараметрическая модель при определенном подборе параметров эквивалентна моментной модели.

**В третьей главе** рассматривается многочастичная модель, имеющая четыре параметра. Разрабатывается подход, позволяющий в рамках линейного деформирования вычислить упругие характеристики некоторых кристаллов, используя их микропараметры. Такие микропараметры могут быть найдены в результате структурного анализа или извлечены из

Параметр	Эксперимент	AMBER	Ошибка
	1	2	3
$a$ , нм	0.142	0.140	1%
$c$ , Н/м	730	652	11%
$c_\gamma$ , Н/м	67	43	36%
$E$ , МПа	350	274	22%
$\nu$	0.17	0.27	59%

Таблица 1 — Сравнение параметров двухпараметрической модели и упругих характеристик, полученных различными способами.

широкого класса эмпирических потенциалов взаимодействия, рассмотренных в работе. В результате определяется применимость потенциалов семейства Терзоффа–Бреннера к описанию механических характеристик графена и алмаза.

Предлагается форма энергии, приходящейся на объем, занимаемый одним атомом:

$$W = \frac{1}{V_0} \left( G_1 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + G_2 \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta}^2 + G_3 \sum_{\alpha, \beta} (\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta}) \xi_{\alpha\beta} + G_4 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} \right) \quad (8)$$

Здесь за  $V_0$  обозначен объем элементарной ячейки,  $\kappa_{\alpha}$  и  $\kappa_{\beta}$  – деформации связей  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$  – изменение угла между связями.

Применяя подход, использованный ранее в Главе 2, можно представить тензоры жесткости различных рангов в виде:

$${}^4\mathbf{C}_* = {}^4\tilde{\mathbf{C}}_* + {}^4\hat{\mathbf{C}}_*, \quad {}^3\mathbf{C} = {}^3\tilde{\mathbf{C}} + {}^3\hat{\mathbf{C}}, \quad {}^2\mathbf{C} = {}^2\tilde{\mathbf{C}} + {}^2\hat{\mathbf{C}}. \quad (9)$$

Здесь слагаемые со знаком “ $\sim$ ” совпадают с формулами (5). Слагаемые со знаком “ $\hat{\phantom{x}}$ ” отвечают за вклад смежных углов при связях:

$$\begin{aligned} {}^4\hat{\mathbf{C}}_* &= \frac{2}{V_0} G_4 \left( R \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + T \mathbf{J}_1 + U (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \right), \\ {}^3\hat{\mathbf{C}} &= \frac{1}{V_0} G_4 W \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \quad {}^2\hat{\mathbf{C}} = \frac{2}{V_0} G_4 V \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь коэффициенты  $R, T, U, V, W$  определяются геометрией решетки, а  $H_1, H_2, H_3$  являются функциями коэффициентов  $G_1, G_2$  и  $G_3$ . Далее в результате вычислений определяются упругие характеристики решетки

графена:

$$E = \frac{36G_1(2G_1G_2 - G_1G_4 - G_3^2)}{V_0(G_1^2 + 18G_1G_2 - 9G_1G_4 - 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3)} \quad (11)$$

$$\nu = \frac{G_1^2 - 6G_1G_2 + 3G_1G_4 + 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3}{G_1^2 + 18G_1G_2 - 9G_1G_4 - 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3}, \quad K = \frac{3G_1}{2V_0},$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $K$  — модуль объемного сжатия. Показано, что упругие характеристики для решетки алмаза можно вычислить по формулам:

$$C_{11} = \frac{8}{9} \frac{G_1 + 12G_2 - 12G_4}{V_0}, \quad C_{12} = \frac{8}{9} \frac{G_1 - 6G_2 + 6G_4}{V_0} \quad (12)$$

$$C_{44} = \frac{16(G_1G_2 - G_3^2)}{V_0(G_1 + 8G_2 - 4G_3\sqrt{2})}, \quad K = \frac{8G_1}{9V_0}.$$

Коэффициенты  $G_1, G_2, G_3, G_4$  определяются на основании связи энергии, приходящейся на атом, и потенциала взаимодействия  $\Pi_\alpha$ :

$$W = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \Pi_{\alpha} \quad (13)$$

Проводится разложение потенциала по малым деформациям

$$r_{\alpha} - r_{\beta} = a(\kappa_{\alpha} - \kappa_{\beta}), \quad \Theta_{\alpha\beta} = \Theta_0 + \xi_{\alpha\beta} \quad (14)$$

