

Федеральное агентство по образованию

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОВЕДЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

УПРУГИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2009

Федеральное агентство по образованию

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОВЕДЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

УПРУГИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2009

УДК 531.3 (075.8)

ТЗЗ

Авторы:

И. Е. Беринский, Н. Г. Двас, А. М. Кривцов, А. М. Кударова, В. А. Кузькин,
А. А. Ле-Захаров, О. С. Лобода, И. И. Нейгебауэр, Е. А. Подольская

Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов : учеб. пособие /И. Е. Беринский [и др.] ; под ред. А. М. Кривцова. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 144 с.

Соответствует направлениям бакалаврской и магистерской подготовки 010900 “Механика” и 150300 “Прикладная механика”.

Посвящено изучению связи между параметрами, описывающими поведение вещества на атомарном уровне, и макроскопическими характеристиками материала. Рассчитываются значения параметров межатомного взаимодействия по данным макроскопических экспериментов по упругому деформированию кристаллов. Рассмотрены тепловые свойства кристаллических тел: получение уравнения состояния и изучение процесса теплопроводности. В пособии показано, что моделирование атомарной структуры кристаллов в рамках классической механики позволяет получить на макроуровне адекватное описание упругих свойств и ряда тепловых свойств.

Предназначено для студентов, изучающих теоретическую механику, механику сплошной среды и физику твердого тела, а также аспирантов, научных работников и инженеров.

Табл. 9. Ил. 26. Библиогр.: 74 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

ISBN 978-5-7422-2342-9

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2009

Оглавление

Введение	7
Часть I. Упругие свойства кристаллов	12
Глава 1. ОЦК кристаллы при силовом взаимодействии	13
1.1. Общие сведения	13
1.2. Исследование устойчивости	15
1.3. Определение параметров	17
1.4. Дополнение: использование соображений размерности	24
Глава 2. ГПУ кристаллы при силовом взаимодействии	25
2.1. Общие сведения	25
2.2. Обозначения	27
2.3. Однопараметрическая модель	29
2.4. Двухпараметрическая модель	31
2.5. Выводы	32
Глава 3. ГЦК кристаллы при многочастичном взаимодействии	35
3.1. Одна координационная сфера	36
3.2. Две координационные сферы	40
3.3. Выводы	43

Глава 4. Кристалл графена	
при многочастичном взаимодействии	44
4.1. Общие сведения	44
4.2. Однопараметрическая модель решетки графена	46
4.3. Тензор жесткости двухатомной решетки при трехчастичном взаимодействии	49
4.4. Двухпараметрическая модель решетки графена	54
4.5. Сравнение двух моделей	57
4.6. Сравнение с эмпирическим потенциалом	58
4.7. Выводы	60
4.8. Дополнение 1. Вычисление деформаций межатомных связей	61
4.9. Дополнение 2. Тензорные тождества	62
Глава 5. Кристалл графена	
при моментном взаимодействии	65
5.1. Общие сведения	65
5.2. Взаимодействие частиц специального вида	66
5.3. Устойчивость системы из двух частиц	68
5.4. Устойчивость графенового слоя, приближение ближайших соседей	71
5.5. Определение макроскопических характеристик материала	73
5.6. Рассмотрение соседей второго порядка	74
5.7. Построение обобщенного парного моментного потенциала	77
5.8. Выводы	80
Глава 6. Кристаллы со структурой алмаза	
при моментном взаимодействии	82
6.1. Кристаллы со структурой алмаза	82
6.2. Нахождение связи микро- и макропараметров	84
6.3. Определение параметров межатомных связей	86

6.4. Выводы	88
Часть II. Тепловые свойства кристаллов	90
Глава 7. Уравнения состояния идеальных кристаллов	91
7.1. Общие сведения	91
7.2. Основные гипотезы и обозначения	95
7.3. Вывод тензора напряжений с учетом теплового движения	97
7.4. Разложение в ряды	99
7.5. Определение функции Грюнайзена	101
7.6. Важные частные случаи	103
7.7. Сравнение с классическими моделями	104
7.8. Зависимость коэффициента Грюнайзена от деформированного состояния	106
7.9. Выводы	109
7.10. Дополнение	110
Глава 8. Теплопроводность в кристаллах	113
8.1. Общие сведения	113
8.2. Макроскопическое описание	114
8.3. Компьютерный эксперимент	115
8.4. Результаты моделирования	116
8.5. Выводы	119
Заключение	121
Приложения	123
Приложение А. Тензорные величины	124
А.1. Обозначения векторных и тензорных величин	124
А.2. Изотропные тензоры	126

Приложение Б. Тензор жесткости	129
Б.1. Общие формулы	129
Б.2. Ортоотропный материал с кубической симметрией	131
Б.3. Модули упругости ортоотропного материала	132
Б.4. Изотропный тензор жесткости	135
Б.5. Модули упругости изотропного материала	136
 Библиографический список	 137

Введение

Данное пособие является логическим продолжением темы пособия “Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов” [29], в котором рассматриваются модели описания упругих свойств кристаллических твердых тел на основе их атомистического представления. В данном случае эти модели применяются к описанию ряда конкретных кристаллов, для которых на основе экспериментальных значений макроскопических упругих характеристик определяются параметры межатомного взаимодействия, а также рассматриваются простейшие модели для описания тепловых свойств кристаллов.

Интерес к кристаллическим телам вызван несколькими причинами. С одной стороны, идеальный кристалл — удобная математическая модель для определения связи между параметрами межатомного взаимодействия и макроскопическими характеристиками твердых тел. Это дает возможность перекинуть мостик между микро- и макромиром, в котором так нуждается современная наука. С другой стороны, в связи с развитием нанотехнологий возникла необходимость определять механические свойства объектов, размеры которых сопоставимы с межатомными расстояниями, а следовательно, потребовалось явно учитывать особенности их атомарной структуры. Многие наноструктуры или являются идеальными кристаллами, или содержат значительные монокристаллические участки, поэтому развитие математического аппарата и механических моделей для описания деформирования кристаллических твердых тел необходимо для правильного описания и эксплуатации объектов нанометрового масштабного уровня. Кроме того, возможность связывать микро- и макропараметры необходима для постановки задач компьютер-

ного моделирования процессов деформирования и разрушения методом частиц [28], так как в основе этого метода лежит представление твердого тела с помощью различных упаковок частиц, из которых монокристаллические являются наиболее распространенными. Ну и наконец, кристаллы интересны сами по себе как объект, широко используемый в самых разнообразных областях человеческой деятельности.

Необходимые сведения о кристаллических телах представлены в пособии [29], здесь мы кратко остановимся на основных понятиях, а также отметим особенности рассматриваемых кристаллических тел. Исследование коснется исключительно одноэлементных кристаллов, т. е. кристаллов, состоящих из атомов одного химического элемента. Хотя все атомы внутри рассматриваемых кристаллов одинаковы, но их положение по отношению к ближайшим соседям по кристаллической решетке может различаться. На основании этого выделяют простые и сложные кристаллические решетки. Простой называют решетку, совпадающую при параллельном переносе на вектор, соединяющий любые два ее узла. Сложная решетка состоит из нескольких вставленных друг в друга простых решеток. Мы ограничимся рассмотрением только простых решеток и сложных двухатомных решеток (т. е. состоящих из двух подрешеток). Отметим, что несмотря на то, что решетки называются двухатомными, входящие в них атомы различаются исключительно геометрией окружения, сами атомы внутри кристалла идентичны и соответствуют одному химическому элементу. Математическое описание деформирования двухатомных решеток требует дополнительно к обычной макроскопической деформации учета деформации, связанной со сдвигом решеток друг относительно друга.

Взаимодействие между атомами описывается в рамках классической механики, используются три основные модели: парное силовое, парное моментное и многочастичное взаимодействия. Первая модель — наиболее простая, в ней атомы взаимодействуют посредством парных центральных сил, т. е. сил, направленных вдоль прямой, соединяющей центры атомов. Эта модель лучше подходит для описания плотноупакованных

структур (в частности, для ряда металлов) и сталкивается с серьезными проблемами при описании кристаллов с низкой плотностью упаковки (таких, как графен или алмаз). Для решения этих проблем используются две другие модели. Моментная модель основывается на положении, что взаимодействие между атомами остается парным, но осуществляется посредством сил и моментов. В этом случае силы взаимодействия перестают быть центральными, у них, наряду с продольной составляющей, появляется поперечная, которая, в частности, позволяет стабилизировать структуры с низкой плотностью упаковки. При использовании ряда упрощающих предположений, моментной модели межатомного взаимодействия можно поставить в соответствие безмоментную модель упругого тела на макроуровне. Третья модель (многочастичная), учитывает коллективное (непарное) взаимодействие атомов. В пособии рассматривается вариант, при котором взаимодействие определяется относительным положением трех частиц — трехчастичное взаимодействие. Это эквивалентно тому, что взаимодействие определяется расстоянием между парами частиц и углами между связями. Для многочастичного взаимодействия, так же как и для парного моментного, межатомные силы нецентральны, что позволяет использовать его для описания неплотно упакованных кристаллов. Вообще, для многих частных случаев парное моментное и многочастичное взаимодействия оказываются эквивалентными.

Пособие состоит из двух частей и приложений. Первая часть посвящена упругим свойствам идеальных кристаллов; вторая — тепловым свойствам как идеальных кристаллов, так и кристаллов, содержащих дефекты; в приложениях даны краткие сведения о тензорных величинах и тензоре жесткости твердого тела.

В первой части рассматриваются парное силовое описание для ОЦК (объемо-центрированных) и ГПУ (гексагональных плотноупакованных) кристаллов, многочастичное описание ГЦК (гранецентрированных) кристаллов и кристаллов графена, моментное описание кристаллов со структурой графена и алмаза. Из перечисленных кристаллических решеток

ОЦК и ГЦК — простые, остальные — сложные двухатомные. В качестве кристаллов с ОЦК, ГЦК и ГПУ решетками рассмотрены различные металлы, в качестве кристаллов с решеткой алмаза — алмаз, кремний и германий. Графен (монослой графита), как и алмаз, состоит из атомов углерода, но он единственный может рассматриваться как двумерный кристалл, представляющий собой как кристалл, так и наноструктуру. Для всех перечисленных кристаллов в пособии определяются параметры атомистической модели на основе известных экспериментальных значений упругих характеристик, а затем данная модель верифицируется по ее совпадению с другими известными свойствами кристаллов. Главный акцент делается на построение моделей, имеющих минимальное число параметров и обладающих, вследствие этого, большей предсказательной силой. Важным критерием отбора модели является ее удовлетворение условиям устойчивости. Однако отметим, что возможность проявления неустойчивости может быть как недостатком модели, так и ее достоинством, поскольку именно неустойчивость структуры — это механизм, приводящий к возникновению структурных переходов, реально проявляющихся для многих твердых тел. Эти вопросы также рассматриваются в пособии.

Во второй части исследуются тепловые свойства кристаллов с простой решеткой при парном силовом взаимодействии. Рассматривается получение уравнений состояния для идеальных кристаллов; изучается распространение тепла в идеальных кристаллах и кристаллах с дефектами. Все перечисленные выше модели аналитические, численное моделирование методом молекулярной динамики используется только в последней главе при изучении процесса теплопроводности.

Данное пособие — результат работы коллектива авторов, являющихся сотрудниками кафедры “Теоретическая механика” Санкт-Петербургского политехнического университета и лаборатории “Дискретные модели механики” Института проблем машиноведения Российской академии наук. Личное участие авторов: И. Е. Беринский (главы 4–5), Н. Г. Двас (глава 1), А. М. Кривцов (введение, главы 1–8, приложения, заключе-

ние), А. М. Кударова (глава 4), В. А. Кузькин (глава 7), А. А. Ле-Захаров (глава 8), О. С. Лобода (глава 6), И. И. Нейгебауэр (глава 3), Е. А. Подольская (глава 2).

Основополагающими по динамике кристаллической решетки считаются работы М. Борна и др. [4]. В них, в частности, получены линейные соотношения упругости для идеального кристалла на основе развитого Борном метода длинных волн. Впоследствии механика кристаллических решеток исследовалась многими авторами [21, 22, 28, 31, 34] и др.

В пособии используется язык прямого тензорного исчисления [12, 15, 23, 33]. В сжатой форме, но достаточно полно, основы прямого тензорного исчисления изложены в книгах А. И. Лурье [36, 37] и П. А. Жилина [15, 16]. Методика использования прямого тензорного исчисления при решении задач механики деформируемого твердого тела отражена в монографии В. А. Пальмова [40]. Краткая информация об обозначениях и использовании тензорных величин дана в приложении А.

Описание механики деформируемого твердого тела опирается на работы П. А. Жилина, А. И. Лурье, В. А. Пальмова [16, 37, 40]; описание деформирования твердых тел с микроструктурой — на монографию [28] и учебное пособие [29]. Краткая информация о тензоре жесткости деформируемого твердого тела дана в приложении Б.

За неизменную научную поддержку и ценные советы авторы благодарны Е. А. Ивановой, Д. А. Индейцеву, Н. Ф. Морозову и В. А. Пальмову. Ряд исследований, отраженных в пособии, проводился при поддержке РФФИ (грант 08-01-00865а) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 14.

Часть I

Упругие свойства кристаллов

Глава 1

ОЦК кристаллы при силовом взаимодействии

1.1. Общие сведения

Объемоцентрированной кубической кристаллической решеткой (ОЦК) называется решетка, в которой атомы расположены в вершинах кубов и в их центрах, как показано на рис. 1.1. Этой решеткой обладает желе-

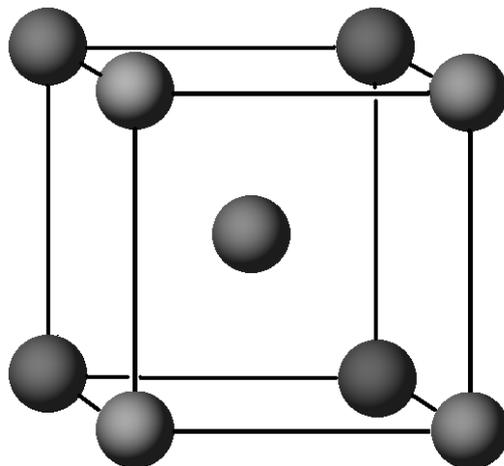


Рис.1.1. Элемент ОЦК решетки

зо (при не слишком высокой температуре), а также молибден, ниобий, тантал и ряд других металлов. ОЦК решетка является простой, т. е. все ее атомы находятся в одинаковых условиях. Плотность упаковки ОЦК

решетки на 8 % ниже, чем в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке, соответствующей одной из плотнейших упаковок шаров в пространстве.

Для моделирования решетки будет рассматриваться система взаимодействующих частиц, находящаяся в положении равновесия. Взаимодействие каждой пары частиц определяется некоторым потенциалом $\Pi = \Pi(r)$, где r — расстояние между частицами. Тензор жесткости кристаллической решетки определяется формулой [28]:

$${}^4\mathbf{C} = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \left(\frac{\Pi''(a_{\alpha})}{a_{\alpha}^2} - \frac{\Pi'(a_{\alpha})}{a_{\alpha}^3} \right) \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha},$$

где V_0 — объем элементарной ячейки; \mathbf{a}_{α} — вектор, направленный из некоторого атома в атом α ; индекс α пробегает все атомы с которыми взаимодействует данный. В случае ОЦК решетки

$$V_0 = l^3/2, \quad (1.1)$$

где l — длина ребра куба, изображенного на рис. 1.1. Простейший критерий устойчивости материала [63] — критерий положительной определенности тензора жесткости (напомним, что положительно определенным называется такой тензор ${}^4\mathbf{C}$, что для любого тензора второго ранга $\boldsymbol{\varepsilon}$, отличного от нулевого, выполняется неравенство $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} > 0$). Матрица компонент тензора жесткости имеет вид

$$\mathbf{C} \sim \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{12} \end{bmatrix}, \quad (1.2)$$

$$C_{11} \stackrel{\text{def}}{=} C_{1111} = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \left(\frac{\Pi''(a_{\alpha})}{a_{\alpha}^2} - \frac{\Pi'(a_{\alpha})}{a_{\alpha}^3} \right) (\mathbf{a}_{\alpha} \cdot \mathbf{e}_1)^4, \quad (1.3)$$

$$C_{12} \stackrel{\text{def}}{=} C_{1122} = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \left(\frac{\Pi''(a_{\alpha})}{a_{\alpha}^2} - \frac{\Pi'(a_{\alpha})}{a_{\alpha}^3} \right) (\mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \cdot \cdot \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2)^2. \quad (1.4)$$

Для исследования данной матрицы на положительную определенность воспользуемся критерием Сильвестра, который приводит к условию

$${}^4\mathbf{C} > 0 \iff C_{11} > C_{12} > 0. \quad (1.5)$$

1.2. Исследование устойчивости

Единственное, от чего зависит выполнение условия устойчивости (1.5), — вид потенциала Π . Если взять простейший потенциал межчастичного взаимодействия — потенциал Леннарда–Джонса, задаваемый формулой

$$\Pi_{LJ}(r) = D \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right], \quad (1.6)$$

то условие (1.5) выполняться не будет, независимо от выбора параметров D и a (так как потенциал Леннарда–Джонса не имеет безразмерных параметров). В качестве альтернативы выберем потенциал Морзе, задаваемый формулой

$$\Pi(r) = D \left[e^{-2\aleph(\frac{r}{a}-1)} - 2e^{-\aleph(\frac{r}{a}-1)} \right]. \quad (1.7)$$

Этот потенциал отличается от потенциала Леннарда–Джонса более быстрым убыванием на бесконечности (экспоненциальное вместо степенного), отсутствием особенности в нуле, но что самое важное в рассматриваемом случае — наличием безразмерного параметра \aleph , регулирующего ширину потенциальной ямы. Зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между двумя частицами для разных значений \aleph приведены на рис. 1.2. Данный рисунок поясняет смысл всех трех параметров потенциала (1.7): параметр \aleph , как уже было сказано, определяет ширину потенциальной ямы; D — ее глубина; a — расстояние между парой частиц, при нахождении на котором сила их взаимодействия обращается в ноль.

После выбора потенциала коэффициенты C_{11} и C_{12} могут быть вычислены по формулам (1.3)–(1.4). Аналитически выполнить суммирование не удастся, можно либо ограничиться легко получаемыми суммами для

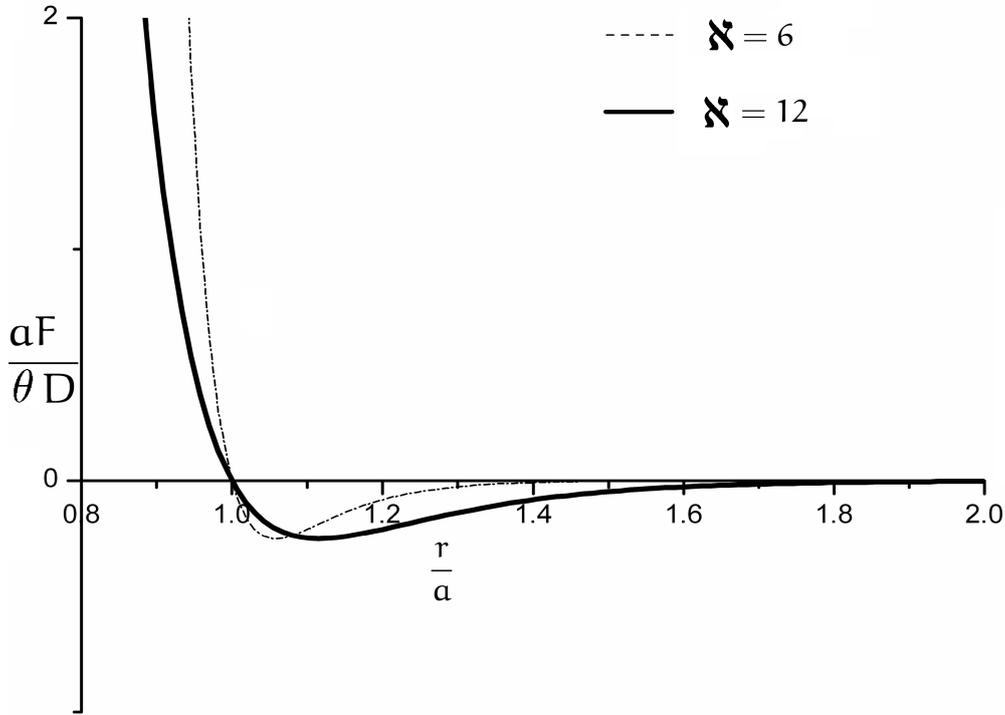


Рис.1.2. Зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния

первых двух или трех координационных сфер, либо пользоваться результатами компьютерного расчета, что и будет сделано в дальнейшем. После суммирования коэффициенты C_{11} и C_{12} принимают вид

$$C_{11} = \frac{D}{a^3} \kappa_1(\aleph), \quad C_{12} = \frac{D}{a^3} \kappa_2(\aleph), \quad (1.8)$$

где κ_1 и κ_2 — безразмерные функции, зависящие только от \aleph . Этот результат можно получить как при помощи непосредственного расчета, так и из соображений размерности (см. приложение).

Полагая $D > 0$, из неравенств (1.5) получаем условия устойчивости в виде $\kappa_1(\aleph) > \kappa_2(\aleph) > 0$, то есть в конечном счете устойчивость ОЦК решетки определяется параметром \aleph . Критерий устойчивости в терминах параметра \aleph , полученный численно, имеет вид

$$\aleph < \aleph_* \cong 4.5176. \quad (1.9)$$

Критическое значение безразмерного параметра потенциала оказывается достаточно большим: так, чтобы сделать плоскую квадратную решет-

ку устойчивой, требуется выбрать параметр \aleph не превосходящим 2.14. Данное свойство ОЦК решетки объясняется тем, что отношение радиуса второй координационной сферы к радиусу первой в ней невелико: 1.15, в то время как для квадратной решетки такое отношение составляет 1.41. Таким образом, для моделирования поведения ОЦК металлов, в частности, железа, нельзя выбрать параметр \aleph большим критического \aleph_* . Это означает, что если мы определили параметры потенциала для моделирования данного ОЦК металла исходя из некоторых экспериментальных данных и получили при этом значение \aleph большим критического, то все наши дальнейшие действия (например, численные эксперименты) лишены всяческого смысла. Далее мы покажем, что такого не случается, и тем самым будет обоснована принципиальная возможность применения потенциала Морзе для описания ОЦК металлов. Для этого требуется найти процедуру отыскания значения \aleph , которое следует использовать для моделирования того или иного металла.

1.3. Определение параметров

Задача определения параметров потенциала состоит из двух подзадач: выбора характеристик материала, по которым будут определяться параметры, и собственно вычисления параметров потенциала. Вычисление параметров математически сводится к решению системы трех нелинейных уравнений относительно трех неизвестных. Эта система может оказаться весьма сложной. Чтобы ее упростить, требуется удачно выбрать параметры. В дальнейшем будет показано, что в качестве таких параметров удобно выбрать коэффициент Грюнайзена Γ , период решетки l и модуль объемного сжатия K . Выбор указанных параметров в значительной степени произведен из соображений размерности. Так, коэффициент Грюнайзена безразмерен, следовательно, он может зависеть только от \aleph , что означает, что если таковая зависимость окажется обратимой, то, зная коэффициент Грюнайзена, мы сможем определить \aleph . Далее, параметр a имеет ту же размерность, что и l , значит, может зависеть только от l и \aleph . Следовательно, зная период решетки и определенный из коэффициента

Грюнайзена параметр \aleph , можно отыскать a . Параметр D , аналогично, имеет ту же размерность, что и Kl^3 , а значит, может быть определен по значениям K , l и \aleph . Таким образом, ключевым моментом в определении параметров потенциала является определение \aleph .

Определение параметра \aleph

Для определения \aleph будем пользоваться формулой для вычисления коэффициента Грюнайзена, полученной в работе [30]:

$$\Gamma = -\frac{\sum_{\alpha} \left((d+2) \Phi'(a_{\alpha}^2) a_{\alpha}^2 + 2\Phi''(a_{\alpha}^2) a_{\alpha}^4 \right)}{d \sum_{\alpha} \left(d\Phi(a_{\alpha}^2) + 2\Phi'(a_{\alpha}^2) a_{\alpha}^4 \right)}, \quad (1.10)$$

где

$$\Phi(a_{\alpha}^2) = -\frac{\Pi'(a_{\alpha})}{a_{\alpha}}. \quad (1.11)$$

Здесь важно обратить внимание на то, что производная в формуле (1.10) берется по аргументу функции Φ , т. е. по a_{α}^2 . Не будем подробно останавливаться на том, что такое коэффициент Грюнайзена, отметим лишь, что это макропараметр материала, определяющий коэффициент его теплового расширения и измеренный, по крайней мере, для большинства металлов. Для ОЦК решетки, взаимодействие частиц которой определяется потенциалом Морзе (1.7), коэффициент Грюнайзена в недеформированном состоянии зависит лишь от параметра \aleph . График зависимости Γ от \aleph приведен на рис. 1.3. Дальнейшее рассуждение существенно использует тот факт, что зависимость Γ от \aleph для каждого типа кристаллической решетки (по крайней мере, простой) монотонна, следовательно, обратима. Таким образом, значение коэффициента Грюнайзена материала и его типа кристаллической решетки позволяет определить параметр \aleph , который следует взять для моделирования этого материала. В принципе, можно пользоваться рассчитанной на компьютере и затабулированной зависимостью, изображенной на рис. 1.3. Однако, если возникает необходимость в частом определении коэффициента Γ по параметру \aleph , или наоборот (например, в каком-нибудь итерационном процессе), можно

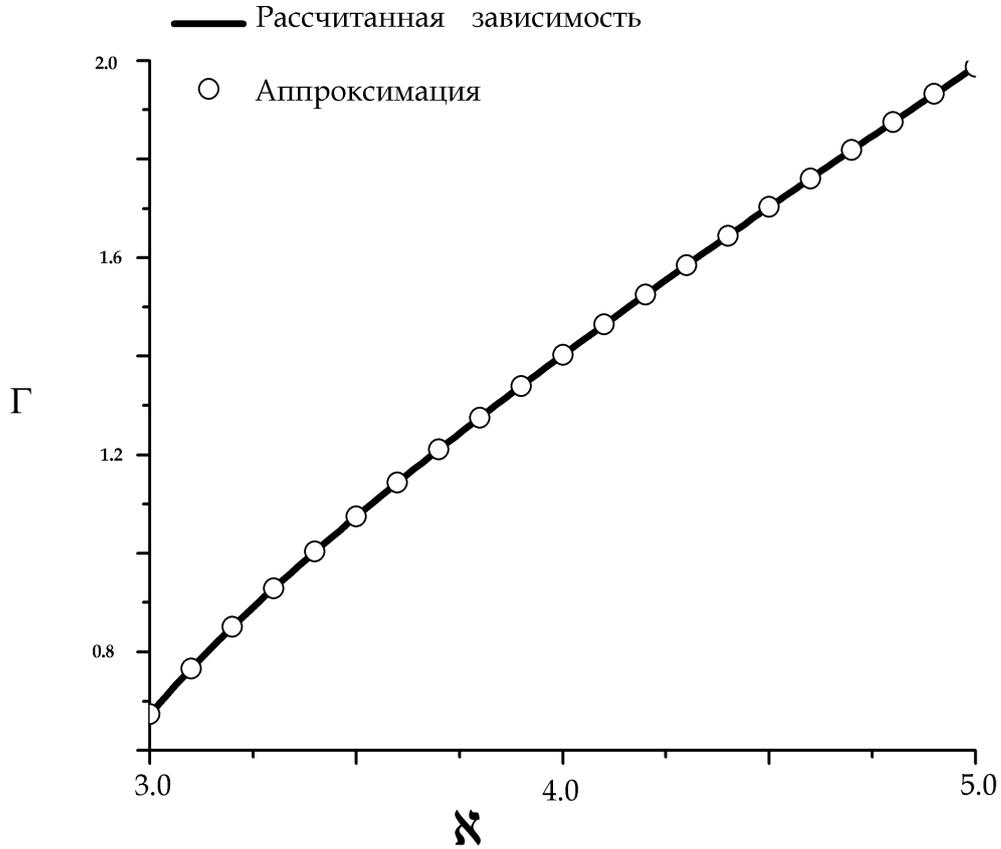


Рис.1.3. Зависимость коэффициента Грюнайзена от N для ОЦК решетки

воспользоваться аппроксимацией этой зависимости, которая изображена на том же рисунке. Это — квадратичная аппроксимация:

$$\Gamma = b_2 N^2 + b_1 N + b_0 \quad (1.12)$$

с параметрами

$$b_2 = -0.06784, \quad b_1 = 1.1835, \quad b_0 = -2.244. \quad (1.13)$$

Решение уравнения (1.12) и выбор соответствующего корня позволяют получить хорошее приближение к зависимости Γ от N :

$$N = \frac{-b_1 - \sqrt{b_1^2 - 4b_2 b_0}}{2b_2}. \quad (1.14)$$

Сравнение показало, что обращение (1.14) аппроксимации (1.13) оказывается более точным, чем введение отдельной квадратичной аппроксимации зависимости $\aleph(\Gamma)$. При применении указанной аппроксимации необходимо следить за тем, чтобы значения Γ и \aleph лежали примерно в тех же пределах, что и на графике, впрочем, при моделировании всех известных ОЦК металлов это требование выполняется. С использованием полученной зависимости $\aleph(\Gamma)$ можно переформулировать критерий (1.9) в терминах коэффициента Грюнайзена:

$$\Gamma < \Gamma_* \cong 1.713. \quad (1.15)$$

Анализ таблицы коэффициентов Грюнайзена для металлов с разными кристаллическими решетками, фрагмент которой приведен в табл. 1.3, позволяет заключить, что все рассмотренные ОЦК металлы удовлетво-

Таблица 1.1

**Коэффициенты Грюнайзена металлов с разными
кристаллическими решетками**

Металл	Значение Γ	Тип решетки
Молибден	1.58	ОЦК
Железо	1.68	ОЦК
Ниобий	1.68	ОЦК
Тантал	1.69	ОЦК
Никель	1.91	ГЦК
Медь	2.04	ГЦК

ряют критерию (1.15). Таким образом, потенциал Морзе принципиально можно применять для моделирования ОЦК металлов.

Определение параметра a (длина связи)

Зная \aleph , параметр a можно определить из условий равновесия [28]:

$$\tau = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \frac{\Pi'(\mathbf{a}_{\alpha})}{a_{\alpha}} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} = 0, \quad (1.16)$$

в результате чего может быть получена зависимость a от \aleph вида

$$a = l\chi(\aleph). \quad (1.17)$$

Функцию χ можно найти как решение уравнения (1.16) с параметром \aleph . Зависимость $\chi(\aleph)$ представлена на рис. 1.4. На практике может быть

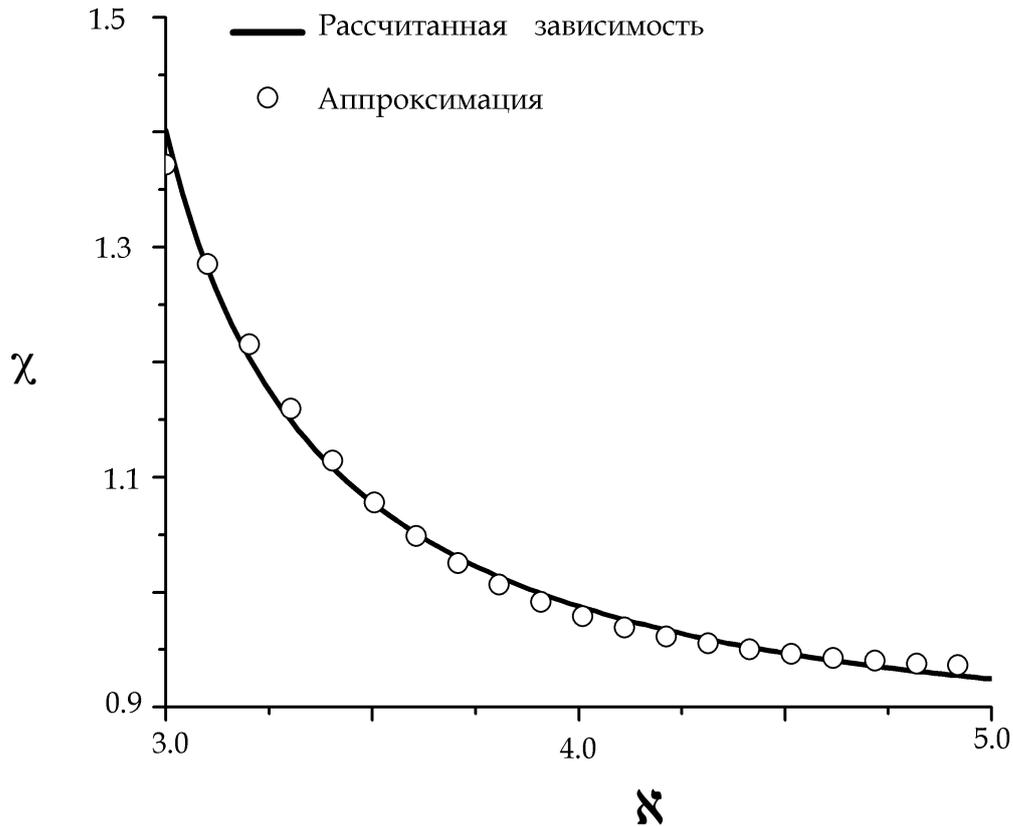


Рис.1.4. Зависимость χ от \aleph для ОЦК решетки

использована следующая аппроксимация:

$$\chi = \chi_0 + X e^{-\frac{\aleph - \aleph_0}{t}}, \quad (1.18)$$

где

$$\chi_0 = 0.9293, \quad X = 0.4691, \quad \aleph_0 = 2.973, \quad t = 0.4632 \quad (1.19)$$

Определение параметра D (энергия связи)

Для отыскания D воспользуемся формулой [28]:

$$K = \frac{1}{9} \mathbf{E} \cdot \cdot^4 \mathbf{C} \cdot \cdot \mathbf{E}, \quad (1.20)$$

где \mathbf{E} — единичный тензор второго ранга; K — модуль объемного сжатия материала. Используя выражение для тензора жесткости (1.3) и выражение для элементарного объема (1.1), получим

$$D = \frac{3a^3 K}{\kappa_1 + 2\kappa_2}. \quad (1.21)$$

Здесь используются значения функций $\kappa_1(\aleph)$ и $\kappa_2(\aleph)$, рассчитанные по параметру \aleph , найденному ранее. Введем безразмерную функцию $\zeta(\aleph)$

$$\zeta(\aleph) = \frac{3}{\kappa_1(\aleph) + 2\kappa_2(\aleph)}. \quad (1.22)$$

С ее использованием равенство (1.21) можно переписать в виде

$$D = \zeta(\aleph)a^3 K. \quad (1.23)$$

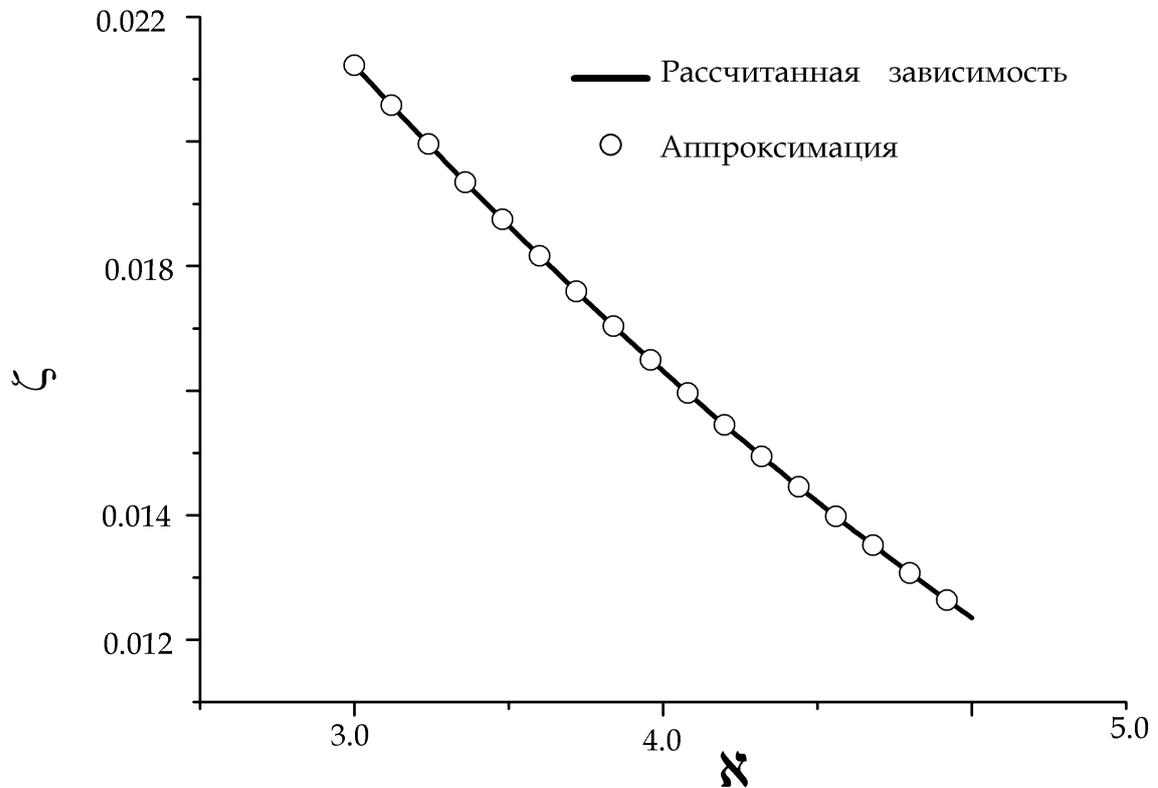
С учетом того, что функции κ_1 и κ_2 были найдены ранее, можно найти функцию ζ . График для нее приведен на рис. 1.5. Как и ранее, здесь возможно использование квадратичной аппроксимации:

$$\begin{aligned} \zeta &= f_2 \aleph^2 + f_1 \aleph + f_0, \\ f_2 &= 4.732 \cdot 10^{-4}, \quad f_1 = -8.219 \cdot 10^{-3}, \quad f_0 = 4.162 \cdot 10^{-2}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Как видно на рис. 1.5, эта аппроксимация достаточно близка к исходной функции при условии, что \aleph лежит в допустимых пределах.

Краткий алгоритм определения параметров моделирования

В случае выбора потенциала Морзе определяемых параметров два — \aleph и D . Для их определения используются три характеристики материала: коэффициент Грюнайзена Γ , модуль объемного сжатия K и длина ребра куба l . Единственное, накладываемое на материал ограничение — нахождение коэффициента Грюнайзена в пределах между 0.67 и $\Gamma_* \approx 1.713$. Первое ограничение требуется для применения аппроксимации (1.12), второе — для устойчивости модельной ОЦК решетки. Собственно алгоритм состоит всего из пяти пунктов:

Рис.1.5. Зависимость ζ от N для ОЦК решетки

- 1) по формуле (1.14) определить N , используя значение Γ ;
- 2) по формуле (1.18) отыскать χ , соответствующее найденному N ;
- 3) по формуле (1.17) определить a , используя значение l ;
- 4) по формуле (1.24) найти соответствующее данному N значение ζ ;
- 5) по формуле (1.23) определить D , используя значения K и найденное ранее значение a .

1.4. Дополнение: использование соображений размерности

Из формул (1.3) следует, что C_{11} и C_{12} зависят только от геометрии решетки и потенциала взаимодействия, определяемого в свою очередь параметрами \aleph , a и D . Так как геометрия решетки выбрана, то остается только зависимость от \aleph , a и D . Но если $C_{11} = C_{11}(\aleph, a, D)$, то и величина $\kappa_1 \stackrel{\text{def}}{=} C_{11}a^3/D$ есть функция \aleph , a и D . Однако указанная величина безразмерная. Если выписать размерности величин, от которых зависит κ_1 , получим

$$[\aleph] = 1, \quad [a] = \text{м}, \quad [D] = \text{кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2.$$

Теперь, предположив, что безразмерная величина κ_1 зависит от $\aleph^{p_1} a^{p_2} D^{p_3}$, получим систему уравнений

$$p_2 + 2p_3 = 0, \quad p_3 = 0.$$

Данная система нетривиального решения не имеет, что и означает, что величина κ_1 зависит только от безразмерного параметра \aleph .

Глава 2

ГПУ кристаллы при силовом взаимодействии

2.1. Общие сведения

Данная глава посвящена анализу двух моделей кристаллов, обладающих гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой. Плотноупакованными называются решетки, в которых при заданном минимальном расстоянии между узлами достигается максимальная концентрация узлов в единице объема. Визуализировать подобную конструкцию можно с помощью твердых шаров, уложенных наиболее плотно в некотором объеме (рис. 2.1). При этом каждый шар, или узел решетки, имеет 12 ближайших соседей, образующих так называемую первую координационную сферу.

Плотная упаковка атомов характерна для металлов. Наряду с ГПУ решеткой многие металлы имеют ГЦК (гранецентрированную кубическую) решетку, также являющуюся плотноупакованной. На различия между этими двумя решетками указывает способ укладки шаров (рис. 2.1). Будем считать, что на рисунке первый слой шаров показан пунктирными линиями, второй — сплошными. ГПУ решетка будет получена, если шары третьего слоя укладывать в точности над шарами первого, шары четвертого — над шарами второго и т. д. Если шары третьего слоя уложить над промежутками между шарами второго слоя, а далее — шары четвертого слоя над шарами первого, пятого над шарами второго и так

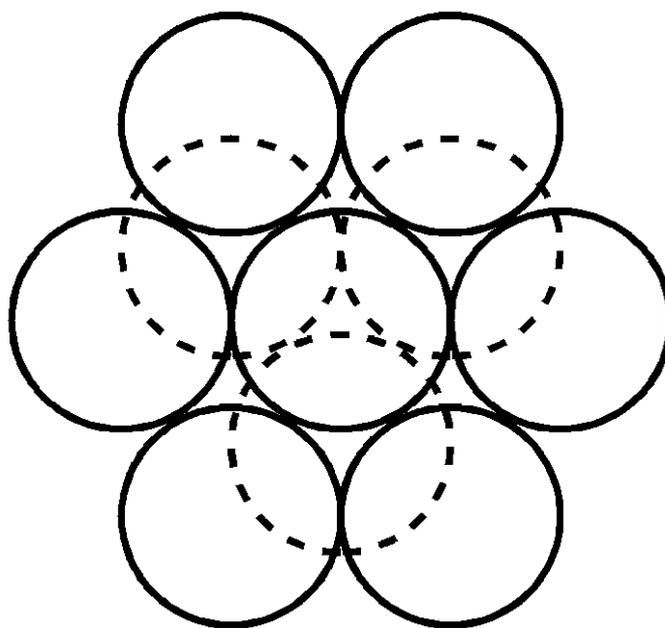


Рис.2.1. Представление плотноупакованной решетки с помощью шаров

далее, то получится ГЦК решетка. Плотности упаковки у обеих решеток одинаковы, однако у этих решеток есть существенные различия. ГЦК решетка простая: все атомы находятся в одинаковом положении по отношению к своему окружению. ГПУ решетка сложная, двухатомная: по отношению к атомам в четных и нечетных слоях окружающие их атомы расположены по-разному. Условно будем говорить, что атомы из четных и нечетных слоев являются атомами разного типа, хотя сами атомы одинаковы, а различается только геометрия их окружения. Любая сложная решетка может быть представлена как несколько вставленных друг в друга простых подрешеток. Для ГПУ решетки таких простых подрешеток две, они могут быть получены как объединение, соответственно, четных или нечетных слоев атомов. Кубической симметрией ГПУ решетка, в отличие от ГЦК, не обладает. В реальных кристаллах расстояния между соседними атомами, принадлежащими одному и тому же или разным слоям, для ГЦК решетки всегда одинаковы (что является следствием кубической симметрии), для ГПУ решетки эти расстояния в большей или меньшей степени различаются, так что реальная ГПУ решетка, строго

говоря, отвечает плотной упаковке эллипсоидов, а не шаров.

Элементарная ячейка ГПУ решетки — это прямая призма, в основании которой лежит ромб с углом 60 градусов. Часто рассматривают утроенную ячейку (рис. 2.2), которая может быть представлена как объ-

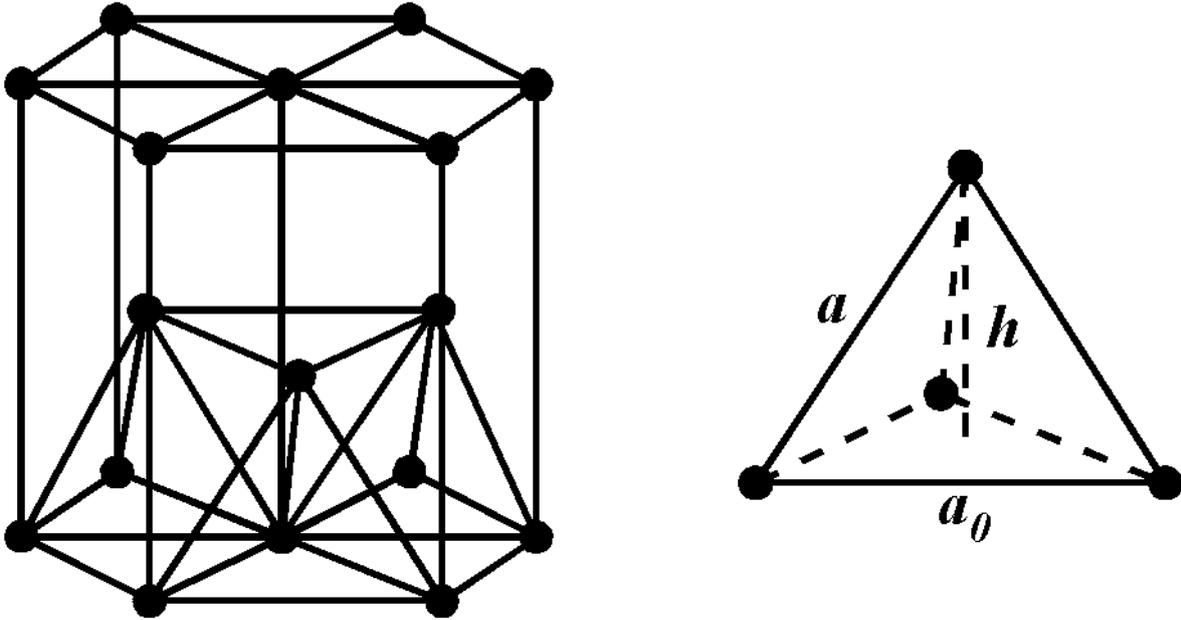


Рис.2.2. Утроенная элементарная ячейка ГПУ решетки и ее характерная часть

единение шести правильных треугольных призм, в центр объема каждой второй из которых помещен дополнительный узел. Каждый узел (атом) имеет ровно 12 ближайших соседей, 6 из которых являются атомами того же типа, что и отсчетный, и лежат в том же слое; остальные шесть атомов принадлежат смежным слоям и относятся к другому типу. Атомы первого типа обозначены на рис. 2.1 сплошной линией, второго типа — пунктирной.

2.2. Обозначения

Введем обозначения: a_0 и c_0 — длина и жесткость связи между соседними атомами, принадлежащими одному слою; a и c — длина и жесткость связи между соседними атомами, принадлежащими различным слоям;

$h = \sqrt{a^2 - a_0^2}/3$ — расстояние между соседними слоями, т. е. высота тетраэдра (см. рис. 2.2) и половина высоты ячейки. Будем использовать безразмерный параметр $\eta = 2h/a_0$, характеризующий относительную высоту ячейки.

Тензор жесткости сложной двухатомной решетки может быть вычислен по формулам [29]

$${}^4\mathbf{C} = {}^4\mathbf{C}_* - {}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}, \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} {}^2\mathbf{C} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} c_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, & {}^3\mathbf{C} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} a_{\alpha} c_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \\ {}^4\mathbf{C}_* &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} a_{\alpha}^2 c_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где \mathbf{n}_{α} — орты направления связей; a_{α} и c_{α} — длины и жесткости связей; $\nu_{\alpha} = 0$ если взаимодействуют атомы одного типа; $\nu_{\alpha} = 1$ — для атомов разного типа; V_0 — объем элементарной ячейки. Суммирование ведется по всем атомам, с которыми взаимодействует отсчетный атом. Тип отсчетного атома не важен. Формула (2.2) получена в предположении, что в равновесном состоянии кристалла силы взаимодействия между атомами обращаются в ноль (или пренебрежимо малы). Деформирование сложной решетки складывается из деформирования подрешеток и их смещения друг относительно друга. Тензор ${}^4\mathbf{C}_*$ характеризует жесткость кристалла без учета смещения подрешеток, тензор ${}^2\mathbf{C}$ — жесткость по отношению к смещению подрешеток, тензор ${}^3\mathbf{C}$ описывает взаимное влияние двух видов деформирования.

Для ГПУ решетки при взаимодействии ближайших соседей в одном слое и ближайших соседей в смежных слоях имеем

$$\begin{aligned} \alpha = 1 \div 6 : & \quad \nu_{\alpha} = 0, \\ \alpha = 7 \div 12 : & \quad \nu_{\alpha} = 1. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Тогда формулы (2.2) принимают вид

$$\begin{aligned} {}^2\mathbf{C} &= \frac{c}{V_0} \sum_{\alpha=7}^{12} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, & {}^3\mathbf{C} &= \frac{ca}{V_0} \sum_{\alpha=7}^{12} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \\ {}^4\mathbf{C}_* &= \frac{c_0 a_0^2}{V_0} \sum_{\alpha=1}^6 \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{ca^2}{V_0} \sum_{\alpha=7}^{12} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Объем элементарной ячейки может быть вычислен по формуле

$$V_0 = \sqrt{3} a_0^2 h = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0^3 \eta. \quad (2.5)$$

2.3. Однопараметрическая модель

Рассмотрим простейшую модель, для которой $a_0 = a$ и $c_0 = c$, а характерная часть решетки представляет собой правильный тетраэдр. Таковую модель будем называть однопараметрической, так как ее тензор жесткости определяется одним жесткостным параметром c . Для однопараметрической модели

$$\eta = \eta_0 \stackrel{\text{def}}{=} 2\sqrt{2/3}, \quad V_0 = \sqrt{2}a^3. \quad (2.6)$$

Введем ортонормированный базис так, чтобы векторы \mathbf{i}, \mathbf{j} лежали в плоскости слоя атомов, а вектор \mathbf{k} был направлен перпендикулярно слою. Тогда векторы \mathbf{n}_α могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{1,4} &= \pm \mathbf{i}, & \mathbf{n}_{8,11} &= \frac{\sqrt{3}}{3} \mathbf{j} \pm \frac{\sqrt{3}}{6} \mathbf{k}, \\ \mathbf{n}_{2,3,5,6} &= \pm \frac{1}{2} \mathbf{i} \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{j}, & \mathbf{n}_{7,9,10,12} &= \pm \frac{1}{2} \mathbf{i} - \frac{\sqrt{3}}{6} \mathbf{j} \pm \frac{\sqrt{6}}{3} \mathbf{k}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Подставляя полученные выражения в формулы (2.4), получим

$$\begin{aligned} {}^2\mathbf{C} &= \frac{c}{V_0} \left(\tilde{\mathbf{E}} + 4\mathbf{k}\mathbf{k} \right), & {}^3\mathbf{C} &= \frac{\sqrt{3}ca}{6V_0} {}^3\mathbf{J}, \\ {}^4\mathbf{C}_* &= \frac{ca^2}{V_0} \left[\frac{5}{2} \left(\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} \right)^S + 4 \left(\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{k}\mathbf{k} \right)^S + \frac{8}{3} \mathbf{k}\mathbf{k}\mathbf{k}\mathbf{k} \right], \end{aligned} \quad (2.8)$$

где

$$\tilde{\mathbf{E}} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{ii} + \mathbf{jj}, \quad {}^3\mathbf{J} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{jjj} - 3(\mathbf{ijj})^S. \quad (2.9)$$

Символ S означает симметризацию по всем входящим в тензорное произведение векторам, в частности

$$(\mathbf{ijj})^S = \frac{1}{3}(\mathbf{ijj} + \mathbf{iji} + \mathbf{jii}), \quad (\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}})^S = \frac{1}{3}(\tilde{\mathbf{J}}_1 + \tilde{\mathbf{J}}_{23}),$$

$$\tilde{\mathbf{J}}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}, \quad \tilde{\mathbf{J}}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} 2\mathbf{iiii} + 2\mathbf{jjjj} + \mathbf{ijji} + \mathbf{jiiij} + \mathbf{ijij} + \mathbf{jiji},$$

$$(\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{k}\mathbf{k})^S = \frac{1}{6}(\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{k}\mathbf{k} + \mathbf{k}\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{k} + \mathbf{k}\mathbf{k}\tilde{\mathbf{E}} + \mathbf{ikik} + \mathbf{jkjk} + \mathbf{kiki} + \mathbf{kjkj} + \mathbf{ikki} + \mathbf{jkkj}). \quad (2.10)$$

Из геометрических соображений следует, что тензор жесткости ${}^4\mathbf{C}_*$, задаваемый формулой (2.8), является тензором жесткости ГЦК решетки при взаимодействии ближайших соседей. Второе слагаемое в формуле (2.1) может быть вычислено как

$${}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C} = \frac{1}{12} \frac{ca^2}{V_0} {}^3\mathbf{J} \cdot {}^3\mathbf{J} = \frac{1}{12} \frac{ca^2}{V_0} (\tilde{\mathbf{J}}_{23} - \tilde{\mathbf{J}}_1). \quad (2.11)$$

Тогда для тензора жесткости ГПУ решетки, согласно формуле (2.1), получаем

$${}^4\mathbf{C} = \frac{ca^2}{V_0} \left[\frac{11}{12} \tilde{\mathbf{J}}_1 + \frac{3}{4} \tilde{\mathbf{J}}_{23} + 4(\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{k}\mathbf{k})^S + \frac{8}{3} \mathbf{k}\mathbf{k}\mathbf{k}\mathbf{k} \right]. \quad (2.12)$$

В соответствии с полученным представлением находим коэффициенты жесткости (координаты тензора ${}^4\mathbf{C}$ в базисе $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$):

$$C_{11} = C_{22} = \frac{29\sqrt{2}c}{24a}, \quad C_{33} = \frac{4\sqrt{2}c}{3a}, \quad C_{12} = \frac{11\sqrt{2}c}{24a}, \quad (2.13)$$

$$C_{13} = C_{23} = C_{55} = C_{66} = \frac{\sqrt{2}c}{3a}, \quad C_{44} = \frac{3\sqrt{2}c}{8a}.$$

Остальные коэффициенты могут быть получены из приведенных выше посредством перестановки индексов, например $C_{21} = C_{12}$. Модуль объемного сжатия может быть определен по формуле

$$K = \frac{1}{9} \mathbf{E} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \mathbf{E} = \frac{2\sqrt{2}c}{3a}. \quad (2.14)$$

Зная длину связи a для конкретного металла и одну экспериментально полученную компоненту тензора жесткости C_{kn} , можно определить жесткость связи c , а затем вычислить все остальные коэффициенты жесткости C_{kn} и модуль объемного сжатия K .