где  $r_{\alpha}, r_{\beta}$  — это радиус-векторы ближайших соседей данного атома,  $a$  это начальная длина связи, а  $\kappa_{\alpha}$  и  $\kappa_{\beta}$  — деформации соответствующих связей,  $\xi_{\alpha\beta}$  — изменения углов между связями. Показано, что, в результате разложения, энергия, приходящаяся на каждый атом системы, имеет вид:

$$W_i = \frac{1}{V_0} \left( u_0 + u_1 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} + u_2 \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta} + \right. \\ \left. + G_1 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + G_2 \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta}^2 + \right. \\ \left. + G_3 \sum_{\alpha, \beta} (\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta}) \xi_{\alpha\beta} + G_4 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} \right), \alpha \neq \beta \neq \gamma. \quad (15)$$

Коэффициенты разложения вычисляются на основании параметров потенциалов Терзоффа, Бреннера (1-го поколения) и Бреннера (2-го поколения). Результаты приведены в таблицах 2 и 3). Вычисленные на основе

коэффициентов разложения упругие характеристики приведены в таблицах 4 и 5. Здесь и далее ПТ — потенциал Терзоффа, ПБ-1 — потенциал Бреннера 1-го поколения, ПБ-2 — потенциал Бреннера 1-го поколения.

Потенциал	$G_1$	$G_2$	$G_3$	$G_4$
ПТ	40.568	9.2607	3.2795	-3.7687
ПБ-1	45.634	1.5905	3.1089	-0.13979
ПБ-2	43.945	1.5601	3.6373	-0.13773

Таблица 2 — Коэффициенты разложения энергии (графен).

Потенциал	$G_1$	$G_2$	$G_3$	$G_4$
ПТ	33.887	3.3137	3.7386	-2.7442
ПБ-1	38.323	1.0123	3.1112	-0.16670
ПБ-2	35.187	4.1248	4.4724	-0.39410

Таблица 3 — Коэффициенты разложения энергии (алмаз).

К, Н/м	Е, Н/м	$\nu$	Способ	Источник
176	407	-0.158	ПТ, 1988	Данная работа
201	236	0.412	ПБ-1, 1990	Данная работа
201	236	0.412	ПБ-1, 1990	M. Arroyo et al., 2004
194	227	0.416	ПБ-2, 2002	C.D. Reddy et al., 2006
201	243	0.397	ПБ-2, 2002	Данная работа
201	243	0.397	ПБ-2, 2002	M. Arroyo et al., 2004
240	360	0.249	Эксперимент	J.C. Bowman et al., 1958
211	350	0.170	Эксперимент	O.L. Blakslee et al., 1970
212	371	0.125	Эксперимент	A. Bosak et al., 2007

Таблица 4 — Сравнение значений упругих констант графена.

**В четвертой главе** используется подход, который состоит в учете моментного вклада в межатомное взаимодействие. Рассматривается приложение этого подхода к построению двумерной кристаллической решетки графена (монослоя графита), в которой атомы (частицы) моделируются как твердые тела. В качестве примера такого тела рассматривается система из трех жестко связанных между собой материальных точек, взаимодействующих с материальными точками других частиц посредством

№	K	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Источник
1	426	1337	-31	566	Данная работа, ПТ
2	485	664	395	230	Данная работа, ПБ-1
3	442	1123	101	670	Данная работа, ПБ-2
4	442	1079	124	578	McSkimin (1972)
5	442	1076	125	577	Grimsditch and Ramdas (1975)
6	442	1076	125	576	Шутилов (1980)
7	443	1080	125	577	Gilman (2002)

Таблица 5 — Сравнение значений упругих констант алмаза, ГПа.  
Значения из строк 1–3 получены с использованием потенциалов взаимодействия, значения из строк 4–7 получены из экспериментов.

парных потенциалов Леннарда–Джонса (Рис. 1). Полученное в результате взаимодействие является нецентральной и состоит из двух компонент — силовой, описываемой вектором силы, и моментной, описываемой вектором момента.

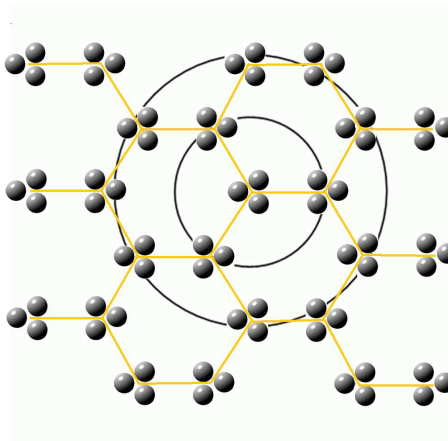


Рисунок 1 — Частицы специального вида. Первая и вторая координационные сферы

Показано, что две частицы специального вида взаимодействуют друг с другом посредством сил и моментов

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^0 + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\kappa}, \quad \mathbf{M} = \mathbf{M}^0 + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (16)$$

где  $\mathbf{F}^0, \mathbf{M}^0$  — начальные напряжения, которые обращаются в ноль в положении равновесия. Векторы деформации имеют вид