2.4. Двухпараметрическая модель

Очевидно, что точность вычислений по формулам, полученным в рамках однопараметрической модели, будет тем выше, чем ближе решетка реального металла к “правильной”, для которой $a_0 = a$ и $\eta = \eta_0$. Можно выделить три случая: $\eta > \eta_0$, $\eta \approx \eta_0$, $\eta < \eta_0$ (рис. 2.3).

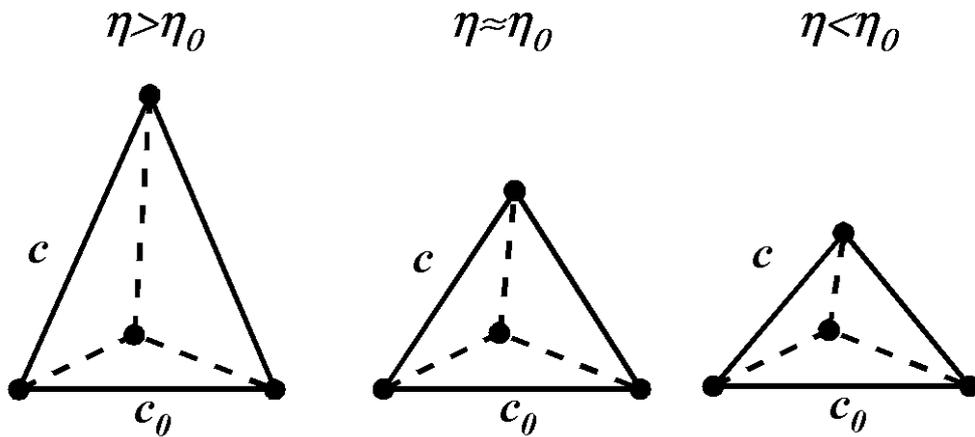


Рис.2.3. Характерные части решетки реальных металлов

Пусть $\eta \neq \eta_0$. Тогда $|\mathbf{a}_\alpha| = a_0$ при $\alpha = 1 \div 6$ и $|\mathbf{a}_\alpha| = a$ при $\alpha = 7 \div 12$. На рис. 2.2 видно, что боковая сторона тетраэдра вычисляется по формуле

$$a = \frac{a_0}{2\sqrt{3}} \sqrt{4 + 3\eta^2}, \quad (2.15)$$

что позволяет записать векторы \mathbf{n}_α в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{1,4} &= \pm \mathbf{i}, & \mathbf{n}_{8,11} &= \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{4+3\eta^2}} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \mathbf{j} \pm \frac{\eta}{2} \mathbf{k} \right), \\ \mathbf{n}_{2,3,5,6} &= \pm \frac{1}{2} \mathbf{i} \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{j}, & \mathbf{n}_{7,9,10,12} &= \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{4+3\eta^2}} \left(\pm \frac{1}{2} \mathbf{i} - \frac{\sqrt{3}}{6} \mathbf{j} \pm \frac{\eta}{2} \mathbf{k} \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Вычисления, аналогичные проведенным для однопараметрической модели, дают

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{3a_0\eta} \left(\frac{9}{2}c_0 + \frac{4}{4+3\eta^2}c \right), & C_{13} &= \frac{2\sqrt{3}\eta c}{a_0(4+3\eta^2)}, \\ C_{12} &= \frac{\sqrt{3}}{3a_0\eta} \left(\frac{3}{2}c_0 + \frac{4}{4+3\eta^2}c \right), & C_{33} &= \frac{3\sqrt{3}\eta^3 c}{a_0(4+3\eta^2)}, \\ K &= \frac{\sqrt{3}}{9a_0\eta} \left(4c_0 + \frac{4+3\eta^2}{3}c \right), & C_{44} &= \frac{\sqrt{3}c_0}{2a_0\eta}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Зная геометрические параметры a_0 и η для конкретного металла и какие-либо две экспериментально полученные макроскопические жесткости C_{kn} , можно определить жесткости межатомных связей c и c_0 , а затем вычислить все остальные макроскопические жесткости C_{kn} и модуль объемного сжатия K .

2.5. Выводы

В табл. 2.1 приведены результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные для ряда ГПУ металлов. Осуществлена проверка по модулю объемного сжатия, показавшая хорошее совпадение (расхождение менее 10 %) с экспериментальными данными: более чем для 60 % рассмотренных металлов в рамках однопараметрической модели и более чем для 85 % металлов в двухпараметрической модели. Анализ данной таблицы также позволяет понять, как меняется жесткость связи при изменении длины связи.

Таблица 2.1

Результаты расчетов для ГПУ металлов

Группа	Металл	η/η_0	$c^{(2)}/c_0^{(2)}$	$c^{(1)}$, Н/м	$c_0^{(2)}$, Н/м	K , ГПа	$K^{(1)}$, ГПа	$K^{(2)}$, ГПа
I	Cd (кадмий)	1.155	0.262	12.6	15.4	29.2	39.9	27.8
	Zn (цинк)	1.137	0.232	15.7	18.9	37.3	55.4	37.5
II	Co (кобальт)	1.000	1.062	28.2	28.1	119.5	105.7	108.5
	Mg (магний)	0.994	0.946	7.0	7.0	22.1	20.6	20.0
	Re (рений)	0.989	1.045	61.8	60.8	232.2	210.9	213.2
III	Zr (цирконий)	0.975	1.127	16.9	16.3	52.0	49.4	51.0
	Ti (титан)	0.973	1.096	17.5	16.9	65.6	55.9	57.0
	Hf (гафний)	0.969	1.081	21.1	20.3	68.0	62.3	63.0

В таблице обозначено: $c^{(1)}$ — жесткость межатомной связи, вычисленная на основе однопараметрической модели; $c_0^{(2)}$, $c^{(2)}$ — жесткости связи, лежащей в плоскости слоя и выходящей из нее соответственно (двухпараметрическая модель); K — экспериментальное значение модуля объемного сжатия; $K^{(1)}$, $K^{(2)}$ — модули объемного сжатия, вычисленные на основе одно- и двухпараметрической моделей, соответственно. Все жесткости определялись на основании экспериментальных данных для C_{11} и C_{33} и известных размеров элементарной ячейки [5].

В зависимости от значения параметра η_0 , рассмотренные металлы можно разделить на три группы, обозначенные в таблице римскими цифрами I, II и III. Для первой группы (Cd и Zn) выполняется неравенство $\eta > \eta_0$, и жесткость связи, выходящей из плоскости, примерно в четыре раза меньше жесткости связи, лежащей в плоскости. Для второй группы (Mg, Co и Re) можно считать $\eta \approx \eta_0$, и разница между c и c_0 составляет около 5 %. Для третьей группы (Zr, Ti, Hf) имеем $\eta < \eta_0$, и разница между c и c_0 возрастает до 13 %.

На основании результатов, приведенных в табл. 2.1, можно заключить, что если решетка металла близка к правильной ($\eta \approx \eta_0$), что выполняется для второй группы (Co, Mg, Re), однопараметрическая модель обеспечивает примерно такое же согласование с экспериментом, как и двухпараметрическая. Для первой группы (Cd и Zn) однопараметриче-

ская модель дает результат, значительно расходящийся с экспериментом, что и ожидалось, поскольку расстояние между слоями в решетках этих металлов на 14–15 % больше, чем в правильной. Для третьей группы (Zr, Ti, Hf) двухпараметрическая модель дает лучшее согласование с экспериментом, чем однопараметрическая, однако этот эффект далеко не так значителен, как для первой группы. Связано это, очевидно, с тем, что отклонения от правильной решетки в третьей группе не так велики, как в первой. Таким образом, если решетка металла близка к правильной, то нет необходимости использовать более сложную двухпараметрическую модель, так как точность вычислений при этом практически не повышается. При заметных отклонениях решетки от правильной предпочтительнее использовать двухпараметрическую модель.

Глава 3

ГЦК кристаллы при многочастичном взаимодействии

Рассмотрим упругие свойства материала, элементарные частицы которого образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Многие материалы могут иметь строение ГЦК решетки. Среди наиболее известных — это алюминий, железо, золото, кальций, медь, никель, платина, свинец, серебро, кристалл фуллерита C_{60} и многие другие. Иногда, как в случае железа, расположение элементарных частиц в виде ГЦК решетки сохраняется лишь при определенных температурах.

На рис 3.1 представлен элемент ГЦК решетки. Как видно из рисунка, атомы располагаются в вершинах куба и в центрах его граней. ГЦК

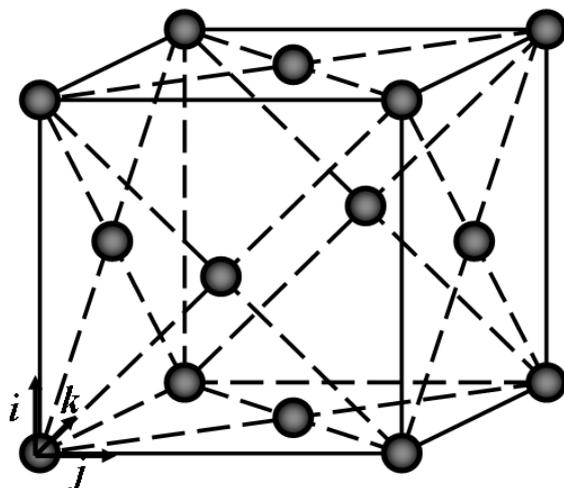


Рис.3.1. Структура ГЦК решетки

решетка является простой (все атомы находятся в одинаковых условиях) и плотноупакованной (соответствует одной из возможных плотнейших упаковок шаров в пространстве).

3.1. Одна координационная сфера

Будем считать, что существенны только связи между ближайшими атомами (на рис 3.2 для атома с номером 0 это атомы 1, 2 и 3), связями между атомами на более дальних расстояниях пренебрежем. Атом 0 окружен

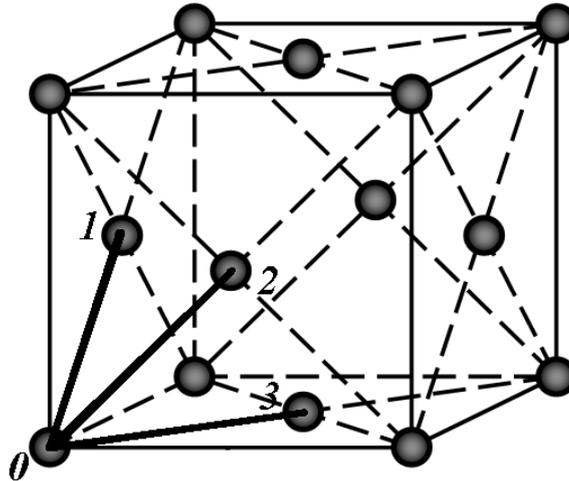


Рис.3.2. Атомы первой координационной сферы ГЦК решетки

восемью такими элементарными кубиками — итого ближайших связей будет 12. Взаимодействие между ближайшими атомами моделируется линейными пружинами жесткости c , а между смежными связями — угловыми пружинами жесткости γ . Такое взаимодействие является многочастичным, точнее трехчастичным, так как энергия взаимодействия зависит от взаимного положения трех частиц.

Обозначим \mathbf{n}_α — единичные векторы, имеющие направление связи. Для ГЦК решетки $\mathbf{n}_\alpha = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_m \pm \mathbf{e}_n)$, где $\mathbf{e}_m, \mathbf{e}_n = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ (векторы ортонормированного базиса, направленные вдоль ребер кубической подрешетки), $\mathbf{e}_m \neq \mathbf{e}_n$. Всего имеется 12 различных векторов \mathbf{n}_α . Объем элементарной ячейки можно вычислить как смешанное произведение трех

некомпланарных векторов $a\mathbf{n}_\alpha$, что дает $V_0 = a^3(\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2) \cdot \mathbf{n}_3 = a^3\sqrt{2}/2$.

Макроскопический тензор жесткости может быть вычислен по формуле [29]

$${}^4\mathbf{C} = \frac{1}{V_0} \left(H_1 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + H_2 \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta + \right. \\ \left. + H_3 \sum'_{\alpha, \beta} (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha) \right), \quad (3.1)$$

выраженной через постоянные коэффициенты H_k :

$$H_1 = \frac{1}{2} ca^2 - 3M_1\gamma \operatorname{ctg}^2 \varphi, \quad H_2 = \gamma \operatorname{ctg}^2 \varphi, \quad H_3 = \gamma(1 + \operatorname{ctg}^2 \varphi),$$

где a — расстояние между ближайшими атомами, M_1 — число смежных связей, φ — угол между смежными связями. Рассмотрим произвольную связь (на рис. 3.3 она выделена сплошной линией и помечена номером 0); смежные с ней связи помечены цифрами 1, 2, 3, 4. Таким образом, $M_1 = 4$, а несложное вычисление дает $\varphi = \pi/3$. Штрих у сумм в формуле (3.1) означает, что суммирование ведется по смежным связям.

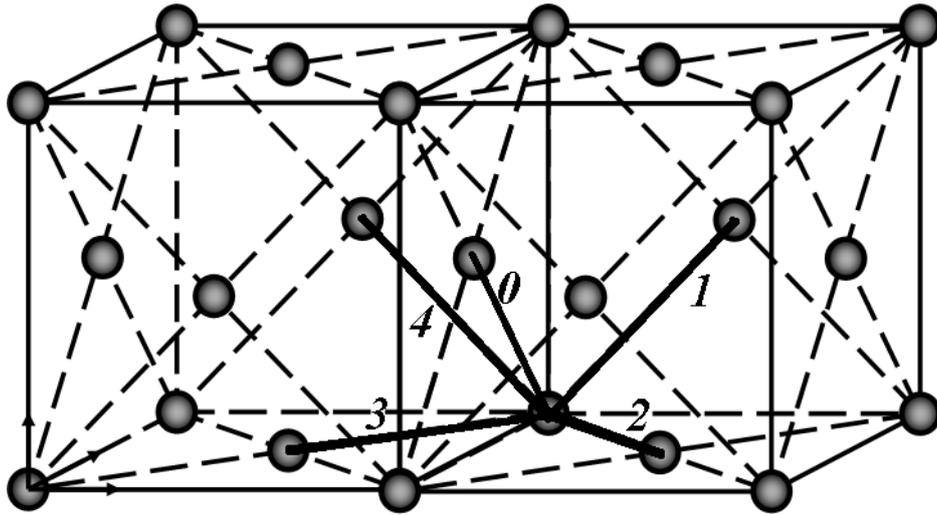


Рис.3.3. Решетка ГЦК. Смежные связи

Подставляя в формулу (3.1) значения векторных и скалярных параметров, получим выражения для макроскопических коэффициентов

жесткости материала через жесткости межатомных связей

$$C_{11} = \frac{\sqrt{2}}{a} (c + c_\gamma), \quad C_{12} = \frac{\sqrt{2}}{2a} (c - c_\gamma), \quad C_{44} = \frac{\sqrt{2}}{2a} (c + 2c_\gamma), \quad (3.2)$$

где $c_\gamma \stackrel{\text{def}}{=} 4\gamma/a^2$ — приведенная жесткость угловой пружины. Выражения для модуля объемного сжатия, модуля Юнга и коэффициента Пуассона (при растяжении в направлении ребер кубической подрешетки) имеют вид

$$K = \frac{2\sqrt{2}}{3a} c, \quad E = \frac{2\sqrt{2}}{a} \frac{c(c + 3c_\gamma)}{3c + c_\gamma}, \quad \nu = \frac{c - c_\gamma}{3c + c_\gamma}. \quad (3.3)$$

Из формул (3.2) следует, что коэффициенты жесткости связаны соотношением

$$C_{11} = \frac{4C_{44} + 2C_{12}}{3} \iff -2 \frac{C_{11} - 2C_{44}}{C_{11} - 2C_{12}} = 1. \quad (3.4)$$

Отметим, что данное тождество выполняется и для произвольных значений параметров H_i . К сожалению, на практике это соотношение выполняется со значительной долей погрешности. В таблице 3.1 в правой колонке приведены значения выражения

$$-2 \frac{C_{11} - 2C_{44}}{C_{11} - 2C_{12}} \quad (3.5)$$

для реальных материалов. Значения упругих постоянных, приведенные в таблице 3.1, взяты из справочника “Физические величины” [13], методика эксперимента — акустическая прецизионная. Из таблицы видно, что только для палладия, свинца и серебра значение выражения (3.5) близко к единице, для остальных элементов отклонения весьма значительные. Элементы в таблице 3.1 упорядочены согласно порядку следования вертикальных столбцов в таблице Менделеева; между элементами, принадлежащими одному столбцу, горизонтальная черта не проводится.

Формулы (3.2) дают выражения для макроскопических коэффициентов жесткости C_{ijkl} через микроскопические жесткости связей C, γ . Несложно вычислить и обратные соотношения:

$$c = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2\sqrt{2}} a, \quad c_\gamma = \frac{C_{11} - 2C_{12}}{2\sqrt{2}} a. \quad (3.6)$$

Таблица 3.1

Экспериментальные значения коэффициентов упругости при ориентации решетки (100)

Элемент	Длина связи нм	C_{11} ГПа	C_{12} ГПа	C_{44} ГПа	$-2\frac{C_{11} - 2C_{44}}{C_{11} - 2C_{12}}$
Th (торий)	0.359	75	49	48	-1.7
Ni (никель)	0.249	246	148	124	-0.1
Pd (палладий)	0.275	222	177	72	1.2
Cu (медь)	0.255	168	121	75	0.5
Ag (серебро)	0.289	122	89	45	1.1
Au (золото)	0.288	185	159	42	1.5
Al (алюминий)	0.286	107	62	29	5.6
Pb (свинец)	0.343	47	39	14	1.1

В таблице 3.2 приведены значения микроскопических жесткостей линейных и угловых пружин модели, рассчитанные по формулам (3.6) для некоторых реальных материалов. Отметим, что для всех материалов получились отрицательные значения приведенных жесткостей угловых пружин. Это, однако, не приводит к неустойчивости на микроуровне, так как рассматриваемая кристаллическая решетка плотноупакованная и устойчивость обеспечивается положительной жесткостью линейных пружин. Отрицательные значения жесткостей связей на практике встречается достаточно часто, например, жесткость связей с атомами второй координационной сферы при использовании потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса для большинства кристаллических решеток отрицательна.

Кроме того, в таблице 3.2 приведены процентные значения отношений $-c_\gamma/c$, характеризующих относительный вклад угловых пружин. Видно, что приведенная жесткость угловой пружины составляет 8 %–26 % от жесткости линейной, т. е. вклад угловых пружин заметный, однако основной вклад в жесткость кристалла все-таки составляют линейные пружины. Внутри групп элементов относительный вклад угловых пружин растет с увеличением номера элемента, и в целом это отношение имеет тенденцию к увеличению с ростом относительной атомной массы.

Таблица 3.2

Жесткости межатомной связи

Элемент	Длина связи нм	c Н/м	c_γ Н/м	$-c_\gamma/c$ %
Th (торий)	0.359	22.10	-3.00	14
Ni (никель)	0.249	47.67	-4.33	9
Pd (палладий)	0.275	56.10	-12.88	23
Cu (медь)	0.255	37.06	-6.66	18
Ag (серебро)	0.289	30.77	-5.83	19
Au (золото)	0.288	51.38	-13.55	26
Al (алюминий)	0.286	23.36	-1.77	8
Pb (свинец)	0.343	15.15	-3.82	25

3.2. Две координационные сферы

Итак, модель, учитывающая одну координационную сферу, позволяет описать материалы со структурой ГЦК решетки, однако она дает связь между коэффициентами жесткости, которая не выполняется для большинства элементов. Попробуем ввести дополнительный параметр c тем, чтобы иметь возможность более точно описывать эти материалы. Для этого добавим к рассмотрению вторую координационную сферу. Взаимодействие со второй сферой слабее, поэтому здесь ограничимся только силовой компонентой (жесткость линейной пружины, описывающей взаимодействие с атомами второй координационной сферы обозначим c_2). Так как тензор жесткости обладает свойством аддитивности, достаточно вычислить его компоненты для второй координационной сферы; в сумме с уже полученными компонентами тензора для первой координационной сферы они дадут искомый тензор жесткости.

Орты, задающие направления связей для второй координационной сферы ГЦК решетки, имеют вид $\mathbf{a}_\alpha = \pm \mathbf{e}_m$, где $\mathbf{e}_m = \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные векторы, направленные вдоль осей координат. Радиус a_2 второй координационной сферы равен $\sqrt{2}a$. Тензор жесткости, соответствующий взаимодействию с атомами второй координационной сферы, вычислим по

формуле [29]

$${}^4\mathbf{C}^{(2)} = \frac{c_2 a_2^2}{2V_0} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}. \quad (3.7)$$

Здесь суммирование по α ведется только по векторам второй координационной сферы. Из формулы (3.7) для второй координационной сферы получаем: $C_{11}^{(2)} = 2\sqrt{2} c_2/a$, $C_{12}^{(2)} = C_{44}^{(2)} = 0$. Добавив полученную силовую компоненту к формулам (3.2), получим искомый тензор жесткости, учитывающий взаимодействие в пределах двух координационных сфер. Тогда формулы для характеристик упругости примут вид

$$C_{11} = \frac{\sqrt{2}}{a} (c + c_{\gamma} + 2c_2), \quad C_{12} = \frac{\sqrt{2}}{2a} (c - c_{\gamma}), \quad C_{44} = \frac{\sqrt{2}}{2a} (c + 2c_{\gamma}); \quad (3.8)$$

$$K = \frac{2\sqrt{2}}{3a} (c + c_2), \quad (3.9)$$

$$E = \frac{2\sqrt{2}}{a} \frac{(c + c_2)(c + 3c_{\gamma} + 4c_2)}{3c + c_{\gamma} + 4c_2}, \quad \nu = \frac{c - c_{\gamma}}{3c + c_{\gamma} + 4c_2}.$$

Как видно из формул (3.8), полученные коэффициенты жесткости оказываются независимыми. Следовательно учет вклада второй координационной сферы позволяет более точно описать материалы на микроуровне, так как здесь не требуется выполнения дополнительных условий.

Из формулы (3.8) получим выражения для микроскопических характеристик c , c_2 , c_{γ} через экспериментальные макроскопические

$$c = 2a \frac{2C_{12} + C_{44}}{3\sqrt{2}}, \quad c_{\gamma} = 2a \frac{C_{44} - C_{12}}{3\sqrt{2}}, \quad (3.10)$$

$$c_2 = a \frac{3C_{11} - 2C_{12} - 4C_{44}}{6\sqrt{2}}.$$

Расчеты жесткостей межатомных связей по формулам (3.10) приведены в таблице 3.3. Основные тенденции, полученные выше, сохранились: жесткости угловых пружин отрицательны; относительный вклад угловых пружин для большинства элементов имеет тот же порядок, что и ранее, однако увеличился его разброс: 1–33 % по сравнению с 8–26 %.

Таблица 3.3

Жесткости межатомной связи. Две координационные сферы

Элемент	Длина связи нм	c Н/м	c_γ Н/м	c_2 Н/м	$-c_\gamma/c$ %	c_2/c %
Th (торий)	0.359	24.79	-0.31	-2.69	1	-11
Ni (никель)	0.249	49.27	-2.73	-1.60	6	-3
Pd (палладий)	0.275	55.27	-13.70	0.83	25	1
Cu (медь)	0.255	38.20	-5.53	-1.14	14	-3
Ag (серебро)	0.289	30.53	-6.07	0.24	20	1
Au (золото)	0.288	48.96	-15.97	2.42	33	5
Al (алюминий)	0.286	20.62	-4.50	2.73	22	13
Pb (свинец)	0.343	14.99	-3.98	0.16	27	1

Как и ранее, относительный вклад угловых пружин растет с увеличением номера элемента внутри группы, причем для последовательности Cu–Ag–Au эта зависимость прослеживается еще нагляднее.

Проанализируем теперь полученные значения c_2 — жесткости взаимодействия со второй координационной сферой. Величина c_2 может быть как отрицательной, так и положительной, ее значение растет при увеличении номера элемента внутри группы. Для всех элементов она существенно меньше жесткости линейных пружин: модуль отношения c_2/c составляет 1–5 % для всех элементов кроме Th и Al, что свидетельствует об адекватности предлагаемой модели. Для Th и Al модуль этого отношения хоть и больше, но также невелик: 11 и 13 %, соответственно. Кроме того, Th и Al — это как раз те элементы, для которых, согласно таблице 3.1, хуже всего выполнялось тождество (3.4) для экспериментальных значений коэффициентов жесткости. Для всех элементов, кроме тория, жесткость c_2 по модулю значительно меньше приведенной жесткости c_γ . Отклонение от этого правила для тория, видимо, связано с его особым положением в таблице Менделеева, а возможно, объясняется неточностью экспериментальных данных, полученных для этого элемента.

3.3. Выводы

В данной главе приведены расчеты параметров ГЦК решетки на основе трехчастичной модели, предложенной в работе [29]. Получены формулы, связывающие жесткости межатомных связей с макроскопическими жесткостными характеристиками кристалла. Расчеты произведены как для одной, так и для двух координационных сфер. Показано, что ограничение взаимодействием с первой координационной сферой дает относительно хорошие результаты, однако требует выполнения некоторого дополнительного соотношения для коэффициентов жесткости, которое не выполняется для ряда металлов. Для решения этой проблемы произведена коррекция модели с учетом взаимодействия со второй координационной сферой. Для этого случая также получены формулы связи микроскопических и макроскопических упругих характеристик. Показано, что модель на основе двух координационных сфер достаточно гибка и позволяет удовлетворять имеющимся экспериментальным данным без очевидных противоречий.

Глава 4

Кристалл графена при многочастичном взаимодействии

4.1. Общие сведения

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 [64] не является абсолютно плоским. Экспериментально обнаружено, что в равновесном состоянии он обладает незначительными деформациями в поперечном направлении [62]. 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 [29]. Однако при выборе различных законов взаимодействия с атомами различных координационных сфер парная силовая модель графена может быть построена [2, 10, 65], 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 [29]. Парному моментному описанию графена посвящена следующая глава, а в данной главе мы остановимся на непарном силовом (многочастичном) взаимодействии, более традиционном для физической литературы. Многочастичные потенциалы, учитывающие углы между связями, для моделирования углеродных соединений были предложены Терзоффом и Бреннером [45, 72]. Эффективно используется также семейство ММ-потенциалов, в частности ММ3-потенциал [43]. 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 невоз-

можно, в частности, при использовании парных силовых моделей [29]. 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).

4.2. Однопараметрическая модель решетки графена

Рассмотрим модель решетки графена, представленную на рис. 4.1. Она

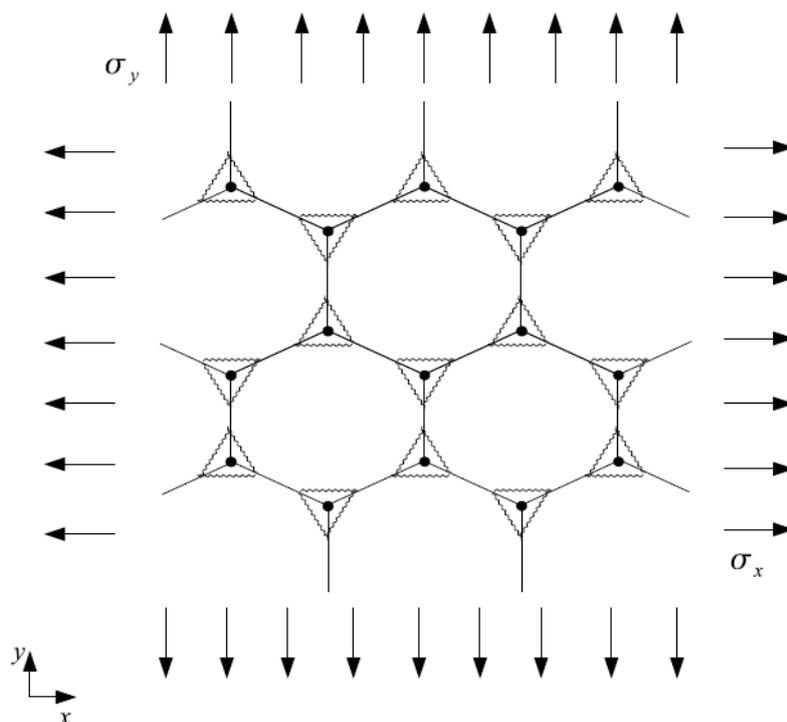


Рис.4.1. Однопараметрическая модель графенового слоя

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 (см. рис. 4.1): $\sigma_x = 0, \sigma_y \neq 0$ и $\sigma_y = 0, \sigma_x \neq 0$ (нагружение 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

$$\sigma_y |_{\sigma_x=0} = 4\tilde{c} \left(\frac{\tilde{a}}{a}\right)^2 \xi, \quad \sigma_x |_{\sigma_y=0} = -4\tilde{c} \left(\frac{\tilde{a}}{a}\right)^2 \xi, \quad (4.1)$$

где ξ — изменение угла между связями. Отметим, что напряжения (4.1) 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. 4.2). Эти величины связаны с параметром ξ

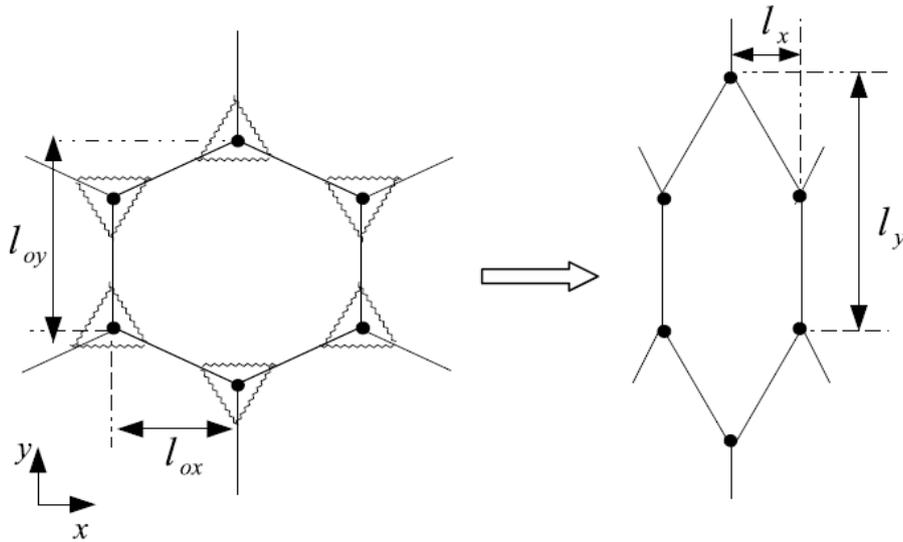


Рис.4.2. Деформирование кристаллической решетки

формулами:

$$\varepsilon_x = \frac{l - l_{ox}}{l_{ox}} = -\frac{2\sqrt{3}}{3} \xi, \quad \varepsilon_y = \frac{l - l_{oy}}{l_{oy}} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \xi. \quad (4.2)$$

Введем обозначения

$$\begin{aligned} \nu_x &\stackrel{\text{def}}{=} - \left. \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \right|_{\sigma_y=0}, & E_x &\stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \right|_{\sigma_y=0}, \\ \nu_y &\stackrel{\text{def}}{=} - \left. \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \right|_{\sigma_x=0}, & E_y &\stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} \right|_{\sigma_x=0}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

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 выражений (4.1) и (4.2) в (4.3) получим выражения для модулей Юнга и коэффициентов Пуассона:

$$\nu_x = \nu_y = \nu = 1, \quad E_x = E_y = E = 2\sqrt{3} \left(\frac{\tilde{a}}{a} \right)^2 \tilde{c} = 8\sqrt{3} \frac{\gamma}{a^2}. \quad (4.4)$$

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 (4.4) 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 — 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 (4.4) модуль объемного сжатия дву-

мерного материала:

$$K = \frac{E}{2(1 - \nu)} \Rightarrow K = \infty. \quad (4.5)$$

Отметим, что значение коэффициента Пуассона $\nu = 1$ является максимально возможным для двумерного материала, так же 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.

4.3. Тензор жесткости двухатомной решетки при трехчастичном взаимодействии

Рассмотрим усложненную модель, в которой связи между атомами не являются абсолютно жесткими. В этом случае рассмотрение при помощи элементарных методов, изложенных в предыдущем разделе, становится затруднительным, и мы воспользуемся более общими методами определения тензора жесткости сложных кристаллических решеток [29]. 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 конкретно к описанию 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:

$$W = \frac{a^2}{2V_0} \left(c \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + c_{\gamma} \sum'_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta}^2 \right). \quad (4.6)$$

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 (4.6) 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

$$c_{\gamma} = \frac{\gamma}{a^2} = \frac{1}{4} \frac{\tilde{a}^2}{a^2} \tilde{c}, \quad (4.7)$$

которые легко могут быть получены из геометрических соображений. Согласно формуле (4.7), приведенная жесткость c_{γ} совпадает с жесткостью \tilde{c} при $\tilde{a} = 2a$. Однако данное соотношение сложно реализовать, 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 пред-

ставлена как квадратичная форма тензора деформации и вектора невязки:

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot \mathbf{C}^* \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\zeta} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta} + \boldsymbol{\zeta} \cdot \mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (4.8)$$

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

$$\frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\zeta}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\zeta} = -\mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (4.9)$$

Подставляя полученное соотношение в формулу (4.8), получим представление для энергии деформирования в виде $W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot \mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$, где \mathbf{C} — макроскопический тензор жесткости кристалла, связанный с введенными выше тензорами \mathbf{C} , \mathbf{C} и \mathbf{C}^* формулой

$$\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{C}^* - \mathbf{C}', \quad \mathbf{C}' \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{C}. \quad (4.10)$$

Представим деформации углов и связей, используемые в формуле (4.6), в виде

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{(\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta}) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi}, \quad (4.11)$$

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

где \mathbf{n}_{α} и φ — орты направления связи и угол между связями в равновесном состоянии кристалла. Вывод формул (4.11) представлен в дополнении 1 к данной главе. Подставив формулы (4.11) в (4.6) и сравнив полученный результат с представлением (4.8), получим следующие формулы

для тензоров жесткости:

$$\begin{aligned}
{}^4\mathbf{C}^* &= \frac{2}{V_0} \left(H_1 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + H_2 \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} + \right. \\
&\quad \left. + H_3 \sum'_{\alpha, \beta} (\mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\alpha} + \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta}) \right), \quad (4.12) \\
{}^3\mathbf{C} &= \frac{1}{V_0} H_4 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \quad {}^2\mathbf{C} = \frac{2}{V_0} H_5 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}.
\end{aligned}$$

Коэффициенты H_k в полученных формулах имеют вид

$$\begin{aligned}
H_1 &= \frac{1}{2} c a^2 - 3 M_1 c_{\gamma} a^2 \operatorname{ctg}^2 \varphi, \quad H_2 = c_{\gamma} a^2 \operatorname{ctg}^2 \varphi, \quad H_3 = c_{\gamma} a^2 (1 + \operatorname{ctg}^2 \varphi), \\
H_4 &= c a^2 + 2 M_1 c_{\gamma} a^2 \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi} (1 - \cos \varphi)^2, \quad H_5 = \frac{1}{2} c a^2 + M_1 c_{\gamma} a^2 (1 - \cos \varphi); \quad (4.13)
\end{aligned}$$

где M_1 — число связей, смежных с данной. При получении формул (4.12)–(4.13) использованы тождества (4.48) из дополнения 2 к данной главе.

Ограничимся далее рассмотрением решеток графена и алмаза. Для них справедливо тождество (4.53) из дополнения 2, позволяющее в общем виде вычислить произведение ${}^3\mathbf{C} \cdot {}^3\mathbf{C}$. Кроме того, для этих решеток выполняется

$$M = d + 1, \quad M_1 = d, \quad (4.14)$$

где d — размерность пространства. С использованием (4.14) и (4.53) фор-

мулы для тензоров жесткости могут быть преобразованы к виду

$${}^4\mathbf{C}^* = \frac{2}{V_0} \left(H_0 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + Q (H_2 \mathbf{J}_1 + H_3 \mathbf{J}_{23}) \right),$$

$${}^4\mathbf{C}' = \frac{H_4^2}{2H_5 V_0} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{d+1}{d^2} \mathbf{J}_1 \right),$$

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

$$H_0 \stackrel{\text{def}}{=} H_1 + d(H_2 + 2H_3) \left(\cos^2 \varphi - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1} \right), \quad Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d+1}{d-1} \sin^2 \varphi. \quad (4.15)$$

Здесь \mathbf{e}_k — векторы некоторого ортонормированного базиса; здесь и далее используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу. Подставляя полученные соотношения в формулу (4.10), получим следующее представление для макроскопического тензора жесткости кристалла:

$${}^4\mathbf{C} = \kappa' \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + \lambda' \mathbf{J}_1 + \mu' \mathbf{J}_{23}, \quad (4.16)$$

где коэффициенты κ' , λ' и μ' в представлении (4.15) связаны с ранее введенными коэффициентами H_k формулами

$$\kappa' = \frac{1}{V_0} \left(2H_0 - \frac{H_4^2}{2H_5} \right), \quad \lambda' = \frac{1}{V_0} \left(2QH_2 + \frac{d+1}{2d^2} \frac{H_4^2}{H_5} \right), \quad \mu' = \frac{2}{V_0} QH_3. \quad (4.17)$$

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 [29]:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = M_{\kappa} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + M_{\mu} (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_{23}), \quad (4.18)$$

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 коэффи-

циенты, определяемые формулами

$$M_\kappa = 2 \frac{1 - \eta_c}{d(d\eta_c + 2)} M, \quad M_\mu = \frac{\eta_c}{d(d\eta_c + 2)} M, \quad (4.19)$$

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 (4.18) в формулу (4.16) дает следующее представление для тензора жесткости

$$\begin{aligned} {}^4\mathbf{C} &= \kappa \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + \lambda \mathbf{J}_1 + \mu \mathbf{J}_{23}, \\ \kappa &= \kappa' M_\kappa, \quad \lambda = \kappa' M_\mu + \lambda', \quad \mu = \kappa' M_\mu + \mu', \end{aligned} \quad (4.20)$$

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

$${}^4\mathbf{C} = \lambda \mathbf{J}_1 + \mu \mathbf{J}_{23}, \quad (4.21)$$

где для коэффициентов Ляме имеем

$$\lambda = \frac{3}{8} \kappa' + \lambda', \quad \mu = \frac{3}{8} \kappa' + \mu'. \quad (4.22)$$

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

$$\begin{aligned} C_{11} &= \lambda + 2\mu, \quad C_{12} = \lambda, \quad C_{44} = \mu; \\ K &= \lambda + \mu, \quad E = \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu}, \quad \nu = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

4.4. Двухпараметрическая модель решетки графена

Рассмотрим кристаллическую структуру, имеющую решетку графена (рис. 4.3).

Выпишем значения структурных параметров:

$$d = 2, \quad M = 3, \quad M_1 = 2, \quad \varphi = \frac{2\pi}{3}, \quad V_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2. \quad (4.24)$$

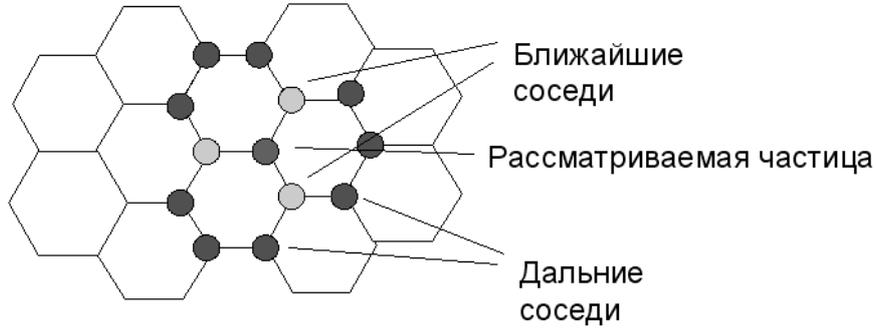


Рис.4.3. Схематическое изображение плоского слоя решетки графита (графена)

Тогда, согласно формулам (4.13), коэффициенты H_k принимают значения

$$\begin{aligned}
 H_1 &= \frac{a^2}{2}(c - 4c_\gamma), & H_2 &= \frac{a^2}{3}c_\gamma, & H_3 &= \frac{4a^2}{3}c_\gamma, \\
 H_4 &= a^2(c - 6c_\gamma), & H_5 &= \frac{a^2}{2}(c + 6c_\gamma).
 \end{aligned}
 \tag{4.25}$$

Дальнейшее вычисление по формулам, полученным в предыдущем разделе, дает

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{6} c \frac{c + 18c_\gamma}{c + 6c_\gamma}, & C_{12} &= \frac{\sqrt{3}}{6} c \frac{c - 6c_\gamma}{c + 6c_\gamma}, & C_{44} &= 2\sqrt{3} \frac{cc_\gamma}{c + 6c_\gamma}; \\
 K &= \frac{\sqrt{3}}{6} c, & E &= 8\sqrt{3} \frac{cc_\gamma}{c + 18c_\gamma}, & \nu &= \frac{c - 6c_\gamma}{c + 18c_\gamma}.
 \end{aligned}
 \tag{4.26}$$

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 монокри-

сталлического графита [44], для графена должно выполняться

$$\frac{C_{11}}{h} = 1060 \text{ ГПа}, \quad \frac{C_{12}}{h} = 180 \text{ ГПа}, \quad a = 0.142 \text{ нм}, \quad h = 0.34 \text{ нм}, \quad (4.27)$$

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 (4.23) соответствуют двумерной теории, т. е. 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 (4.23), для других характеристик упругости графена получим

$$\begin{aligned} C_{11} &= 360 \text{ Н/м}, & C_{12} &= 61 \text{ Н/м}, & C_{44} &= 150 \text{ Н/м}; \\ K &= 211 \text{ Н/м}, & E &= 350 \text{ Н/м}, & \nu &= 0.17. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Определим жесткости c и c_γ для решетки графена на основе данных (4.28) и соотношений (4.26). Для этого достаточно взять значения любых двух характеристик упругости. В результате несложных вычислений получим

$$c = 730 \text{ Н/м}, \quad c_\gamma = 67 \text{ Н/м}. \quad (4.29)$$

Из полученных значений видно, что угловое взаимодействие вносит существенный вклад в значения упругих модулей (4.26), который сравним с вкладом продольного взаимодействия.

4.5. Сравнение двух моделей

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

$$c = \infty, \quad c_\gamma = \frac{\gamma}{a^2} = \frac{1}{4} \frac{\tilde{a}^2}{a^2} \tilde{c}, \quad (4.30)$$

что иллюстрирует рис. 4.4. Если положить $c = \infty$ в формулах (4.26) для

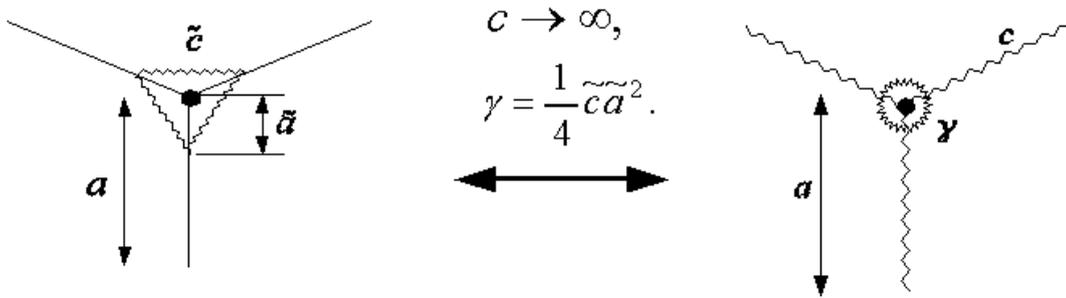


Рис.4.4. Сравнение однопараметрической и двухпараметрической моделей

коэффициентов упругости двухпараметрической модели, то они примут вид

$$C_{11} = C_{12} = K = \infty, \quad C_{44} = 2\sqrt{3}c_\gamma, \quad E = 8\sqrt{3}c_\gamma, \quad \nu = 1, \quad (4.31)$$

что согласуется с формулами (4.4), полученными ранее для однопараметрической модели. Бесконечные значения ряда модулей — неизбежная плата за несжимаемость материала в однопараметрической модели.

Вычислим приведенную жесткость c_γ , используя формулу (4.31) и экспериментальное значение модуля Юнга (4.28), что дает $c_\gamma = 25$ Н/м. Это значение в 2.6 раза меньше, чем значение $c_\gamma = 67$ 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 формулу (4.26)

для модуля Юнга двухпараметрической модели в виде

$$\frac{1}{E} = \frac{\sqrt{3}}{24} \left(\frac{1}{c_\gamma} + \frac{18}{c} \right). \quad (4.32)$$

Из данной формулы видно, что модуль Юнга вычисляется по закону последовательного соединения — складываются величины, пропорциональные податливостям пружин. Следовательно, если податливость одной пружины стремится 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 согласуются друг с другом, достоинство однопараметрической модели — ее простота и наглядность, двухпараметрической — точное удовлетворение экспериментальным данным.

4.6. Сравнение с эмпирическим потенциалом

Представления для энергии взаимодействия, обычно используемые в литературе для моделирования углеродных структур, могут быть представлены в следующем обобщенном виде:

$$U = U^\rho + U^\theta + U^\tau + U^\omega + U^{VdW} + U^{el}, \quad (4.33)$$

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-Ваальса и электростатическую.

Одним из наиболее распространенных потенциалов молекулярно-динамического моделирования является силовое поле, используемое в пакете AMBER [47, 66]. В случае графенового листа существенными считаются только слагаемые, отвечающие за растяжение связей и изменение

угла между ними, а остальные слагаемые отбрасываются:

$$U = \sum_m K^\rho_m (\rho_m - P_m)^2 + \sum_m K^\theta_m (\theta_m - \Theta_m)^2, \quad (4.34)$$

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. Очевидно, что данная модель полностью эквивалентна рассмотренной выше двухпараметрической модели. В пакете AMBER используются следующие значения констант [65]:

$$K^\rho_{C-C} = 3.26 \cdot 10^{-7} \frac{\text{нДж}}{\text{нм}^2}, \quad K^\theta_{C-C-C} = 4.38 \cdot 10^{-10} \frac{\text{нДж}}{\text{рад}^2}. \quad (4.35)$$

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

Согласно определениям, силовые константы связаны с жесткостями связей формулами

$$K^\rho = \frac{1}{2} c, \quad K^\theta = \frac{1}{2} \gamma = \frac{1}{2} c_\gamma a^2, \quad (4.36)$$

что позволяет получить значения жесткостей по данным AMBER, которые приведены в таблице 4.6 в сравнении со значениями, рассчитанными выше по экспериментальным данным [44].

Таблица 4.1

Сравнение значений параметров, полученных по экспериментальным данным и по данным пакета AMBER. Ошибка вычислена как отклонение от данных [44].

Параметр	[44]	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

Из таблицы видно, что значения жесткостей, согласно данным пакета AMBER, заметно ниже, чем значения, полученные на основании экспериментальных данных [44]. Кроме того, в таблице приведены значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона, рассчитанные по формулам (4.26) 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 4.6 в столбце AMBER, и будут существенно отличаться, по крайней мере, от экспериментальных данных [44]. Это свидетельствует о том, что к расчетам на основе стандартных пакетов программ нужно относиться с большой осторожностью.

4.7. Выводы

В главе 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, а также с экспериментальными данными и данными пакета молекулярно-динамического моделирования AMBER. Кроме того, в главе 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, опи-

сывающим плоское деформирование графена. При определенном значении параметров однопараметрическая модель может быть получена из двухпараметрической.

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

4.8. Дополнение 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

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} + a\boldsymbol{\zeta}, \quad (4.37)$$

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 [28] можем представить

$$\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} = \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}. \quad (4.38)$$

Тогда, отбрасывая члены выше первого порядка малости по деформациям, получим из выражения (4.37):

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u} + a\boldsymbol{\zeta} \quad \Rightarrow \quad A_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} |\mathbf{A}_\alpha| = a(1 + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}), \quad (4.39)$$

где

$$\mathbf{n}_\alpha = \frac{1}{a} \mathbf{a}_\alpha, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = (\nabla \mathbf{u})^S. \quad (4.40)$$

Теперь деформация связи может быть вычислена по формуле

$$\kappa_\alpha = \frac{A_\alpha - a_\alpha}{a_\alpha} = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}. \quad (4.41)$$

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

$$\cos(\varphi + \xi_{\alpha\beta}) = \cos \varphi - \xi_{\alpha\beta} \sin \varphi. \quad (4.42)$$

С другой стороны,

$$\cos(\varphi + \xi_{\alpha\beta}) = \frac{\mathbf{A}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\beta}{A_\alpha A_\beta}. \quad (4.43)$$

Вычисляя полученное выражение с использованием формул (4.39) в линейном приближении получаем

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{(\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi}, \quad (4.44)$$

где

$$\kappa_{\alpha\beta} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}(\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\beta) \cdot \boldsymbol{\zeta}. \quad (4.45)$$

4.9. Дополнение 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 :

$$\mathbf{n}_\beta = \mathbf{n}_\alpha \cos \varphi + \mathbf{n}_\alpha^\beta \sin \varphi, \quad (4.46)$$

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

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\alpha^\beta = 0, \quad \sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\alpha^\beta \mathbf{n}_\alpha^\beta = \frac{M_1}{d-1} (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \quad \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \frac{M}{d} \mathbf{E}, \quad (4.47)$$

где суммирование по $\beta(\alpha)$ означает суммирование по всем связям, смежным с \mathbf{n}_α ; $d = 2, 3$ — размерность пространства; \mathbf{E} — единичный тензор, соответствующий 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 (4.47). С использованием первого из тождеств (4.47) получаем тождества, используемые при выводе выражения для тензора жесткости:

$$\sum_{\alpha,\beta}' r \mathbf{n}_\alpha = M_1 \sum_{\alpha} r \mathbf{n}_\alpha, \quad \sum_{\alpha,\beta}' r^{-1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta = M_1 \cos \varphi \sum_{\alpha} r \mathbf{n}_\alpha; \quad (4.48)$$

$$r \mathbf{n}_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \underbrace{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdots \mathbf{n}_\alpha}_r; \quad r = 2, 3, 4.$$

С использованием формул (4.46)–(4.47) получаем

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{M_1}{d-1} \mathbf{E}, \quad P \stackrel{\text{def}}{=} \cos^2 \varphi - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad (4.49)$$

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:

$$\sum_{\alpha,\beta}' \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad (4.50)$$

$$\sum_{\alpha,\beta}' (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha) = 2M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{J}_{23},$$

где

$$\mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n; \quad Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{M_1 M \sin^2 \varphi}{d(d-1)}. \quad (4.51)$$

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

$$\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{n}_\beta = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta; \\ -1/d, & \alpha \neq \beta \end{cases} \iff \mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{n}_\beta = \frac{1}{d} \left((d+1)\delta_{\alpha\beta} - 1 \right); \quad (4.52)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера, равный 1 при $\alpha = \beta$ и равный 0 при $\alpha \neq \beta$. Использование формулы (4.52) позволяет вычислить произведение

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \sum_{\beta} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = \\ & = \frac{d+1}{d} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{1}{d} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \right) \left(\sum_{\beta} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \right). \end{aligned} \quad (4.53)$$

Учитывая последнее из тождеств (4.47) и формулу $M = d + 1$, выполняющуюся для графена и алмаза, получим окончательно тождество

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} = \frac{d+1}{d} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{(d+1)^2}{d^3} \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad (4.54)$$

использующееся для получения формулы для тензора жесткости.