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{r}_0 \times (\boldsymbol{\varphi}_1 + \boldsymbol{\varphi}_2), \quad \boldsymbol{\kappa} = \boldsymbol{\varphi}_2 - \boldsymbol{\varphi}_1, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (17)$$

Здесь  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — радиус-векторы частиц,  $\boldsymbol{\varphi}_1$  и  $\boldsymbol{\varphi}_2$  — векторы поворотов. В равновесном положении  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_0$ ,  $\boldsymbol{\varphi}_1 = 0$ ,  $\boldsymbol{\varphi}_2 = 0$ . Компоненты тензоров жесткости определяются как функции от размеров частиц. Исходя из условия положительной определенности энергии взаимодействия, определяется верхняя граница размера частицы (условие устойчивости на микроуровне). С другой стороны используется то, что энергия взаимодействия может быть представлена в виде

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \cdot \mathbf{A} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \cdot \mathbf{B} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa}^T \cdot \cdot \mathbf{G} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa}; \quad (18)$$

где  $W$  — энергия на единицу объема;  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{G}$  — тензоры жесткости материала;  $\boldsymbol{\varepsilon}$  и  $\boldsymbol{\kappa}$  — тензоры деформации

$$\boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \mathbf{u} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi}, \quad \boldsymbol{\kappa} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \boldsymbol{\varphi}; \quad (19)$$

где  $\mathbf{u}$  и  $\boldsymbol{\varphi}$  — перемещение и поворот элемента среды,  $\mathbf{E}$  — единичный тензор. Определены компоненты тензоров жесткости  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{G}$  и показана их связь с компонентами тензоров жесткостей межатомных связей. Показано, что условие положительной определенности формы (18) (условие устойчивости на макроуровне) дает то же ограничение на размер частицы, что и условие на микроуровне. Рассмотрение соседей, лежащих на второй координационной сфере, показало, что условие устойчивости на макроуровне может быть дополнено оценкой минимального размера специальной частицы  $l$  (радиус окружности, описанной вокруг частицы, с центром в ее центре масс), и в результате сводится к виду  $0.074 r_0 < l < 0.226 r_0$ , где  $r_0$  — равновесное расстояние между частицами для потенциала Леннарда-Джонса.

Показано, что модель со специальными частицами способна удовлетворить некоторым экспериментальным данным, но дает заниженное значение поперечной жесткости связи по отношению к продольной, что, в конечном счете, приводит к неправильной оценке коэффициента Пуассона. Для решения этой проблемы для моделирования графена предложена

форма обобщенного потенциала, не связанного с формой взаимодействующих частиц:

$$U(r, \gamma, \kappa) = D_1 \left[ \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^6 \right] + D_2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} \sin(3\gamma) \sin\left( \frac{3\kappa}{2} \right). \quad (20)$$

Здесь

$$\gamma = \theta - \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2), \quad \kappa = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (21)$$

где углы  $\varphi_i$  отвечают за поворот  $i$ -й частицы вокруг собственного центра масс,  $\theta$  — определяет направление прямой, соединяющей частицы. Параметры потенциала определены так, чтобы удовлетворить экспериментальным данным:

$$\rho = 0.184 \text{ нм}; \quad D_1 = 0.266 \text{ эВ}, \quad D_2 = -0.210 \text{ эВ}. \quad (22)$$

**В пятой главе** предлагается подход, позволяющий связать дискретное описание взаимодействия частиц (атомов) посредством сил и моментов, и континуальное описание межатомных связей с помощью классической теории стержней. Таким образом, устанавливается связь между теорией стержней и моментной теорией, а через последнюю — связь с экспериментальными данными. В результате, на основании известных из моментной теории значений продольной и поперечной жесткости связи были определены параметры стержней  $E, \nu$  и  $d$ , соответствующие модулю Юнга, коэффициенту Пуассона и диаметру стержня соответственно. Параметры были определены с использованием трех моделей: МБЭ — модель Бернулли–Эйлера, МТ — модель Тимошенко, МСБД — модель стержня большого диаметра. Из таблицы видно, что разница между упру-

Модель	$C_A$	$C_D$	$E$ , ГПа	$\nu$	$d$ , нм
МБЭ	$\frac{E\pi d^2}{4l}$	$\frac{3}{16} \frac{E\pi d^4}{l^3}$	8.928	—	0.122
МТ	$\frac{E\pi d^2}{4l}$	$\frac{3}{16} \frac{E\pi^3 d^4}{\pi^2 l^3 + 18d^2(1+\nu)l}$	8.928	-1	0.122
МСБД	$\frac{E\pi d^2}{4l} \frac{1-\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}$	$\frac{E\pi d^2}{8l(1+\nu)}$	8.928	-0.111	0.120

Таблица 6 — Значения параметров моделей.