Глава 5

Кристалл графена при моментном взаимодействии

5.1. Общие сведения

Моделирование кристаллических решеток с низкой плотностью упаковки — известная проблема, связанная с тем, что при использовании парных потенциалов межатомного взаимодействия не всегда удается добиться устойчивости кристалла. Для решения этой проблемы применяется несколько альтернативных подходов. Первый состоит в использовании многочастичных потенциалов [45, 72]. Этот подход имеет свои трудности в связи со сложной структурой таких потенциалов и большим количеством параметров взаимодействия. Частный случай такого подхода рассмотрен в предыдущей главе. Второй подход состоит в учете моментного вклада в межатомное взаимодействие. В данной главе рассматривается приложение этого подхода к построению двумерной кристаллической решетки графена (монослоя 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, 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 далее, моментная составляющая вносит в систему дополнительную поперечную жесткость, способную обеспечить устойчивость решетки графена.

Представленный материал опирается на теоретический аппарат, разработанный в монографии [28] для случая центрального взаимодействия. Обобщение этих методов для случая моментного взаимодействия представлено в работе [19] для квадратной решетки и в работе [20] для шестиугольной решетки (решетки графена). Моментное взаимодействие при описании кристаллических структур на микроуровне также рассматривается в работах [39] и [67].

Полученные в данной главе законы взаимодействия могут применяться для вычислительных экспериментов, основанных на методе молекулярной динамики. По сути, это шаг к построению универсальной формы потенциала взаимодействия между атомами углерода, служащего для описания различных углеродных структур.

5.2. Взаимодействие частиц специального вида

Решетка графена обладает симметрией третьего порядка (симметрией при повороте на $2\pi/3$) относительно каждого узла решетки (см. рис. 4.3). 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.

Кристаллическая решетка графена изображена на рис. 4.3. Материальные точки, принадлежащие различным треугольникам, взаимодействуют посредством парных центральных сил. Для двух частиц имеется девять связей между составляющими их материальными точками. На рис. 5.1 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 α и β так, как показано на рис. 5.1.

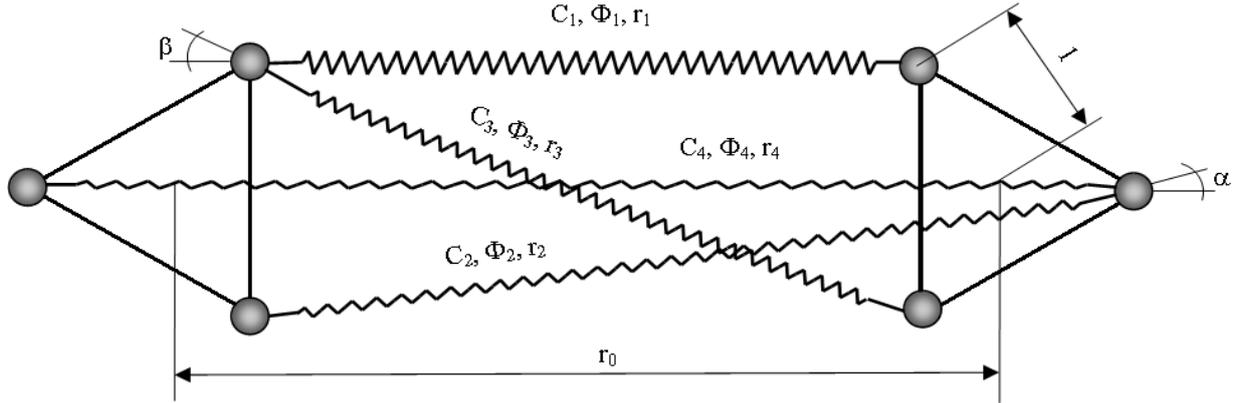


Рис.5.1. Модель атомов-треугольников

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

$$\Pi(r) = D \left[\left(\frac{\rho}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho}{r} \right)^6 \right], \quad (5.1)$$

где D — энергия взаимодействия; ρ — параметр, характеризующий протяженность взаимодействия. Потенциал (5.1) — 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

$$C_i = \Pi''(r)|_{r=r_i}. \quad (5.2)$$

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 ρ . Введем на их основе два безразмерных параметра — относительный размер частицы ζ и относительную протяженность взаимодействия η :

$$\zeta = \frac{l}{r_0}, \quad \eta = \frac{\rho}{r_0}, \quad (5.3)$$

где l — характерный размер частицы, равный расстоянию от центра треугольника до его вершин. Используя геометрию модели (см. рис. 5.1), получим:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_0(1 - \zeta), & r_2 &= r_0\sqrt{1 + \zeta + \zeta^2}, \\ r_3 &= r_0\sqrt{(1 - \zeta)^2 + 3\zeta^2}, & r_4 &= r_0(1 + 2\zeta). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Проецируя сумму сил, действующих на частицу, на горизонтальное направление (см. рис. 5.1) получим

$$2f(r_1) + 4f(r_2) \cos \alpha + 2f(r_3) \cos \beta + f(r_4) = 0. \quad (5.5)$$

Здесь $f(r) = -\Pi'(r)$ — сила взаимодействия. Уравнение (5.5) дает следующее соотношение между введенными выше безразмерными параметрами:

$$\eta^6 = \frac{\frac{1}{(1 - \zeta)^7} + \frac{2 + \zeta}{(1 + \zeta + \zeta^2)^4} + \frac{1 - \zeta}{((1 - \zeta)^2 + 3\zeta^2)^4} + \frac{1}{2(1 + 2\zeta)^7}}{\frac{1}{(1 - \zeta)^{13}} + \frac{2 + \zeta}{(1 + \zeta + \zeta^2)^7} + \frac{1 - \zeta}{((1 - \zeta)^2 + 3\zeta^2)^7} + \frac{1}{2(1 + 2\zeta)^{13}}}. \quad (5.6)$$

5.3. Устойчивость системы из двух частиц

Считая перемещения и повороты частиц малыми, представим энергию деформирования рассматриваемой системы в виде квадратичной формы деформаций [20]:

$$U = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\kappa}, \quad (5.7)$$

тогда сила и момент взаимодействия вычисляются по формулам

$$\mathbf{F} = \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\kappa}, \quad \mathbf{M} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\kappa}. \quad (5.8)$$

Здесь $\boldsymbol{\varepsilon}$ и $\boldsymbol{\kappa}$ — векторы деформации:

$$\boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{r}_0 \times (\boldsymbol{\varphi}_1 + \boldsymbol{\varphi}_2), \quad \boldsymbol{\kappa} \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{\varphi}_2 - \boldsymbol{\varphi}_1, \quad (5.9)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ — вектор, соединяющий центры масс частиц; \mathbf{r}_0 — значение \mathbf{r} в положении равновесия; $\boldsymbol{\varphi}_1$ и $\boldsymbol{\varphi}_2$ — векторы малого поворота частиц; коэффициенты \mathbf{A} , \mathbf{B} и \mathbf{G} — тензоры жесткостей связей. В линейной теории тензоры жесткостей являются константами, которые могут быть вычислены по формулам [20]:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= - \sum_{k,n} \boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi}_{kn}^0), & \mathbf{B} &= \frac{1}{2} \sum_{k,n} \boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi}_{kn}^0) \times (\boldsymbol{\rho}_k + \boldsymbol{\rho}_n), \\ \mathbf{G} &= \frac{1}{2} \sum_{k,n} \left[\frac{1}{2} \mathbf{r}_0 \times \boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi}_{kn}^0) \times \mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\rho}_k \times \boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi}_{kn}^0) \times \boldsymbol{\rho}_n + \boldsymbol{\rho}_n \times \boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi}_{kn}^0) \times \boldsymbol{\rho}_k \right], \end{aligned} \quad (5.10)$$

где $\boldsymbol{\xi}_{kn}^0$ — разность между абсолютными радиус-векторами материальных точек, принадлежащих разным частицам в исходной конфигурации; $\boldsymbol{\xi}_{kn}$ — тот же вектор в актуальной 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:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{\xi}) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{d\xi} \mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}) = 2\Phi'(\xi^2) \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} + \Phi(\xi^2) \mathbf{E} \\ \mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}) &= \Phi(\xi_{kn}^2) \boldsymbol{\xi}_{kn}, \quad \Phi(\xi_{kn}^2) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{\xi_{kn}} \Pi'(\xi_{kn}). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Здесь Π — потенциал взаимодействия (далее 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

$$\mathbf{A} = A_{11} \mathbf{i} \mathbf{i} + A_{22} \mathbf{j} \mathbf{j}, \quad \mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{G} = G_{33} \mathbf{k} \mathbf{k}; \quad (5.12)$$

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:

$$\begin{aligned}
 A_{11} &= 2C_1 + C_4 + 4C_2 \cos^2 \alpha + 2C_3 \cos^2 \beta - (4\Phi_2 \sin^2 \alpha + 2\Phi_3 \sin^2 \beta) \\
 A_{22} &= 4C_2 \sin^2 \alpha + 2C_3 \sin^2 \beta - (2\Phi_1 + \Phi_4 + 4\Phi_2 \cos^2 \alpha + 2\Phi_3 \cos^2 \beta), \\
 G_{33} &= \frac{1}{4}A_{22}r_0^2 + (C_1 - C_4 + 2C_2 - 2C_3)l^2 + \frac{1}{2}l^2(C_1 + \Phi_1) + l^2(C_4 + \Phi_4), \\
 &\quad + (C_3 + \Phi_3)l^2(\cos \beta - \sqrt{3} \sin \beta)^2 - 2l^2(C_2 + \Phi_2) \cos^2 \alpha; \\
 C_i &\stackrel{\text{def}}{=} \Pi''(r_i), \quad \Phi_i \stackrel{\text{def}}{=} -\Pi'(r_i)/r_i;
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

где r_i — расстояния между материальными точками в отсчетной конфигурации, α, β — углы между связями, определенные на рис. 5.1.

Условием устойчивости системы является положительная определенность квадратичной формы (5.7). Это условие выполняется при удовлетворении неравенств

$$A_{11} > 0, \quad A_{22} > 0, \quad G_{33} > 0. \tag{5.14}$$

Подстановка выражений (5.13) в систему неравенств (5.14) позволяет получить систему неравенств для параметров ζ и η . Далее, исключение из этой системы η с помощью формулы (5.6) дает ограничения, которые требование устойчивости накладывает на относительный размер частицы ζ . В результате с использованием численного решения полученных неравенств удастся показать, что система (5.14) сводится к неравенству $A_{22} > 0$, которое формулирует следующее условие устойчивости для двухчастичной системы:

$$\zeta < \zeta_{\max} = 0.2303935. \tag{5.15}$$

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

$$l < 0.23 r_0. \tag{5.16}$$

5.4. 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 (5.5) и расстояние между ближайшими соседями в решетке становится равным расстоянию между центрами треугольников в системе, рассмотренной в предыдущем разделе. 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 [20]:

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \cdot \cdot \mathbf{A} \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \cdot \cdot \mathbf{B} \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa}^T \cdot \cdot \cdot \mathbf{G} \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa}, \quad (5.17)$$

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

$$\boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \mathbf{u} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi}, \quad \boldsymbol{\kappa} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \boldsymbol{\varphi}; \quad (5.18)$$

где \mathbf{u} и $\boldsymbol{\varphi}$ — перемещение и поворот элемента среды, \mathbf{E} — единичный тензор. Отметим, что в предыдущем разделе символы $\boldsymbol{\varepsilon}$ 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 [20]:

$${}^4\mathbf{A} = A_1 \mathbf{J}_1 + A_2 \mathbf{J}_2 + A_3 \mathbf{J}_3, \quad {}^4\mathbf{B} = 0, \quad {}^4\mathbf{G} = \sqrt{3} G (\mathbf{ikki} + \mathbf{jkkj}), \quad (5.19)$$

где

$$\mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n, \quad \mathbf{J}_2 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \quad (5.20)$$

— 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 взаимодействия только соседних частиц в кристаллической решетке (рис. 5.1) получены в работе [20]:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left(A - D + \frac{(A - D)^2}{A + D} \right), \\ A_2 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left(A + 3D - \frac{(A - D)^2}{A + D} \right), \\ A_3 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left(A - D - \frac{(A - D)^2}{A + D} \right). \end{aligned} \quad (5.21)$$

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

$$Ar_0^2 = A_{11}, \quad Dr_0^2 = A_{22}; \quad G = G_{33}. \quad (5.22)$$

Критерием устойчивости материала является положительная определенность квадратичной формы (5.17). Каждое слагаемое в квадратичной форме является независимым, поэтому приходим к двум условиям:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \cdot^4 \mathbf{A} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} > 0, \quad \boldsymbol{\kappa}^T \cdot \cdot^4 \mathbf{G} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa} > 0. \quad (5.23)$$

Представим тензоры деформации в виде

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_{xx} \mathbf{ii} + \varepsilon_{xy} \mathbf{ij} + \varepsilon_{yx} \mathbf{ji} + \varepsilon_{yy} \mathbf{jj}, \quad \boldsymbol{\kappa} = \kappa_{xz} \mathbf{ik} + \kappa_{yz} \mathbf{jk}. \quad (5.24)$$

Подстановка первой формулы из (5.24) в (5.23) приводит к неравенству

$$A_1(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + 2\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}) + A_2(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yx}^2) + A_3(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + 2\varepsilon_{xy}\varepsilon_{yx}) > 0, \quad (5.25)$$

где A_1, A_2, A_3 представлены в формулах (5.21). Это дает нам четыре независимых условия:

$$\begin{aligned} A_2 > 0, \quad A_2^2 - A_3^2 > 0, \quad A_1 + A_2 + A_3 > 0, \\ (A_1 + A_2 + A_3)^2 - A_1^2 > 0. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Из условия устойчивости системы двух взаимодействующих частиц (5.14) следует положительность параметров A и D , характеризующих продольную и поперечную жесткость взаимодействия. Тогда четыре неравенства (5.26) сводятся к двум неравенствам

$$A > D, \quad D > 0. \quad (5.27)$$

Численный анализ показывает, что первое из этих неравенств удовлетворяется при любых ζ . 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 (5.24) и подставим ее в формулу (5.23). Это приводит к условию

$$G(\kappa_{xz}^2 + \kappa_{yz}^2) > 0, \quad (5.28)$$

которое удовлетворяется при всех положительных $G = G_{33}$.

5.5. Определение макроскопических характеристик материала

Подавляющее большинство физических экспериментов, целью которых является определение макроскопических упругих характеристик материалов, трактуется в рамках безмоментной теории упругости. При таком подходе тензоры напряжений и деформаций считаются симметричными.

Это позволяет определить модули A_1 и $A_2 + A_3$, но никакой физической эксперимент не позволяет найти модули A_2 и A_3 по отдельности.

Как известно, в безмоментной теории упругости может существовать только два независимых модуля упругости, в качестве которых могут быть выбраны A_1 и $A_2 + A_3$. Эти величины однозначно связаны с коэффициентами жесткой упругой среды [20]:

$$C_{1111} = C_{2222} = A_1 + A_2 + A_3, \quad C_{1122} = C_{2211} = A_1; \quad (5.29)$$

модулем сдвига C_{1212} , модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν

$$C_{1212} = A_2 + A_3, \quad E = \frac{(A_1 + A_2 + A_3)^2 - A_1^2}{A_1 + A_2 + A_3}, \quad \nu = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3}. \quad (5.30)$$

Там же приведены формулы для коэффициентов межатомного взаимодействия A и D :

$$A = \frac{\sqrt{3}}{a^2}(C_{1111} + C_{1122}), \quad D = \frac{\sqrt{3}}{a^2} \frac{C_{1111}^2 - C_{1122}^2}{C_{1111} + 3C_{1122}}. \quad (5.31)$$

Таким образом, формулы (5.30) и (5.31) позволяют установить соответствие между тензором жесткости ${}^4\mathbf{A}$ и симметризованным тензором жесткости ${}^4\mathbf{C}$.

5.6. Рассмотрение соседей второго порядка

Условие устойчивости, полученное ранее, совпадает с неравенствами (5.14) 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 между ближайшими соседями в решетке графена не создают жесткую конструкцию —

возможно деформирование решетки, при котором длины указанных связей остаются неизменными. При таком деформировании устойчивость определяется жесткостями дальнейших связей, что ввиду их отрицательности приводит к неустойчивости материала. Таким образом, учет только ближайших соседей недостаточен вследствие 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 (рис. 5.2).

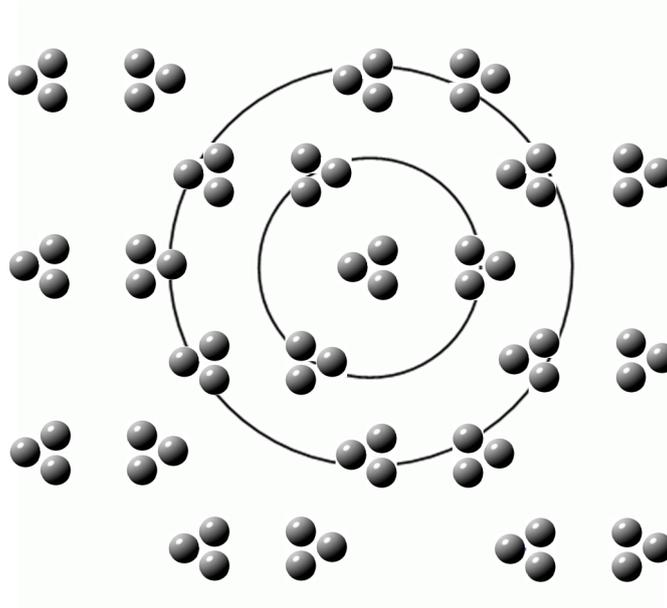


Рис.5.2. Первая и вторая координационные сферы

Будем считать сдвиговую жесткость связи с дальнейшими соседями незначительной в силу их удаленности. Тогда взаимодействие с дальнейшими соседями может рассматриваться как взаимодействие с материальными точками. Уравнение баланса сил имеет вид

$$\tilde{f}_1(r_0) + 2\sqrt{3}\tilde{f}_2(\sqrt{3}r_0) = 0, \quad (5.32)$$

где $\tilde{f}_1(r_0)$ — сумма всех воздействий на первой координационной сфере. Она совпадает с левой частью уравнения (5.5) при $r = r_0$. Слагаемое $\tilde{f}_2(\sqrt{3}r_0)$ отвечает за взаимодействие с дальнейшими соседями. Решение

уравнения (5.32) дает для рассматриваемого случая соотношение, аналогичное (5.6):

$$\eta^6 = \frac{\frac{1}{3^3} + \frac{1}{(1-\zeta)^7} + \frac{2+\zeta}{(1+\zeta+\zeta^2)^4} + \frac{1-\zeta}{((1-\zeta)^2+3\zeta^2)^4} + \frac{1}{2(1+2\zeta)^7}}{\frac{1}{3^6} + \frac{1}{(1-\zeta)^{13}} + \frac{2+\zeta}{(1+\zeta+\zeta^2)^7} + \frac{1-\zeta}{((1-\zeta)^2+3\zeta^2)^7} + \frac{1}{2(1+2\zeta)^{13}}}}. \quad (5.33)$$

Используя подход, предложенный в работе [20], где коэффициенты A_k определены для ближайших соседей, найдем тензоры жесткости для рассматриваемого случая:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left(A - D + 18B + \frac{(A - D)^2}{A + D} \right), \\ A_2 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left(A + 3D + 18B - \frac{(A - D)^2}{A + D} \right), \\ A_3 &= \frac{\sqrt{3}}{12} r_0^2 \left(A - D + 18B - \frac{(A - D)^2}{A + D} \right), \end{aligned} \quad (5.34)$$

где $B < 0$ — коэффициент жесткости связей с соседями второго порядка. Теперь используем соотношение (5.33) для получения условий устойчивости так, как это было сделано при рассмотрении только ближайших соседей. Численное решение неравенств (5.26) дает в случае потенциала Леннарда–Джонса

$$\zeta_{\min} < \zeta < \zeta_{\max}, \quad \zeta_{\min} = 0.0740635, \quad \zeta_{\max} = 0.2257064. \quad (5.35)$$

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

$$0.074 r_0 < l < 0.226 r_0, \quad (5.36)$$

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 графена.

5.7. Построение обобщенного парного моментного потенциала

Предложенная ранее модель позволяет стабилизировать двумерную решетку графена, однако она не позволяет достигнуть полного согласия со значениями упругих модулей графита. Согласно работе [19], отношение коэффициента поперечной жесткости D к коэффициенту продольной жесткости A , определенное на основе экспериментальных значений упругих модулей, составляет 55 %. Воспользуемся зависимостями (5.13), выразив значения жесткостей C_i через параметр ζ , чтобы построить отношение A_{22}/A_{11} . Данное соотношение равно отношению D/A , и в пределах зоны устойчивости (5.36) составляет величину порядка 2 %. Столь значительное расхождение требует построения на основе рассмотренной ранее 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. Далее будет рассмотрен второй путь, позволяющий получить устойчивую решетку графена с заданным отношением продольной и поперечной жесткостей.

Рассмотрим общий вид моментного потенциала, способного образовывать решетку графена на плоскости [7, 8]:

$$U(R, \gamma, \kappa) = \Pi_0(r) + \Pi_1(r) \sin(n\gamma) \sin\left(\frac{n\kappa}{2}\right). \quad (5.37)$$

Здесь n — параметр, характеризующий порядок симметрии частицы (для графена $n = 3$); $\Pi_0(r)$ — 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 γ и относительного поворота φ :

$$\gamma = \theta - \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2), \quad \kappa = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (5.38)$$

где углы φ_i отвечают за поворот i -й частицы вокруг собственного центра масс, θ — угол, определяющий направление прямой, соединяющей частицы. Все углы отсчитываются относительно некоторой фиксированной прямой. Жесткости межатомных связей могут быть найдены по формулам

$$A_{11} = U''_r, \quad A_{22} = \frac{1}{r^2} U''_\gamma, \quad G_{33} = U''_\kappa, \quad (5.39)$$

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

Формула (5.37) для потенциала взаимодействия получена впервые в работе [7] с использованием рассмотренной выше модели атома-треугольника. В результате разложения потенциалов взаимодействия между точками в ряд по малому параметру $\varepsilon = \zeta/\eta = l/\rho$ в работе [7] для $\Pi_0(r)$ и $\Pi_1(r)$ получены формулы

$$\begin{aligned} \Pi_0 &= 9D \left[\left(\frac{\rho}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho}{r}\right)^6 \right] + 324D \left[2 \left(\frac{\rho}{r}\right)^{14} - \left(\frac{\rho}{r}\right)^8 \right] \left(\frac{l}{\rho}\right)^2, \\ \Pi_1 &= 144D \left[-14 \left(\frac{\rho}{r}\right)^{15} + 5 \left(\frac{\rho}{r}\right)^9 \right] \left(\frac{l}{\rho}\right)^3, \end{aligned} \quad (5.40)$$

где l — характерный размер треугольника, ρ — протяженность взаимодействия. Зная жесткости связей и выражая их через параметр $\zeta = \frac{l}{r_0}$ так, как это делалось в предыдущих разделах, получим область устойчивости, аналогичную (5.36):

$$0.092 r_0 < l < 0.295 r_0, \quad (5.41)$$

где r_0 — расстояние между атомами в равновесной конфигурации. Приравняв отношение жесткостей взаимодействия к известному значению для графита [11, 20]:

$$A_{11}/A_{22} = 2.1 \quad (5.42)$$

определим относительный размер частицы

$$\zeta = 0.27 \quad (5.43)$$

т. е. значение параметра ζ в этом случае лежит в области устойчивости (5.41).

Исследуемый в работе [7] потенциал был построен в предположении малых ε , 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 (5.37) для моделирования решетки графена

$$U(r, \gamma, \kappa) = D_1 \left[\left(\frac{\rho}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho}{r} \right)^6 \right] + D_2 \left(\frac{\rho}{r} \right)^m \sin(3\gamma) \sin \left(\frac{3\kappa}{2} \right). \quad (5.44)$$

Коэффициент D_2 отвечает за моментный вклад во взаимодействие между частицами (при $D_2=0$ потенциал (5.44) 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_θ составляющие вектора силы и величина вектора момента M^C , определенного относительно середины отрезка, соединяющего частицы, вычисляются по формулам

$$F_r = \frac{\partial U}{\partial r}, \quad F_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad M^C = \frac{\partial U}{\partial \kappa}. \quad (5.45)$$

В положении равновесия все компоненты усилий должны быть равны нулю. Исходя из этого можно вычислить равновесные углы γ_0 и κ_0 , а также равновесное расстояние между частицами r_0 как функцию коэффициентов D_1 и D_2 . Коэффициенты жесткостей связей определим из формул (5.39). В положении устойчивого равновесия жесткости связей, выраженные как функции D_1 и D_2 , должны быть положительны. По структуре они будут похожи на неравенства (5.14), но коэффициенты A_{22} и G_{33} бу-

дут различаться только положительным множителем, поэтому имеем не три, а два независимых условия устойчивости.

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

$$r_0 = \rho \left(1 + \frac{D_2}{D_1} \right)^{1/6}. \quad (5.46)$$

Условия положительности A_{11} и A_{22} , а также соотношение для жесткостей (5.42) приводят нас к системе

$$\frac{D_1}{D_2} = -1.26, \quad D_2 < 0. \quad (5.47)$$

Положим равновесное расстояние между частицами равным межатомному расстоянию в решетке графена, тогда $r_0 = 0.142$ нм. Пользуясь формулой (5.46), вычислим параметр потенциала Леннарда–Джонса ρ . Зная ρ и r_0 и используя значение $A_{11} = 730$ Н/м из работы [20], из формул (5.39) и (5.47) получаем следующие значения параметров:

$$\rho = 0.184 \text{ нм}; \quad D_1 = 0.266 \text{ эВ}, \quad D_2 = -0.210 \text{ эВ}. \quad (5.48)$$

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

5.8. Выводы

В данной главе представлена модель, описывающая двумерную кристаллическую решетку графена. 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. Этот баланс является существенным для частиц с малыми характерными размерами. Таким образом, данная модель позволяет обеспечить устойчивость решетки графена. Однако расчеты показывают, что она дает сильно заниженное отношение поперечной жесткости связей к продольной. Для решения этой проблемы предложен обобщенный моментный потенциал, описывающий взаимодействие частиц общего вида, позволяющий задать отношение жесткостей, согласующееся с экспериментальными данными. Полученные результаты могут быть использованы как для теоретических расчетов, так и для компьютерного моделирования углеродных наносистем.

Глава 6

Кристаллы со структурой алмаза при моментном взаимодействии

6.1. Кристаллы со структурой алмаза

Как известно, углерод в природе может существовать в различных формах (аллотропных модификациях), одной из которых является алмаз. Кристаллическая решетка алмаза является сложной двухатомной, т. е. содержит атомы двух типов, различающиеся по геометрическому расположению окружающих их атомов. Плотность упаковки решетки алмаза очень низкая — она составляет лишь 46 % от плотности ГЦК (гранецентрированной кубической) решетки, но по твердости кристаллы алмаза превосходят все известные минералы. Такое странное сочетание свойств связано с ковалентной природой взаимодействия между атомами углерода, для которой характерна направленность межатомных связей. Кроме алмаза, аналогичной решеткой обладают другие элементы четвертой группы: кремний, германий и α -олово. Однако при увеличении атомарного номера ковалентное взаимодействие ослабевает, в результате чего олово уже может существовать и в металлической модификации, для которой характерна плотная упаковка атомов, а следующий элемент четвертой группы — свинец — встречается только в виде плотноупакованного металла. Элементы со структурой алмаза широко используются в полупроводниковых нанотехнологиях, с чем связан повышенный интерес к ним в последние десятилетия.

Алмаз стабилен при высоких давлениях и метастабилен при нормальных условиях, хотя и может при них существовать неопределенно долго. При нагревании он переходит в графит (температура перехода составляет для синтетических микропорошков 450–500 °С, для кристаллов с размерами от 0.6 до 1 мм эта температура повышается до 600–700 °С и зависит от совершенства структуры, количества и характера примесей).

Элемент кристаллической решетки алмаза показан на Рис. 6.1. Как

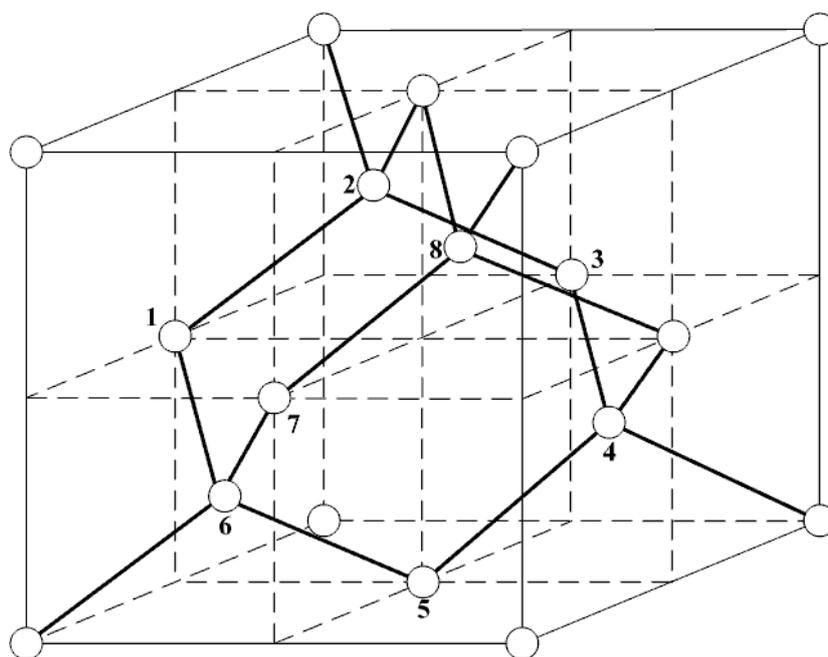


Рис.6.1. Решетка алмаза

видно, кристалл обладает кубической симметрией. Изображенные на рисунке атомы расположены по вершинам куба, в центре его граней (атомы 1, 5, 7) и в центрах четырех несмежных октантов куба (атомы 2, 4, 6, 8). Решетка может быть получена из ОЦК (объемоцентрированной кубической) удалением с первой координационной сферы каждого второго атома так, чтобы оставшиеся атомы лежали на вершинах тетраэдра. Каждый атом находится в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома, угол между ковалентными связями составляет $109^{\circ} 28'$.

6.2. Нахождение связи микро- и макропараметров

В работе [29] получены следующие формулы для тензора жесткости кристаллической решетки алмаза

$$\begin{aligned}
 {}^4\mathbf{C} &\stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^4\mathbf{C}', \\
 {}^4\mathbf{C}^* &= \frac{a^2}{V_0} \left((c_A - c_D) \sum_{\alpha=1}^4 \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{2}{3} c_D \mathbf{J}_{23} \right), \\
 {}^4\mathbf{C}' &= \frac{a^2}{V_0} \frac{(c_A - c_D)^2}{(c_A + 2c_D)} \left(\sum_{\alpha=1}^4 \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{4}{9} \mathbf{E} \mathbf{E} \right),
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

где a — длина межатомной связи; V_0 — объем элементарной ячейки; c_A и c_D — продольная и поперечная жесткости связи; \mathbf{n}_α — орт направления связи; \mathbf{E} — единичный тензор; \mathbf{J}_{23} — изотропный тензор 4-го ранга:

$$\mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n, \tag{6.2}$$

где \mathbf{e}_k и \mathbf{e}_n — векторы произвольного ортонормированного базиса. В формуле (6.2) используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу. Формулы (6.1) получены для взаимодействия только между ближайшими соседями по кристаллической решетке.

При выводе формул (6.1) на микроуровне использовалась моментная теория, согласно которой атомы моделируются твердыми телами, взаимодействующими посредством сил и моментов. Взаимодействие считается парным, что отличает данный подход от многочастичного взаимодействия и его частного случая — углового взаимодействия, часто используемого для описания решетки алмаза. Следствием моментного подхода является наличие поперечной жесткости c_D — силовое взаимодействие перестает быть центральным, что позволяет учесть направленность связи и стабилизировать кристаллическую решетку с такой низкой плотностью упаковки, как у алмаза. Отметим, что несмотря на моментное рассмотрение на микроуровне, на макроуровне удастся ограничиться безмоментной теорией упругости, которой и соответствует тензор жесткости (6.1).

Вычислим проекции тензора ${}^4\mathbf{C}$ в ортонормированном базисе $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, направленном вдоль ребер кубической подрешетки. Такую ориентацию базиса принято обозначать кристаллографическими индексами (100). Векторы \mathbf{n}_α , задающие направления связей атома с его ближайшими соседями, могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}), & \mathbf{n}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{n}_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}), & \mathbf{n}_4 &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (6.3)$$

Подставляя представления (6.3) в формулы (6.1), получаем выражения для компонент тензора жесткости ${}^4\mathbf{C}$:

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} = \frac{4a^2}{9V_0}(c_A + 2c_D), \quad (6.4)$$

$$C_{12} = C_{23} = C_{31} = \frac{4a^2}{9V_0}(c_A - c_D), \quad (6.5)$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66} = \frac{2a^2}{V_0} \frac{c_{ACD}}{c_A + 2c_D}. \quad (6.6)$$

Здесь использованы сокращенные обозначения для компонент тензора жесткости, в частности

$$C_{11} \stackrel{\text{def}}{=} C_{1111}, \quad C_{12} \stackrel{\text{def}}{=} C_{1122}, \quad C_{44} \stackrel{\text{def}}{=} C_{1212}. \quad (6.7)$$

Отметим, что для модулей упругости (6.4) и (6.5) выражение для поправочного слагаемого, соответствующего тензору ${}^4\mathbf{C}'$, оказывается равным нулю, что упрощает расчеты.

Объем элементарной ячейки, с использованием выражений (6.3), может быть вычислен по формулам

$$V_0 = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{b}_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} a(\mathbf{n}_\alpha - \mathbf{n}_4); \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (6.8)$$

что дает

$$V_0 = \frac{16\sqrt{3}}{9} a^3. \quad (6.9)$$

Подставляя полученную формулу в (6.4)–(6.6), окончательно получаем выражения для трех независимых упругих постоянных, выраженные через жесткости межатомных связей и межатомное расстояние:

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{12a}(c_A + 2c_D), \quad C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{12a}(c_A - c_D), \quad C_{44} = \frac{3\sqrt{3}}{8a} \frac{c_{ACD}}{c_A + 2c_D}. \quad (6.10)$$

Для модуля Юнга E , соответствующего растяжению кристалла в любом из направлений $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, получаем

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} = \frac{3\sqrt{3}}{4a} \frac{c_{ACD}}{2c_A + c_D}. \quad (6.11)$$

Модуль объемного сжатия K может быть определен по формуле:

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \frac{\sqrt{3}}{12a} c_A. \quad (6.12)$$

Как и следовало ожидать, модуль объемного сжатия зависит только от коэффициентов c_A (характеризующих продольную жесткость связи) и не зависит от коэффициентов c_D (характеризующих поперечную жесткость).

6.3. Определение параметров межатомных связей

Ранее мы получили на основании микроскопического представления для тензора жесткости, что рассматриваемый материал имеет три независимых модуля упругости, в качестве которых могут быть выбраны модули (6.10). Этот факт может быть получен и в результате прямого применения условий кубической симметрии к тензору жесткости произвольного вида. Если для рассматриваемого материала значения указанных модулей известны, то при известном межатомном расстоянии a формулы (6.10) позволяют определить микроскопические характеристики межатомных связей — коэффициенты c_A и c_D . Таким образом, безмоментные макроскопические характеристики материала позволяют найти не только чисто силовую характеристику межатомной связи c_A , но и коэффициент c_D , характеризующий поперечную жесткость межатомной связи

и присутствующий только при наличии моментного взаимодействия на микроуровне.

В табл. 6.1 приведены некоторые экспериментальные данные для упругих постоянных алмаза, а также кремния и германия, которые тоже имеют структуру алмаза. Как видно из таблицы, эти значения существенно различаются в зависимости от методики эксперимента, так что можно говорить лишь о наиболее вероятном интервале значений упругих постоянных. Значения модуля Юнга и коэффициента объемного сжатия получены по формулам (6.11) и (6.12).

Таблица 6.1

Экспериментальные значения упругих постоянных алмаза, кремния и германия, ГПа

Элемент	C_{11}	C_{12}	C_{44}	K	E	Источник
C (алмаз)	1076	275	519	542	964	[59]
	1079	124	578	442	1053	[61]
	1080	125	577	443	1054	[55]
Si (кремний)	166	64	80	98	130	[74]
	168	65	80	99	132	[70]
	172	63	99	99	138	[49]
Ge (германий)	126	44	67	71	103	[74]
	129	48	67	75	103	[60]

Используя данные из табл. 6.1 для C_{11} , C_{12} и величину межатомного расстояния a , из формул (6.10) получаем значения коэффициентов продольной и поперечной жесткостей межатомных связей в кристаллах, которые приведены в табл. 6.2. Например, данные из работы [59] и значение $a = 0.154$ нм дают следующие значения жесткостей межатомных связей в кристаллах алмаза:

$$c_A = 578 \text{ Н/м}, \quad c_D = 285 \text{ Н/м}. \quad (6.13)$$

Согласно полученным значениям (6.13), поперечная жесткость связи примерно в два раза меньше продольной:

$$c_D/c_A = 0.49. \quad (6.14)$$

Межатомное расстояние в кристаллах кремния $a = 0.235$ нм, в кристаллах германия $a = 0.245$ нм. Используем найденные коэффициенты про-

дольной и поперечной жесткости и формулы (6.10) для определения значений постоянной C_{44} (см. табл. 6.2).

Таблица 6.2

Расчетные значения упругих постоянных алмаза, кремния и германия

Элемент	c_A , Н/м	c_D , Н/м	c_d/c_a	C_{44} эксп., ГПа	C_{44} расч., ГПа	отклонение, %
C (алмаз) $a = 0.154$ нм	578	285	0.49	519	605	16.6
	472	340	0.72	578	587	1.6
	473	340	0.72	577	588	1.9
Si (кремний) $a = 0.235$ нм	160	55	0.34	80	90	12.5
	162	56	0.35	80	91	13.8
	162	59	0.36	99	94	5.1
Ge (германий) $a = 0.245$ нм	121	46	0.38	67	70	4.5
	127	46	0.36	67	71	6.0

Как видно из табл. 6.2, максимальное отклонение расчетных значений C_{44} от экспериментальных не превышает 16,6 %, а минимальное составляет 1,6 %. Однако, если принять во внимание разброс в экспериментальных данных, максимальное расхождение вполне укладывается в погрешность эксперимента. Таким образом, можно заключить, что используемая методика расчета дает хорошее совпадение с экспериментальными значениями упругих постоянных.

6.4. Выводы

Для кристаллов, имеющих структуру алмаза (углерод, кремний, германий), были определены характеристики межатомных связей. Показано, что отношение поперечной жесткости ковалентной связи к продольной для атомов углерода лежит в промежутке от 0.50 до 0.72. Отметим, что в работе [20] для этого отношения на основании моментного рассмотрения решетки графена было получено значение 0.55, попадающее в указанный промежуток. Это позволяет сделать заключение, что моментная модель обладает значительной универсальностью, позволяя с единых позиций и при одном и том же значении параметров описать различные кристаллические структуры углерода.

Для кремния и германия отношение поперечной и продольной жесткостей приблизительно составило $1/3$, что меньше, чем для углерода, однако и в этом случае отношение не является малой величиной. Таким образом, поперечная жесткость ковалентной связи сравнима с продольной, и учет ее необходим для описания ковалентных кристаллов. Кроме того, согласно полученным результатам, в последовательности C–Si–Ge значения жесткостей ковалентной связи убывают с увеличением атомарного номера.

Часть II

Тепловые свойства кристаллов

Глава 7

Уравнения состояния идеальных кристаллов

7.1. Общие сведения

При решении фундаментальных и прикладных задач методами механики сплошной среды основные затруднения возникают, как правило, при выборе определяющих соотношений (уравнений состояния). Для того чтобы понять роль определяющих соотношений, опишем схематично этапы построения теории сплошной среды [17, 40]. На первом этапе определяется само понятие сплошной среды как совокупности взаимодействующих материальных точек (или тел-точек), непрерывно распределенных в пространстве. При этом различают два типа взаимодействий: силовое и моментное. Выбирается способ описания кинематики сплошной среды. Далее записываются геометрические соотношения, связывающие между собой перемещения точек сплошной среды и тензоры деформации. На втором этапе пишется уравнение баланса массы, отражающее тот факт, что масса в любом материальном объеме остается постоянной во времени. На третьем этапе описывается динамика среды. Для некоторого выделенного объема записываются законы изменения количества движения и момента количества движения в интегральной форме. После чего вводятся тензоры напряжений (тензоры Коши, Пиола и др.). В случае чисто силового взаимодействия второе из уравнений динамики дает симметрию тензора напряжений Коши. Далее с использованием

теоремы Гаусса–Остроградского производится переход от интегральной формы записи уравнений динамики к дифференциальной. На четвертом этапе вводится понятие внутренней энергии, записываются первый и второй законы термодинамики. Постулируется, что внутренняя энергия является функцией так называемых определяющих параметров или переменных состояний (тензора напряжений, тензора деформаций, температуры, теплового потока и т. д.). В самом общем случае в результате получается система из восьми скалярных уравнений и одного неравенства (уравнения баланса массы, проекций уравнений баланса количества движения и момента количества движения, уравнения баланса энергии и второго закона термодинамики), к которой следует прибавить геометрические соотношения. Данная система не замкнута (число неизвестных превосходит число уравнений). Объясняется это тем, что до сих пор ничего не говорилось о свойствах самой среды. Перечисленные выше уравнения являются законами природы и должны выполняться независимо от выбираемой нами модели материала. Для описания конкретного материала необходимо установить связь между определяющими параметрами. Уравнения, связывающие определяющие параметры, называются уравнениями состояния или определяющими соотношениями. Например, простейшим уравнением состояния одномерного упругого континуума является закон Гука.

Как же можно получить уравнение состояния? Фундаментальные законы природы, такие как первый и второй законы термодинамики, принцип материальной объективности (принцип независимости от системы отсчета), позволяют получить лишь некоторые ограничения на структуру определяющих уравнений [17, 40]. При этом сохраняется значительный произвол в их построении. Казалось бы естественным решением данной проблемы является применение экспериментальных методов. Однако получение экспериментальных данных возможно лишь в небольшом диапазоне параметров, далеко от того, который требуется на практике. В результате эмпирические уравнения состояния часто используются за пределами того диапазона параметров, в котором они были получе-

ны. В работе [68] показано, что это может приводить к различного рода неустойчивостям и физически некорректным результатам.

Альтернативный подход к получению уравнений состояния предлагается в статистической физике [32]. Полагается, что вся информация о макроскопической системе (материале) содержится в так называемой статистической сумме, которая представляет собой интеграл по фазовому пространству Ω :

$$Q = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int_{\Omega} e^{-\frac{H}{kT}} d\Omega, \quad (7.1)$$

где N — число атомов; k — постоянная Больцмана; \hbar — постоянная Планка; H — Гамильтониан системы; T — температура. Проблема заключается в том, что гамильтониан в случае реальных потенциалов межатомного взаимодействия имеет весьма сложный вид. Поэтому интеграл (7.1) даже при $N = 1$ редко может быть вычислен точно. В случае больших N численное решение подобной задачи также становится практически невозможным. Однако существует ряд моделей [50, 52], позволяющих вычислить статистическую сумму приближенно. Как правило, это возможно только в предположении о линейном характере взаимодействий между атомами (квазигармоническое приближение). В таком случае твердое тело может быть представлено в виде совокупности независимых гармонических осцилляторов с различными собственными частотами. Основная задача заключается в аппроксимации спектра собственных частот. Простейшие способы аппроксимации были предложены в работах Эйнштейна [52] и Дебая [50]. Недостатком квазигармонических моделей является то, что они не применимы в области высоких температур, при которых тепловые колебания атомов становятся существенно нелинейными.

Другой подход, основанный на представлении твердого тела совокупностью взаимодействующих частиц, движущихся по законам классической механики, стал интенсивно развиваться в последние годы благодаря повышению интереса к исследованию механического поведения наноструктурных систем [6, 10, 20, 35]. В результате осреднения уравнений динамики частиц возможно аналитически вывести макроскопиче-

ские уравнения состояния, что было показано в работах [25, 28, 56] на примере одномерного кристалла. В работах [25, 28, 56] для дискретных систем вводились микроскопические аналоги давления, тепловой энергии и других макроскопических величин. Затем проводилось осреднение этих величин по времени и разложение в ряды по малому параметру, характеризующему тепловое движение.

Данная глава посвящена обобщению и развитию подходов [25, 56]. Рассматривается множество частиц, формирующих идеальную кристаллическую решетку в пространствах различной размерности, что позволяет обобщить уравнения [25, 56], построенные ранее для одномерного кристалла. Для демонстрации возможностей описанного подхода выводится уравнение состояния Ми–Грюнайзена, предполагающее линейную зависимость давления от тепловой энергии:

$$p = p(V, E_T) = p_0(V) + \Gamma(V) \frac{E_T}{V}.$$

Здесь p_0 — “холодное” давление (часть давления, обусловленная деформацией кристаллической решетки); Γ — функция Грюнайзена; E_T — тепловая энергия. Функция Грюнайзена $\Gamma(V)$, как правило, определяется методами статистической физики. Выражение для функции Грюнайзена для одномерной цепочки получено в работе [38]. В трехмерном случае удается выразить $\Gamma(V)$ через так называемую “холодную кривую” — зависимость $p_0(V)$ [51, 71, 73]. Для холодной кривой существует большое количество аналитических выражений и экспериментальных данных [14, 41, 69]. В работе [1] результаты, полученные с использованием моделей [51, 73, 71], записаны в общем виде с помощью введения параметра, при различных значениях которого получаются все вышеперечисленные модели. При этом, как показано в работе [14], искомая зависимость $\Gamma(V)$ для разных моделей отличается весьма значительно. В работе [24] отмечается, что пренебречь зависимостью коэффициента Грюнайзена от вида деформированного состояния можно только в случае изотропных структур или структур, имеющих кубическую симметрию. В общем случае необходимо учитывать тензорные свойства коэффициента Грюнайзена. Кроме того, применение указанных методов в случае ангармонического

потенциала взаимодействия представляется весьма сложной, до конца не решенной задачей. Качественная оценка влияния ангармонических слагаемых приведена в работе [14].

Преимуществом подходов, рассматриваемые в системах [25, 56], является то, что они позволяют получать более точные уравнения состояния, чем уравнение Ми–Грюнайзена. В частности, будет выведена формула для коэффициента Грюнайзена, учитывающая зависимость его от вида деформированного состояния.

7.2. Основные гипотезы и обозначения

Рассмотрим идеальный бесконечный монокристалл в пространстве размерности 1, 2 или 3. Ограничимся кристаллами простой структуры (т. е. не изменяющимися при параллельном переносе на вектор, соединяющий любые два узла кристаллической решетки). Взаимодействие атомов описывается посредством парного центрального потенциала, в качестве примера будут рассмотрены потенциалы Леннарда–Джонса, Ми и Морзе.

Введем оператор осреднения по времени

$$\langle f \rangle(t) = \frac{1}{T} \int_{t-T}^t f(\tau) d\tau, \quad (7.2)$$

где T — некоторый интервал времени, много больший, чем характерный период колебаний атома в решетке. Дополнительно к осреднению по времени целесообразно вводить еще осреднение по пространству (для повышения точности приближений). Однако для простоты ограничимся только осреднением по времени. С использованием оператора (7.2) любая величина f может быть представлена в виде суммы медленно меняющейся во времени осредненной компоненты $\langle f \rangle$ и быстро меняющейся осцилляционной компоненты \tilde{f}

$$f = \langle f \rangle + \tilde{f}.$$

Далее будем считать осцилляционную компоненту малой по сравнению с осредненной.

Кроме того, предполагается, что для осредненных величин может быть использовано длинноволновое приближение [4], согласно которому указанные величины мало изменяются на расстояниях порядка расстояния между ближайшими частицами. Это позволяет считать данное расстояние малым параметром, по которому осредненные уравнения могут быть разложены в ряд.

Введем основные обозначения [28]. Выберем некоторую исходную частицу и пронумеруем индексом α все частицы, с которыми взаимодействует исходная. Обозначим \mathbf{a}_α — векторы, соединяющие исходную частицу с частицей α в отсчетной (недеформированной) конфигурации. Те же векторы в актуальной (деформированной) конфигурации будем представлять в виде суммы осредненной по времени компоненты \mathbf{A}_α и осцилляционной компоненты $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha$. Введем также удельный объем V , приходящийся на одну частицу решетки в актуальной конфигурации. В случае объемного деформирования плотноупакованной кристаллической решетки он может быть вычислен по формуле

$$V = \frac{\sqrt{5-d}}{2} A^d,$$

где A — шаг решетки (расстояние между ближайшими атомами); d — размерность пространства.

Введем в рассмотрение удельную тепловую энергию E_T , приходящуюся на частицу. Под тепловой энергией будет пониматься часть внутренней энергии, соответствующая хаотическому движению частиц. Удельная тепловая энергия может быть представлена в виде суммы двух составляющих: кинетической K_T и потенциальной U_T , определяемых по формулам

$$K_T = \frac{1}{2} m \langle \dot{\tilde{\mathbf{u}}}^2 \rangle, \quad U_T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \Pi(|\mathbf{A}_\alpha + \tilde{\mathbf{A}}_\alpha|) - \Pi(A_\alpha) \rangle, \quad (7.3)$$

где $\tilde{\mathbf{u}}$ — осцилляционная компонента перемещения исходной частицы; A_α — модуль вектора \mathbf{A}_α , Π — потенциал межатомного взаимодействия.

7.3. Вывод тензора напряжений с учетом теплового движения

В соответствии с подходами, изложенными в работах [25, 56], для получения уравнения состояния необходимо знать связь между микро- и макропараметрами состояния. Ограничимся рассмотрением термоупругого материала. Тогда на макроуровне имеем три определяющих параметра: тензор напряжений, тензор деформаций и тепловую энергию. На микроуровне в роли параметров состояния выступают векторы \mathbf{A}_α , определяющие деформацию решетки, векторы $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha$, отвечающие за тепловые эффекты и силы межатомного взаимодействия \mathbf{F}_α . В работе [28] была получена связь тензоров напряжений и деформаций с микропараметрами без учета теплового движения. Приведем вывод формул для тензоров напряжений Коши и Пиола с учетом теплового движения.

Запишем осредненное уравнение динамики отсчетной частицы и проведем следующие преобразования:

$$m\ddot{\mathbf{u}} = \sum_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha} + \mathbf{F}_{-\alpha} \rangle, \quad (7.4)$$

здесь \mathbf{u} — средний вектор перемещения отсчетной частицы. Рассмотрим частицу с индексом $-\alpha$. Напомним, что нумерация частиц проводится таким образом, чтобы для векторов \mathbf{a}_α выполнялось тождество

$$\mathbf{a}_\alpha = -\mathbf{a}_{-\alpha}.$$

Тогда для частицы с индексом $-\alpha$ исходная частица является частицей с индексом α . Используя третий закон Ньютона, можно написать $\mathbf{F}_{-\alpha}(\mathbf{r}) = -\mathbf{F}_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_\alpha)$, где \mathbf{r} — радиус-вектор отсчетной частицы в исходной конфигурации. Осредняя по времени и применяя длинноволновое приближение, получим

$$\langle \mathbf{F}_{-\alpha} \rangle(\mathbf{r}) \approx -\langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle(\mathbf{r}) + \mathbf{a}_\alpha \cdot \overset{\circ}{\nabla} \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle(\mathbf{r}), \quad (7.5)$$

где $\overset{\circ}{\nabla}$ — набла-оператор в отсчетной (недеформированной) конфигурации. С учетом выражений (7.5) (7.4) примет вид

$$\rho_0 \ddot{\mathbf{u}} = \overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{P}, \quad (7.6)$$

где введены обозначения $\mathbf{P} \stackrel{\text{def}}{=} 1/(2V_0) \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle$, $\rho_0 \stackrel{\text{def}}{=} m/V_0$, V_0 — объем элементарной ячейки в отсчетной конфигурации. Видно, что уравнение (7.6) по форме совпадает с уравнением динамики сплошной среды в форме Пиола, поэтому величину \mathbf{P} естественно считать тензором напряжений Пиола.

Получим выражение для тензора напряжений Коши. Нетрудно показать, что в актуальной конфигурации формула (7.5) примет вид

$$\langle \mathbf{F}_{-\alpha} \rangle(\mathbf{R}) \approx -\langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle(\mathbf{R}) + \mathbf{A}_{\alpha} \cdot \nabla \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle(\mathbf{R}), \quad (7.7)$$

где \mathbf{R} — радиус-вектор отсчетной частицы в актуальной конфигурации, ∇ — набла-оператор в актуальной конфигурации. Подставим полученное выражение в уравнение движения (7.4) и разделим обе части уравнения на V , тогда

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \cdot \nabla \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \sum_{\alpha} \nabla \cdot \left(\frac{1}{2V} \mathbf{A}_{\alpha} \right) \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle. \quad (7.8)$$

где $\boldsymbol{\tau} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle$, $\rho \stackrel{\text{def}}{=} m/V$. Покажем, что второе из слагаемых в правой части тождественно равно нулю. Для этого рассмотрим соотношение между \mathbf{A}_{α} и \mathbf{a}_{α} в длинноволновом приближении.

$$\mathbf{A}_{\alpha} = \langle \mathbf{R}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{\alpha}) - \mathbf{R}(\mathbf{r}) \rangle \approx \mathbf{a}_{\alpha} \cdot \overset{\circ}{\nabla} \langle \mathbf{R} \rangle. \quad (7.9)$$

Используя формулу (7.9), получим

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{V} \mathbf{A}_{\alpha} \right) = \frac{1}{V_0} \nabla \cdot \left(\frac{V_0}{V} \left[\overset{\circ}{\nabla} \langle \mathbf{R} \rangle \right]^T \right) \cdot \mathbf{a}_{\alpha}. \quad (7.10)$$

Последнее выражение равно нулю в силу тождества Пиола [37]. В результате уравнение движения (7.8) примет вид

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}, \quad \boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle. \quad (7.11)$$

Данное уравнение по форме совпадает с уравнением динамики сплошной среды в форме Коши. Следовательно, тензор $\boldsymbol{\tau}$ есть ни что иное, как тензор напряжений Коши.