гими характеристиками стержней, полученных из этих трех моделей, составляет не более 3%.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы.

- а) В работе развит подход, позволивший в рамках линейного упругого деформирования однозначно связать упругие характеристики графена и алмаза с параметрами их микроструктуры.
- б) Построена модель кристаллической двухатомной решетки, содержащая два упругих параметра, на основе использования взаимодействия, энергия которого зависит от положения двух ближайших соседей данного атома (трехчастичное взаимодействие). Найдена связь между упругими модулями графена и параметрами модели. Показано, что двухпараметрическая модель позволяет удовлетворить всем упругим характеристикам, необходимым для описания плоского деформирования графенового слоя. Показана эквивалентность двухпараметрической модели и модели, построенной с учетом моментного взаимодействия. С использованием эмпирического потенциала взаимодействия (силового поля AMBER) определены параметры двухпараметрической модели, на основе которых вычислены упругие характеристики графенового слоя.
- в) Предложена четырехпараметрическая модель двухатомных кристаллических решеток, учитывающая вклад изменения смежных углов при межатомных связях. Определена связь между упругими модулями кристаллических решеток графена и алмаза и параметрами модели. Показано, что двухпараметрическая модель является частным случаем четырехпараметрической. Рассмотрено многочастичное описание решеток графена и алмаза с использованием эмпирических потенциалов взаимодействия типа Терзоффа–Бреннера. Предложена методика, позволяющая свести такое описание к четырехпараметрической модели. На основе параметров потенциалов вычислены параметры модели и определены упругие свойства графена и алмаза.
- г) Предложена модель решетки графена, в которой атомы моделируются частицами специального вида. За основу взят подход,



учитывающий моментное взаимодействие в дополнение к силовому. Определена связь между параметрами модели и упругими характеристиками материала

- д) Исследована область устойчивости моментной модели в зависимости от относительного размера частиц и числа атомов, чей вклад учитывается во взаимодействии. Показано, что парное моментное взаимодействие способно обеспечить устойчивость гексагональной решетки, однако оно дает сильно заниженное отношение поперечной жесткости связей к продольной по сравнению с экспериментальными данными для графена.
- е) Исследование модели с частицами специального вида позволило разработать обобщенный моментный потенциал, описывающий взаимодействие частиц общего вида, позволяющий задать отношение жесткостей, согласующееся с экспериментальными данными.
- ж) Развита методика, позволяющая связать дискретное описание взаимодействия частиц, моделирующих атомы решетки, и континуальное описание с помощью классической теории стержней. Построены модели решетки графена, в которой межатомные связи моделируются линейно-упругими цилиндрическими стержнями. Модели основаны на использовании теорий Бернулли-Эйлера и Тимошенко. Построена модель межатомной связи, представляющая связь как толстый стержень, и определены ее параметры с использованием линейной теории упругости. Проведено сравнение трехмерной и стержневых моделей. Сравнение показало близость параметров стержней, полученных с использованием всех трех моделей.

#### **Основные положения работы отражены в публикациях:**

- 1) Беринский И. Е., Иванова Е. А., Построение обобщенного парного моментного потенциала для описания взаимодействия атомов решетки графита. XXXV Неделя науки СПбГПУ: Материалы всероссийской межвузовской научно-технической конференции. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2006. С. 103-104

- 2) Berinskiy I. E., Krivtsov A. M. Stability analysis of graphite crystal lattice with moment interactions. Proc. of XXXIV Summer School–Conference “Advanced Problems in Mechanics”. St.-Petersburg, Russia. 2007. P. 63–71.
- 3) Berinskiy I. E., Krivtsov A. M., Kударова A. M. Determination of macroscopic characteristics for graphene layer using angle–depending atomic interactions. // Proc. of XXXVI Summer School–Conference “Advanced Problems in Mechanics”. St. Petersburg. 2008. P. 122–132
- 4) Беринский И. Е., Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита. Известия РАН. Механика твердого тела. 2007. № 5. С. 6–16.
- 5) Беринский И. Е. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов. / Беринский И.Е. и др.; под редакцией А.М. Кривцова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. — 144 с.
- 6) Беринский И.Е., Кривцов А.М., Кударова А.М. Двухпараметрическая многочастичная модель для описания упругих характеристик графена // Успехи механики сплошных сред: к 70-летию академика В. А. Левина. Владивосток: Дальнаука, 2009. С. 67–82
- 7) Беринский И.Е., Кривцов А.М. Об использовании многочастичных межатомных потенциалов для расчета упругих характеристик графена и алмаза // Изв. РАН. МТТ. 2010. №6.
- 8) Беринский И. Е. Стержневая модель кристаллической решетки графена // Научно–технические ведомости СПбГПУ. 2010. №3. С. 12–16