Таким образом, тензоры напряжений Коши и Пиола определяются следующими формулами

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha}(\mathbf{A}_{\alpha} + \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha}) \rangle, \\ \boldsymbol{\tau} &= \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha}(\mathbf{A}_{\alpha} + \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha}) \rangle.\end{aligned}\quad (7.12)$$

Для удобства дальнейших выкладок будем представлять \mathbf{F}_{α} в виде

$$\mathbf{F}(\mathbf{A}) = -\Phi(A^2)\mathbf{A}, \quad \Phi(A^2) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\Pi'(A)}{A}, \quad (7.13)$$

где Π — потенциал взаимодействия между указанными частицами, A — модуль вектора \mathbf{A} .

Отметим, что существует и ряд других способов введения тензора напряжений для дискретных систем. Однако применение их для аналитических выкладок представляется более сложным.

7.4. Разложение в ряды

Итак, уравнения (7.3) и (7.12) задают связь микро- и макропараметров. Следуя описанному выше подходу, проведем разложение в ряды по малому параметру $\tilde{\mathbf{A}}_{\alpha}$, характеризующему тепловое движение.

Для вычисления кинетической составляющей тепловой энергии проведем преобразования, аналогичные преобразованиям, используемым при выводе теоремы о вириале [18]:

$$\langle \dot{\tilde{\mathbf{u}}}^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \dot{\tilde{\mathbf{u}}}^2 dt = \frac{1}{T} (\tilde{\mathbf{u}} \cdot \dot{\tilde{\mathbf{u}}}) \Big|_0^T - \frac{1}{m} \sum_{\alpha} \langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{F}}_{\alpha} \rangle,$$

где использовано уравнение движения $m\ddot{\tilde{\mathbf{u}}} = \sum_{\alpha} \tilde{\mathbf{F}}_{\alpha}$. Считая перемещения и скорости точек ограниченными, пренебрежем первым слагаемым в правой части полученной формулы ввиду его малости для больших T . Тогда получаем

$$K_T = \frac{1}{2} m \langle \dot{\tilde{\mathbf{u}}}^2 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{F}}_{\alpha} \rangle. \quad (7.14)$$

Раскладывая $\mathbf{F}_\alpha = \mathbf{F}(\mathbf{A}_\alpha + \tilde{\mathbf{A}}_\alpha)$ в ряд по малой осцилляционной компоненте $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha$ и оставляя члены до порядка $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2$ включительно, получим

$$K_T = -\frac{1}{4} \sum_{\alpha} [\Phi(A_\alpha^2) \mathbf{E} + 2\Phi'(A_\alpha^2) \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha] \cdot \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle. \quad (7.15)$$

При выводе формулы (7.15) использовано тождество

$$\langle \tilde{\mathbf{u}} \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle^S = -\frac{1}{2} \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle, \quad (7.16)$$

доказанное в дополнении.

Аналогичное разложение потенциальной составляющей тепловой энергии, определенной формулой (7.3), дает выражение, идентичное (7.15), так что в рассматриваемом приближении получаем

$$K_T = U_T = \frac{1}{2} E_T,$$

что, с другой стороны, является прямым следствием теоремы о вириале [18].

Введем тензор тепловых напряжений $\boldsymbol{\tau}_T$:

$$\boldsymbol{\tau}_T \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_0, \quad \boldsymbol{\tau}_0 \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{\tau}|_{\tilde{\mathbf{A}}_\alpha=0} = -\frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \Phi(A_\alpha^2) \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha. \quad (7.17)$$

Применим для тензора тепловых напряжений разложение, аналогичное использованному выше. В результате имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau}_T &= -\frac{1}{2V} \sum_{\alpha} [2\Phi'_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{E} \mathbf{A}_\alpha + \Phi'_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{E} + 2\Phi''_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha] \cdot \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle, \\ E_T &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} [\Phi_\alpha \mathbf{E} + 2\Phi'_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha] \cdot \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle; \quad \Phi_\alpha^{(n)} \stackrel{\text{def}}{=} \Phi^{(n)}(A_\alpha^2). \end{aligned} \quad (7.18)$$

Для того чтобы получить определяющее уравнение в явном виде, необходимо сделать предположение о структуре тензора $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$. Предположим, что этот тензор является шаровым и не зависит от α . Отметим, что второе из этих утверждений, строго говоря, не выполняется при рассмотрении более одной координационной сферы. Однако, как обосновывается в дополнении, это не вносит существенной погрешности в уравнение

состояния Ми–Грюнайзена. Итак, при выполнении указанных предположений тензор $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$ может быть представлен в виде

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle = \frac{1}{d} \kappa^2 \mathbf{E}, \quad \kappa^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle. \quad (7.19)$$

Данное представление позволяет определить тепловое состояние в элементарном объеме полностью одним скалярным параметром, что дает возможность связать полученные результаты с классической термодинамикой, где роль этого параметра играет температура (или тепловая энергия). С использованием (7.19) уравнения (7.18) принимают вид

$$\begin{aligned} \tau_T &= -\frac{\kappa^2}{2dV} \sum_\alpha ((d+2)\Phi'_\alpha + 2\Phi''_\alpha A_\alpha^2) \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha, \\ E_T &= -\frac{\kappa^2}{2d} \sum_\alpha (d\Phi_\alpha + 2\Phi'_\alpha A_\alpha^2). \end{aligned} \quad (7.20)$$

7.5. Определение функции Грюнайзена

Рассмотрим классическое уравнение состояния Ми–Грюнайзена

$$p = p_0(V) + p_T(V, E_T), \quad p_T(V, E_T) = \Gamma(V) \frac{E_T}{V}, \quad (7.21)$$

где p_0 — “холодное” давление, Γ — безразмерный коэффициент Грюнайзена. Обе эти величины, согласно уравнению (7.21), являются функциями только удельного объема V . Найдем связь между давлением, тепловой энергией и удельным объемом в нашем случае. Определим полное, холодное и тепловое давления посредством формул

$$p = -\frac{1}{d} \text{tr } \boldsymbol{\tau}, \quad p_0 = -\frac{1}{d} \text{tr } \boldsymbol{\tau}_0, \quad p_T = -\frac{1}{d} \text{tr } \boldsymbol{\tau}_T.$$

Тогда, используя формулу (7.17) и исключая κ^2 из системы, несложно получить связь давления и тепловой энергии в форме (7.21), где

$$p_0 = \frac{1}{2Vd} \sum_\alpha \Phi_\alpha A_\alpha^2, \quad \Gamma = -\frac{\sum_\alpha ((d+2)\Phi'_\alpha A_\alpha^2 + 2\Phi''_\alpha A_\alpha^4)}{d \sum_\alpha (d\Phi_\alpha + 2\Phi'_\alpha A_\alpha^2)}. \quad (7.22)$$

Из соотношения (7.22) следует, что, вообще говоря, холодное давление и коэффициент Грюнайзена зависят от полной деформации (а не только от ее объемной составляющей, как это обычно предполагается). Зависимость коэффициента Грюнайзена от вида деформированного состояния будет рассмотрена далее. Отметим также, что уравнение Ми–Грюнайзена является, по сути, уравнением первого приближения (в разложениях (7.18) были сохранены только первые слагаемые). Учет слагаемых следующих порядков малости дает возможность получать более точные уравнения состояния.

Рассмотрим теперь случай объемного деформирования. Тогда справедлива формула

$$\mathbf{A}_\alpha = \theta \mathbf{a}_\alpha, \quad \theta \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/d},$$

где V_0 — отсчетное значение удельного объема. Далее удобно перейти от суммирования по атомам к суммированию по координационным сферам, в результате чего формулы (7.22) принимают вид

$$p_0 = \frac{1}{2V_0 d \theta^d} \sum_{k=1}^n N_k \Phi_k A_k^2, \quad \Gamma = - \frac{\sum_{k=1}^n N_k \left((d+2) \Phi'_k A_k^2 + 2 \Phi''_k A_k^4 \right)}{d \sum_{k=1}^n N_k (d \Phi_k + 2 \Phi'_k A_k^2)}, \quad (7.23)$$

где k — номер координационной сферы; n — их число; N_k — число атомов на k -й координационной сфере; $A_k = \rho_k R \theta$ — радиус координационной сферы; $\rho_k = A_k / A_1$ — безразмерные константы решетки; R — радиус первой координационной сферы в отсчетном положении; $\Phi_k^{(n)} = \Phi^{(n)}(A_k^2)$. В случае взаимодействия только ближайших соседей по кристаллической решетке с использованием определения (7.13) для функции $\Phi(A^2)$ формулы (7.23) можно представить в виде

$$p_0 = - \frac{M}{2V_0 d \theta^d} \Pi'(A) A, \quad \Gamma = - \frac{1}{2d} \frac{\Pi'''(A) A^2 + (d-1) [\Pi''(A) A - \Pi'(A)]}{\Pi''(A) A + (d-1) \Pi'(A)}, \quad (7.24)$$

где M — координационное число (число ближайших соседей для атома решетки); $A = R \theta$. Если отсчетное состояние решетки является ненапряженным, то для формулы (7.24) получаем $R \equiv a$, где a — длина связи

(равновесное расстояние в двухатомной системе). Отметим, что согласно формуле (7.24) коэффициент Грюнайзена никак не зависит от структуры кристаллической решетки (при условии, что взаимодействие ограничено первой координационной сферой).

7.6. Важные частные случаи

Ниже приведены формулы для трех классических потенциалов взаимодействия и выражения для холодного давления, рассчитанные для них по формуле (7.24). Потенциал Леннарда–Джонса

$$П(r) = D \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right] \Rightarrow p_0 = \frac{6MD}{dV_0\theta^d} (\theta^{-12} - \theta^{-6}).$$

Потенциал Ми

$$П(r) = \frac{D}{n-m} \left[m \left(\frac{a}{r}\right)^n - n \left(\frac{a}{r}\right)^m \right] \Rightarrow p_0 = \frac{mnMD}{2d(n-m)V_0\theta^d} (\theta^{-n} - \theta^{-m}).$$

Потенциал Морзе

$$П(r) = D \left[e^{2\alpha(a-r)} - 2e^{\alpha(a-r)} \right] \Rightarrow p_0 = \frac{\alpha a MD}{dV_0\theta^{d-1}} \left[e^{2\alpha a(1-\theta)} - e^{\alpha a(1-\theta)} \right].$$

Здесь D — энергия связи; a — длина связи; α — параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы; m, n — параметры потенциала Ми. Далее приведем формулы для коэффициента Грюнайзена, рассчитанного для указанных потенциалов по второй из формул (7.24). Для потенциала Леннарда–Джонса

$$\Gamma = \frac{1}{d} \frac{4(8-d)\theta^6 - 7(14-d)}{(8-d)\theta^6 - (14-d)}.$$

Для потенциала Ми

$$\Gamma = \frac{1}{2d} \frac{(n+2)(n-d+2)\theta^{m-n} - (m+2)(m-d+2)}{(n-d+2)\theta^{m-n} - (m-d+2)}.$$

Для потенциала Морзе

$$\Gamma = \frac{1}{2d} \frac{e^{\alpha a(1-\theta)} (4\alpha^2 a^2 \theta^2 - 2d_1 \alpha a \theta - d_1) - (\alpha^2 a^2 \theta^2 - d_1 \alpha a \theta - d_1)}{e^{\alpha a(1-\theta)} (2\alpha a \theta - d_1) - (\alpha a \theta - d_1)}. \quad (7.25)$$

Здесь $d_1 = d - 1$, $\theta = (V/V_0)^{1/d}$.

Важное практическое значение имеет Γ_0 — коэффициент Грюнайзена, вычисленный при $V = V_0$ ($\theta = 1$), так как в инженерных расчетах зависимостью от объема часто пренебрегают (при малых изменениях объема такое упрощение вполне оправдано). Для потенциала Леннарда–Джонса

$$\Gamma_0 = \frac{11}{d} - \frac{1}{2}; \quad d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 = \frac{19}{6} \approx 3.17. \quad (7.26)$$

Для потенциала Ми

$$\Gamma_0 = \frac{m + n + 4}{2d} - \frac{1}{2}; \quad d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 = \frac{n + m + 1}{6}. \quad (7.27)$$

Для потенциала Морзе

$$\Gamma_0 = \frac{3\alpha a + 1}{2d} - \frac{1}{2}; \quad d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 = \frac{3\alpha a - 2}{6}. \quad (7.28)$$

Отметим, что значения Γ_0 для потенциалов Леннарда–Джонса и Морзе совпадают при $\alpha a = 7$ (независимо от размерности пространства). Согласно полученным формулам, значение коэффициента Грюнайзена быстро убывает с увеличением размерности пространства. Так, для потенциала Леннарда–Джонса

$$d = 1 \Rightarrow \Gamma_0 = 10.5; \quad d = 2 \Rightarrow \Gamma_0 = 5; \quad d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 \approx 3.17.$$

Так как значения Γ_0 для многих материалов известны из экспериментов [41], то формулы (7.26)–(7.28) при $d = 3$ могут использоваться для подбора параметров потенциала на основе экспериментальных данных.

7.7. Сравнение с классическими моделями

Существует много принципиально различных подходов к определению коэффициента Грюнайзена. Наиболее часто используются модели, предложенные в работах [51, 71, 73]. Сравнение, проведенное в работе [1], показало, что все предложенные выше модели могут быть приведены к

обобщенному виду

$$\Gamma(V) = -\frac{4-3n}{6} - \frac{V \frac{d^2}{dV^2}(p_0 V^n)}{2 \frac{d}{dV}(p_0 V^n)}, \quad (7.29)$$

здесь p_0 — “холодное” давление; V — объем элементарной ячейки; n — параметр модели, равный 0, 2/3, 4/3 для [51, 71, 73], соответственно. Таким образом, в данных моделях коэффициент Грюнайзена находится на основе так называемой “холодной кривой”, т. е. зависимости $p_0(V)$. Эта кривая в небольшом промежутке изменения объема может быть сравнительно просто получена экспериментально. Однако, как показано в работе [14], функции Грюнайзена, построенные на основе вышеупомянутых моделей, заметно различаются, а на вопрос, какой модели отдать предпочтение, окончательного ответа на данный момент дано не было.

Подставляя выражение для давления (7.24) в (7.29), получим $\Gamma(V/V_0)$. Зависимости $\Gamma(V/V_0)$ при $\alpha a = 6$ для различных значений параметра n приведены на рис. 7.1. Графики, отвечающие предлагаемой модели и модели [73] практически не различимы. В работе [73] Ващенко и Зубарев, следуя теории свободного объема, рассмотрели колебания атомов в сферически симметричном поле своих соседей. Такая модель приближенно соответствует колебаниям атома в элементарной ячейке кристалла при фиксированных соседях. Можно показать, используя первую из формул (7.24) для $p_0(V)$, что формула (7.29) при $n = 4/3$ дает в точности такую же зависимость $\Gamma(V)$, как вторая из формул (7.24). Таким образом, в случае учета взаимодействий только ближайших соседей предлагаемая модель дает такой же результат, как и модель [73]. При учете следующих координационных сфер результаты будут отличаться.

Проведем сравнение с результатами, полученными в работе [9] на основе классических моделей с учетом экспериментальных данных. На рис. 7.2, 7.3 построены графики зависимости $\Gamma(V/V_0)$, рассчитанные согласно формуле (7.25), а также приведены данные из работы [9] для ряда металлов с гранецентрированной кубической решеткой. Значение параметра αa подбиралось таким, чтобы значения Γ_0 совпадали с пред-

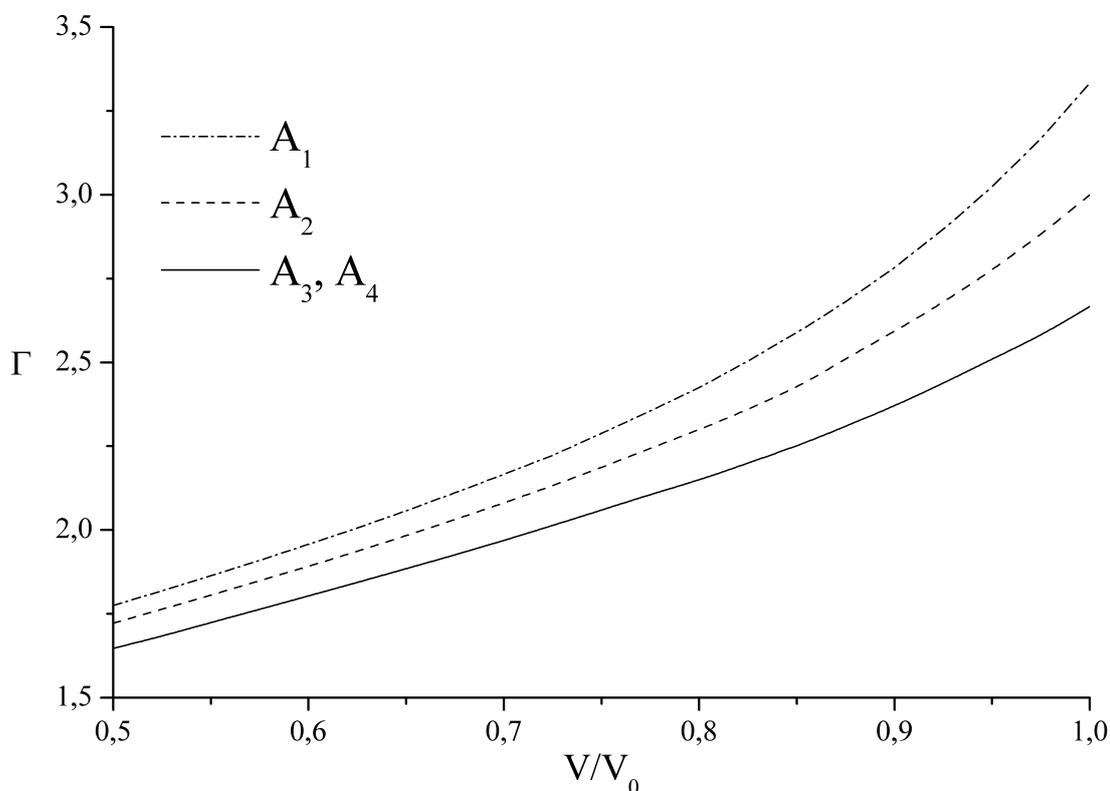


Рис.7.1. Различные модели для функции Грюнайзена. Кривые, соответствующие моделям [51, 71, 73] и предложенной модели, обозначены $A_1 - A_4$ соответственно.

ставленными в работе [9].

Для алюминия и свинца наблюдается совпадение результатов расчетов с экспериментальными данными, погрешность не превосходит 4 %. Для никеля и меди есть довольно значительные отличия, максимальная погрешность 18 %.

7.8. Зависимость коэффициента Грюнайзена от деформированного состояния

Ранее отмечалось, что коэффициент Грюнайзена должен зависеть от полного тензора деформации, а не только от его шаровой части (изменения объема). Оценим, насколько влияет сдвиговая деформация на коэффициент Грюнайзена.

Рассмотрим случай малых деформаций. Разложим уравнение (7.22) в

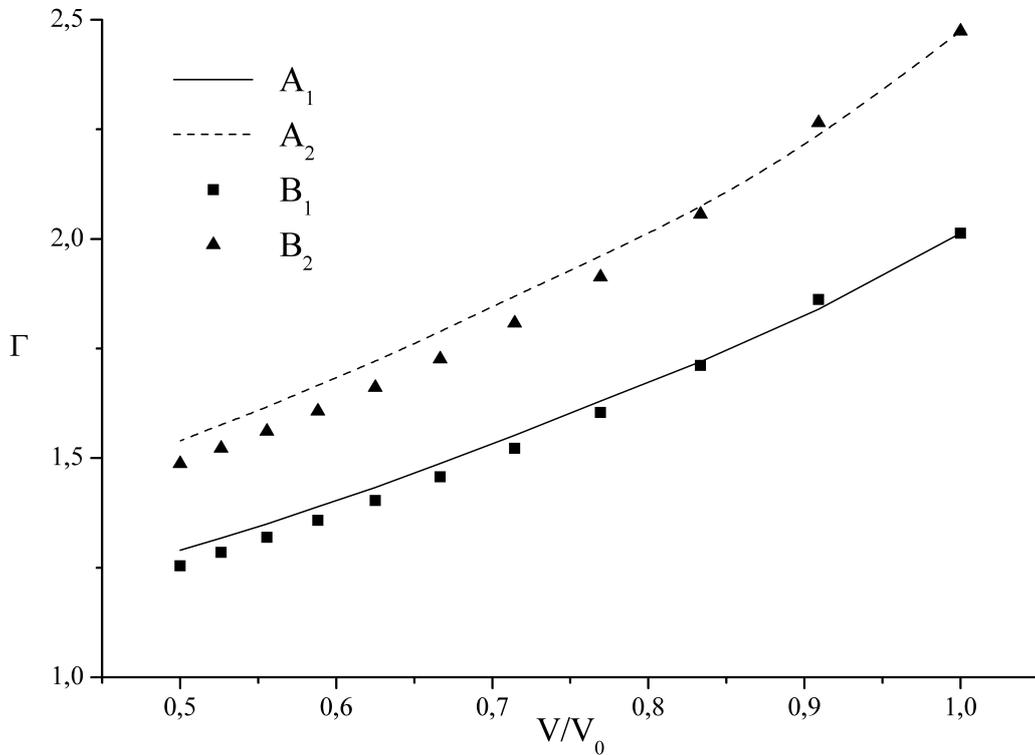


Рис.7.2. Зависимость коэффициента Грюнайзена от объема для алюминия (A_1, B_1) и свинца (A_2, B_2). A_1, A_2 —результаты данной работы; B_1, B_2 —результаты из работы [9]

ряд по малому параметру $(2/a^2) \mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdots \boldsymbol{\varepsilon}$, где $\boldsymbol{\varepsilon}$ — тензор малых деформаций. В данном случае справедливо представление [28]

$$A_\alpha^2 = a_\alpha^2 + 2\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdots \boldsymbol{\varepsilon}.$$

Разложение уравнения (7.22) в ряд с сохранением слагаемых до второго порядка малости приводит к выражению

$$\Gamma(\boldsymbol{\varepsilon}) = \Gamma(0) \left(1 + \eta_1 \sum_{\alpha} \mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdots \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \eta_2 \sum_{\alpha} \mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdots \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\varepsilon} \right), \quad (7.30)$$

где коэффициенты η_1, η_2 определяются параметрами потенциала взаимодействия. Для наиболее распространенных простых решеток тензор $\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha$ является шаровым, а следовательно, в первом приближении коэффициент Грюнайзена, определяемый формулой (7.30), зависит только

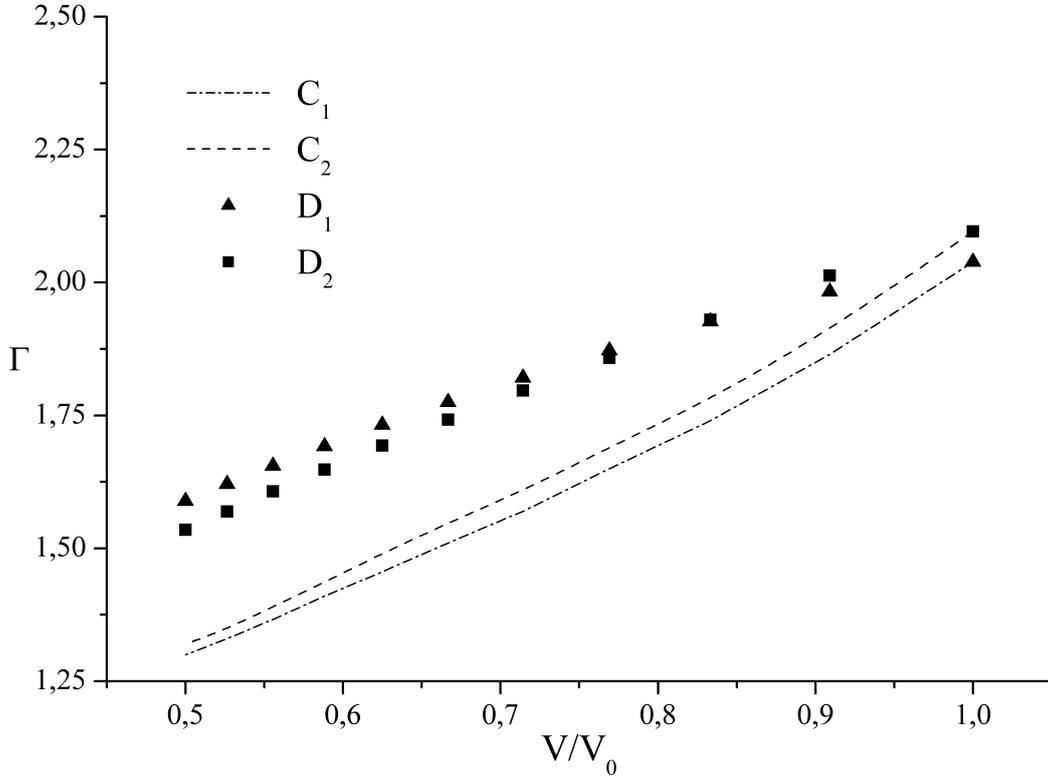


Рис.7.3. Зависимость коэффициента Грюнаизена от объема для алюминия (C_1, D_1) и свинца (C_2, D_2). C_1, C_2 —результаты данной работы, D_1, D_2 —результаты из работы [9]

от объемной деформации. Однако второе приближение уже дает зависимость от деформации формоизменения. Для простоты покажем это на двумерной треугольной решетке при взаимодействии ближайших соседей. В этом случае тензоры, входящие в (7.30), изотропны и имеют вид [28]:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} = 3a^2 \mathbf{E}, \quad \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} = \frac{3}{4} a^4 (\mathbf{E} \mathbf{E} + \mathbf{e}_k \mathbf{E} \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n), \quad (7.31)$$

где $a = |\mathbf{a}_{\alpha}|$, \mathbf{e}_k — орты некоторого Декартова базиса; используется суммирование по повторяющимся латинским индексам от 1 до 2. Подстановка формулы (7.30) в (7.31) дает

$$\Gamma(\boldsymbol{\varepsilon}) = \Gamma_0 \left(1 + 3\eta_1 a^2 \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{3}{4} \eta_2 a^4 \text{tr}^2 \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{3}{4} \eta_2 a^4 \text{dev} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \text{dev} \boldsymbol{\varepsilon} \right).$$

Здесь $\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}$ и $\text{dev}\boldsymbol{\varepsilon}$, соответственно, след и девиатор тензора деформации. В первом приближении след описывает изменение объема: $\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} \approx V/V_0 - 1$, а девиатор характеризует формоизменение при постоянном объеме (сдвиговые деформации). Следовательно, отклонение от объемного деформирования сказывается на значении коэффициента Грюнайзена. Покажем на примере, что в случае больших деформаций эти отклонения могут значительно изменить коэффициент Грюнайзена.

Рассмотрим двумерный кристалл с треугольной решеткой, который подвергается одноосному деформированию вдоль одной из кристаллографических осей. Такое деформированное состояние реализуется, например, в задачах об откольном разрушении. Обозначая относительную деформацию через δ , нетрудно получить следующие выражения для \mathbf{A}_α :

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_{-1} = a\delta, \quad \mathbf{A}_2 = \mathbf{A}_{-2} = \mathbf{A}_3 = \mathbf{A}_{-3} = \frac{1}{2}a\sqrt{3 + (1 - \delta)^2}.$$

График зависимости $\Gamma(V)$ для двух различных способов деформирования (объемного и одноосного) приведен на рис. 7.4 (кривые A1, A2 соответственно).

На графике видно, что при больших деформациях становится существенной зависимость коэффициента Грюнайзена от способа деформирования. Данный факт необходимо учитывать при проведении экспериментов.

7.9. Выводы

В главе обобщен подход к получению уравнений состояния, предложенный в работах [25, 56]. Выведены выражения для тензоров напряжений Коши и Пиола с учетом теплового движения. Получено уравнение состояния в форме Ми–Грюнайзена для идеального двух- и трехмерного кристаллов с простой кристаллической решеткой. Найдена зависимость коэффициента Грюнайзена от объема. Получена связь константы Грюнайзена Γ_0 с параметрами простейших парных потенциалов. Проведено сравнение с расчетами, выполненными в работе [9] на основе экспериментальных данных. Проведено сравнение с наиболее распространенными

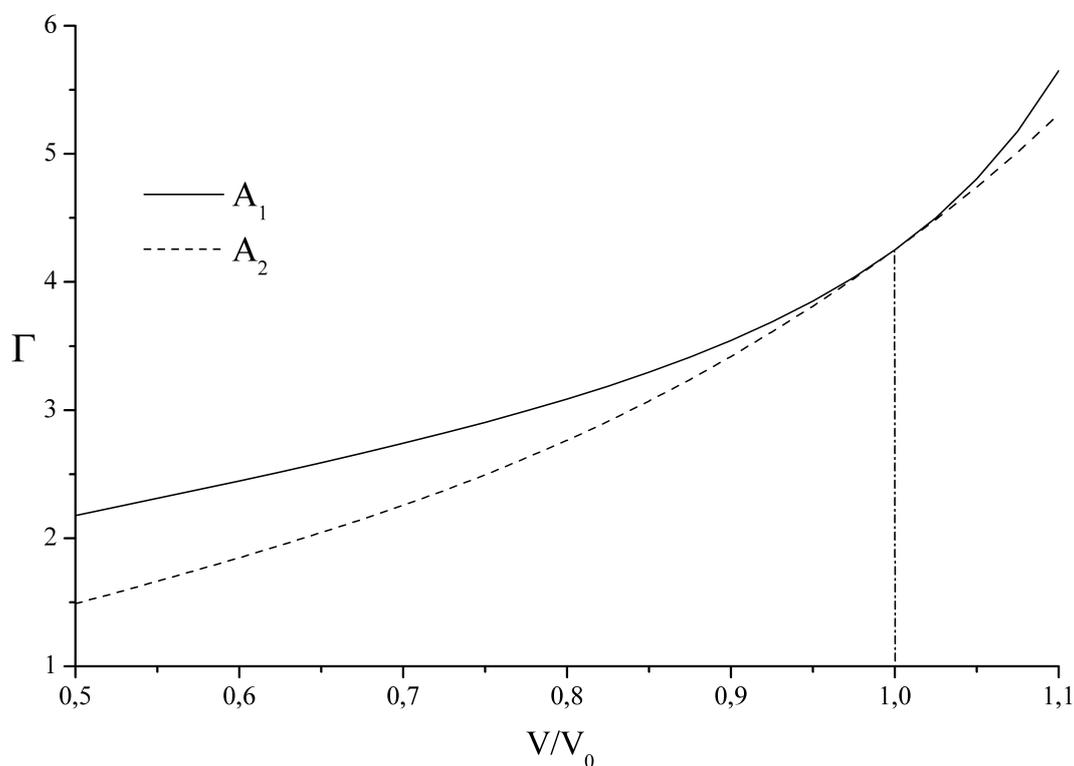


Рис.7.4. Зависимость коэффициента Грюнайзена от объема для различных способов деформирования: A_1 — объемное деформирование; A_2 — одноосное деформирование

ми на практике моделями [51, 71, 73], основанными на использовании “холодной” кривой. Показано, что в случае учета только ближайших соседей полученная функции Грюнайзена совпадает с результатами теории свободного объема [73]. Продемонстрировано, что функция Грюнайзена при больших деформациях существенно зависит от вида деформированного состояния. Определена зависимость коэффициента Грюнайзена от сдвиговых деформаций.

7.10. Дополнение

При разложении в ряд кинетической части тепловой энергии существенную роль сыграло тождество (7.16), позволившее доказать тот факт, что в первом приближении потенциальная и кинетическая части тепловой энергии равны. Приведем его подробное доказательство. Рассмотрим

тензор $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$. Обозначим \mathbf{u} — перемещение исходного атома, \mathbf{u}_α — перемещение атома α . Очевидно, выполняются следующие тождества:

$$\mathbf{A}_\alpha + \tilde{\mathbf{A}}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} \quad \Rightarrow \quad \tilde{\mathbf{A}}_\alpha = \tilde{\mathbf{u}}_\alpha - \tilde{\mathbf{u}}. \quad (7.32)$$

Выражая $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$ через \mathbf{u}_α и \mathbf{u} , получаем

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle = 2\langle \tilde{\mathbf{u}}\tilde{\mathbf{u}} \rangle - 2\langle \tilde{\mathbf{u}}\tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle^S. \quad (7.33)$$

Используется тот факт, что в силу однородности рассматриваемого состояния кристаллической решетки выполняется $\langle \tilde{\mathbf{u}}\tilde{\mathbf{u}} \rangle \equiv \langle \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle$. Из формул (7.32) и (7.33) непосредственно следует тождество

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle = -2\langle \tilde{\mathbf{u}}\tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle^S, \quad (7.34)$$

необходимое для получения формулы (7.15) для кинетической составляющей тепловой энергии.

Рассмотрим теперь $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ — след тензора $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$. Из формулы (7.33) получаем

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle = 2\langle \tilde{\mathbf{u}}^2 \rangle - 2\langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle. \quad (7.35)$$

Для получения уравнения состояния предполагалось, что величину $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ можно считать не зависящей от α . Первое слагаемое в формуле (7.35) — дисперсия перемещений $\langle \tilde{\mathbf{u}}^2 \rangle$ — действительно не зависит от α . Однако второе слагаемое — корреляция $\langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle$ — от α , вообще говоря, зависит. Если эта зависимость для атомов α , принадлежащих одной координационной сфере, может быть и незначительна, то для атомов, принадлежащих разным координационным сферам, корреляции будут существенно различаться — их модуль должен уменьшаться с ростом радиуса сферы. Однако, тем не менее, зависимостью $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ от α можно пренебречь в силу следующих обстоятельств. Во-первых, модуль корреляции меньше дисперсии: $\langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle < \langle \tilde{\mathbf{u}}^2 \rangle$ (и, возможно, существенно меньше). Во-вторых, в уравнение состояния наиболее существенный вклад вносят слагаемые, соответствующие первой координационной сфере. Погрешность в определении $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ для следующих координационных сфер умножается на ма-

лые множители, отвечающие быстрому убыванию межатомного взаимодействия, и, в результате, не вносит существенную ошибку в уравнение состояния.

Глава 8

Теплопроводность в кристаллах

8.1. Общие сведения

При описании процесса теплообмена в периодических структурах с использованием классических уравнений теплопроводности часто возникают серьезные проблемы. Так, теплопроводность в одномерной цепочке частиц на сегодняшний день широко исследуется различными методами, в том числе с помощью компьютерных экспериментов [3, 54, 57]. Кроме того, постоянно ведется изучение тепловых процессов в реальных твердых веществах, жидкостях и газах [46, 48]. Тем не менее вопрос о корректном описании процессов теплообмена [53, 58] как для одномерной решетки, так и для многомерных кристаллов, до сих пор остается открытым. В данной главе исследование процесса теплопроводности в идеальных монокристаллических решетках, а также решетках с дефектами, проведено методами молекулярно-динамического моделирования. Разработанная математическая модель при своей простоте позволяет достаточно подробно изучить процессы теплообмена. В ходе исследований показывается, что теплопроводность в идеальном монокристалле не описывается классическими уравнениями. Однако для кристаллов с дефектами при достаточно больших размерах образца классические соотношения оказываются верны. Кроме того, в этих случаях может быть вычислен коэффициент теплопроводности и исследована его зависимость от числа дефектов, размеров образца и размерности пространства.

8.2. Макроскопическое описание

Рассмотрим классическое уравнение теплопроводности

$$\dot{T} - \beta T'' = 0, \quad (8.1)$$

где T — температура; β — коэффициент, характеризующий теплопроводность; точкой и штрихом обозначены, соответственно, производные по времени t и пространственной координате x . Зададим начальное распределение температуры в виде

$$T|_{t=0} = T_1 + T_2 \sin kx, \quad k = 2\pi/L, \quad (8.2)$$

где T_1 — среднее значение температуры; T_2 и L — амплитуда и пространственный период температурных отклонений. Точное решение уравнения (8.1) с начальными условиями (8.2) и периодом L имеет вид

$$T = T_1 + T_2 e^{-\beta k^2 t} \sin kx. \quad (8.3)$$

Введем в рассмотрение интеграл

$$J(t) = \int_0^L (T(x, t) - T_1)^2 dx. \quad (8.4)$$

Значение $J(t)$ легко может быть вычислено по результатам компьютерного эксперимента. С другой стороны, аналитическое выражение данного интеграла для решения в форме (8.3) имеет вид

$$J(t) = \frac{T_2^2 L}{2} e^{-2\beta k^2 t}. \quad (8.5)$$

Из выражения (8.5) следует формула для вычисления коэффициента β через два известных значения интеграла J :

$$\beta = \frac{1}{2k^2 (t_2 - t_1)} \ln \frac{J(t_1)}{J(t_2)}, \quad (8.6)$$

где t_1 и t_2 — два произвольно выбранных момента времени. Эту формулу будем использовать для получения значения коэффициента β из молекулярно-динамических экспериментов.

8.3. Компьютерный эксперимент

Воспользуемся методом молекулярной динамики, позволяющим эффективно описывать физико-механические процессы в твердых телах [26, 27, 28]. Материал представляет собой совокупность частиц, взаимодействующих посредством модифицированного закона Леннарда–Джонса, для которого сила взаимодействия между частицами рассчитывается по формуле

$$f(r) = \begin{cases} f_{LJ}(r), & 0 < r \leq b, \\ k(r)f_{LJ}(r), & b < r \leq a_{cut}, \end{cases} \quad (8.7)$$

где $f_{LJ}(r)$ — сила взаимодействия для потенциала Леннарда–Джонса; $k(r)$ — модифицирующая функция формы:

$$f_{LJ}(r) = \frac{12D}{a} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{13} - \left(\frac{a}{r} \right)^7 \right], \quad k(r) = \left[1 - \left(\frac{r^2 - b^2}{a_{cut}^2 - b^2} \right)^2 \right]^2. \quad (8.8)$$

где D — энергия связи; a — равновесное расстояние; $b = \sqrt[6]{13/7}$ — расстояние разрыва связи; $a_{cut} = 1.4a$ — расстояние обрезания силы (сохраняющее взаимодействие только ближайших соседей в плотноупакованной решетке). Температура считается пропорциональной средней кинетической энергии набора частиц (в предположении, что средняя скорость для этого набора частиц равна нулю). Рассматривается прямоугольный образец материала с распределением температуры в форме (8.3), где ось Ox направлена вдоль одного из ребер параллелепипеда, L — длина образца вдоль этой оси, размеры образца в ортогональных направлениях выбраны равными $L/4$. На всех границах моделируемого кристалла определены периодические граничные условия, частицы располагаются в узлах плотноупакованной решетки (треугольной в двумерном и гранецентрированной кубической в трехмерном случае). Средняя температура системы принимается равной $T_1 = 3.2 \cdot 10^{-6}T_d$ для двумерного случая, $T_1 = 3.2 \cdot 10^{-5}T_d$ для трехмерного, где $T_d = v_d^2/2$, $v_d = \sqrt{2D/m}$ — скорость диссоциации; m — масса частицы. Амплитуда температурных отклонений берется равной $T_2 = \frac{2}{3}T_1$.

Значение коэффициента β рассчитывается согласно формуле (8.6). Для большей точности $\beta(t)$ берется как среднее из значений β , вычисленных на интервале $[t - 4\tau_0, t + 4\tau_0]$, где τ_0 — период малых колебаний частицы около положения равновесия.

8.4. Результаты моделирования

На рис. 8.1 показано изменение коэффициента β с течением времени, полученное в результате расчета по указанной выше методике для идеального двумерного монокристалла при различных размерах образца. Если бы уравнение (8.1) было справедливо для рассматриваемой модели, расчеты должны были бы дать приблизительно постоянное значение β . Однако, согласно рис. 8.1, коэффициент β растет практически линейно до достижения некоторого критического значения, после которого начинается его быстрый спад, связанный с тем, что изменения температуры по координате x становятся сравнимыми с температурными флуктуациями, обусловленными дискретностью системы. Чем больше образец, тем дольше продолжается линейный рост коэффициента β .

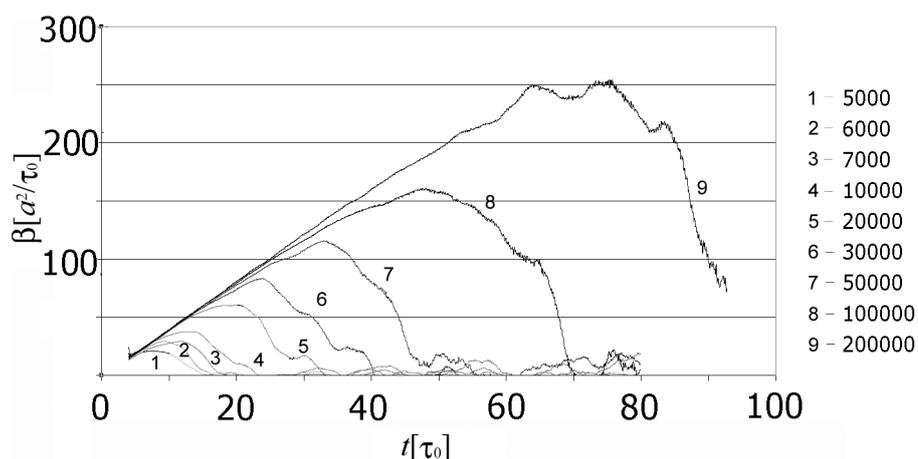


Рис. 8.1. Временная зависимость коэффициента β для идеальных кристаллов при различных размерах образца (числе частиц). Двумерная решетка.

На рис. 8.2 приведены результаты трехмерных расчетов для идеального монокристалла и монокристалла с дефектами (равномерно распре-

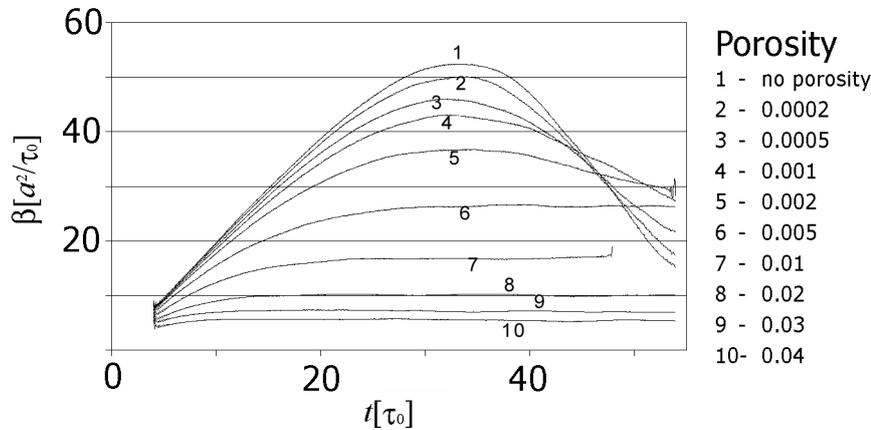


Рис.8.2. Временная зависимость коэффициентов для различной плотности дефектов в материале, а также для случая идеального кристалла. Число частиц равняется 500 000. Трехмерная решетка

деленными вакансиями). Число частиц в образце составило примерно 500 000. В случае отсутствия дефектов и при их малой плотности отчетливо виден рост коэффициента β , за которым следует его плавный спад практически до нуля. Если плотность дефектов достаточно высока, то после переходного процесса зависимость $\beta(t)$ выходит на постоянное значение, что позволяет сделать вывод о том, что в этом случае классическое уравнение теплопроводности (8.1) адекватно описывает распространение тепла в кристалле.

По результатам расчетов было проведено исследование зависимости β от числа дефектов в материале. Выяснилось, что β линейно зависит от величины, обратно пропорциональной квадратному корню из плотности дефектов p (рис. 8.3) с точностью до небольших отклонений, обусловленных недостатком статистических данных. Для трехмерного случая эти отклонения настолько малы, что изображенная линия тренда визуально неотличима от собственно графика зависимости.

На основе этих результатов была получена следующая аппроксимация зависимости β от плотности дефектов:

$$\beta = A(p^{-1/2} - p_0^{-1/2}), \quad (8.9)$$

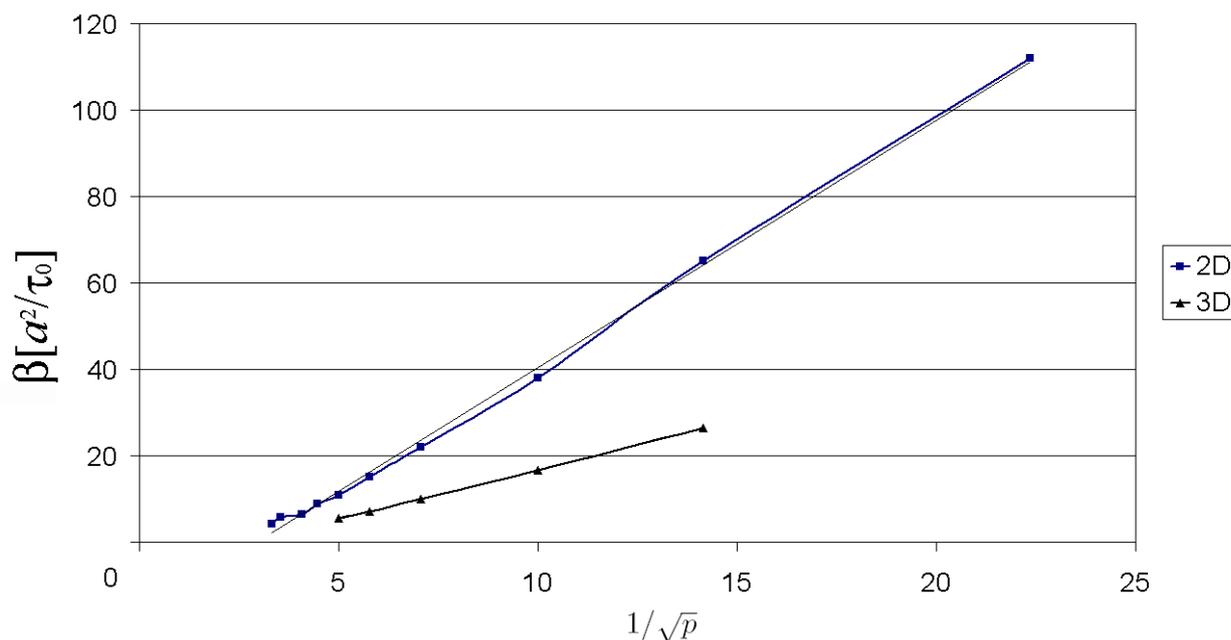


Рис.8.3. Зависимость коэффициента β от плотности дефектов p для двумерного (2D) и трехмерного (3D) случаев.

где A — размерный коэффициент, p_0 — критическое значение плотности дефектов, при котором эффект теплопроводности полностью исчезает. Значения этих двух параметров, полученные по результатам компьютерных экспериментов для двумерных и трехмерных кристаллов, приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.1

Зависимость коэффициентов β от плотности дефектов

парам./разм.	2D	3D
A, s^{-1}	4.67	2.29
p_0	0.131	0.144

На рис. 8.4 показано сравнение формы временной зависимости β для идеальных кристаллических решеток размерности 1–3. Во всех трех случаях коэффициент β растет со временем, однако в одномерном случае рост происходит с положительной второй производной, в двумерном случае — практически линейно, в трехмерном — с отрицательной второй

производной. Когда амплитуда пространственного изменения темпера-

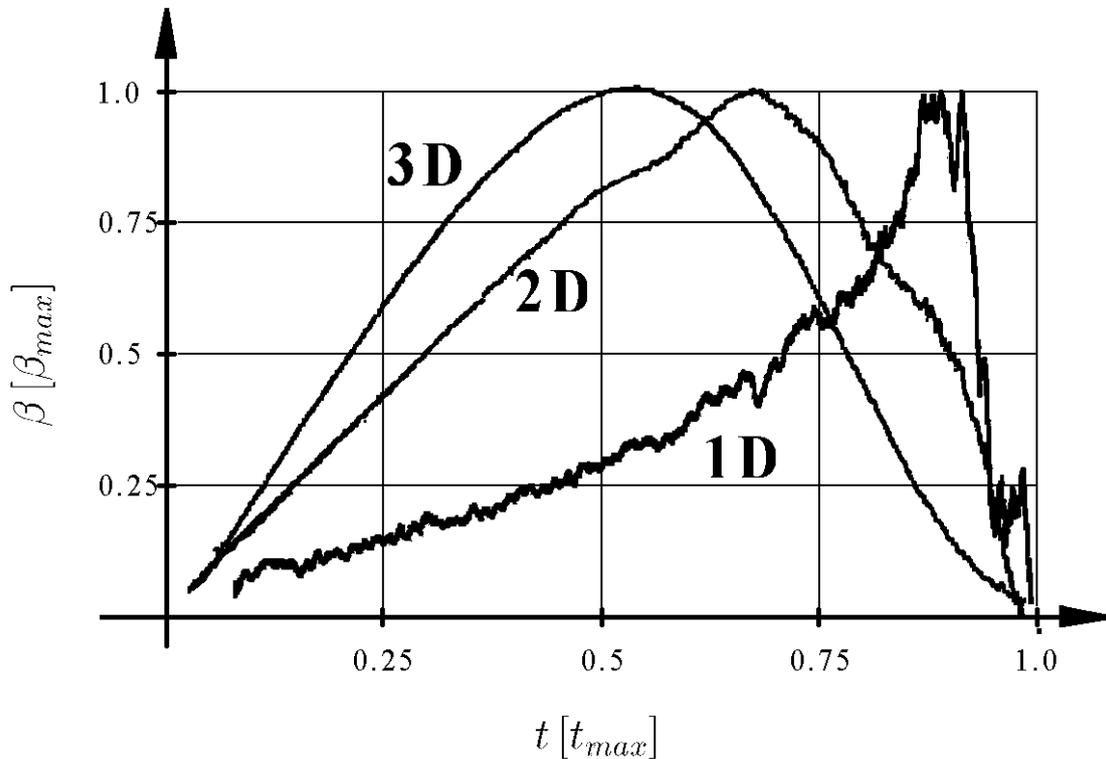


Рис.8.4. Сравнение формы графиков изменения во времени коэффициента β для разных размерностей кристаллической решетки. Шкалы величин β и t нормализованы относительно максимального достигнутого в ходе эксперимента значения β и полного времени протекания процесса теплообмена.

туры оказывается сравнимой с амплитудой тепловых флуктуаций, это приводит к уменьшению значения коэффициента β вплоть до обращения в ноль, причем чем ниже размерность пространства, тем резче проявляется этот эффект.

8.5. Выводы

Из полученных в данной главе результатов следует, что в идеальном монокристалле процесс теплопроводности не описывается классическими уравнениями. По крайней мере, этот вывод справедлив для систем, размеры которых сравнимы с рассмотренными выше, что, в частности,

относится к большинству наноструктур с идеальной кристаллической решеткой. Для кристаллов со случайно распределенными дефектами показано, что процесс теплообмена описывается классическим уравнением теплопроводности и получена зависимость теплопроводности от плотности дефектов.

Заключение

Пособие посвящено изучению связи между параметрами, описывающими поведение вещества на атомарном уровне, с макроскопическими характеристиками материала. В первой части, на основе существующих моделей [29], рассчитываются значения параметров межатомного взаимодействия по данным макроскопических экспериментов по упругому деформированию кристаллов. Наилучшие результаты получены при использовании усложненных моделей взаимодействия — многочастичного или парного моментного. Все рассмотренные модели содержат незначительное число параметров — от одного до трех. Найденные значения параметров могут быть использованы для расчета макроскопических характеристик кристаллов, и в этом случае удастся получить неплохую корреляцию с экспериментом, что говорит о предсказательной силе рассмотренных моделей.

Во второй части рассмотрены тепловые свойства кристаллических тел. В приближении слабого теплового движения на основе осреднения уравнений динамики атомов аналитически выводится уравнение состояния кристаллов. Показаны возможности его обобщения по сравнению с классической формой Ми–Грюнайзена. Последняя глава посвящена исследованию процессов теплопередачи, и в данном случае ситуация оказывается значительно сложнее, чем в предыдущих главах: поведение идеального кристалла отличается от того, что предсказывает макроскопическая теория теплопроводности. Согласия удастся добиться только в результате внесения дефектов в кристалл — в этом случае распространение тепла, после завершения переходного процесса, подчиняется классическому уравнению теплопроводности.

В пособии показано, что моделирование атомарной структуры кристаллов в рамках классической механики позволяет получить на макроуровне адекватное описание упругих свойств и ряда тепловых свойств. Представляется, что продолжение и развитие этих подходов позволит получить связанные многомасштабные модели термомеханических процессов в твердых телах, основанные на принципах рациональной механики.

Приложения

Приложение А

Тензорные величины

А.1. Обозначения векторных и тензорных величин

Для обозначения векторных и тензорных величин используется жирный прямой шрифт: \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{A} , \mathbf{B} . Ранг тензора обозначается верхним индексом, расположенным слева от тензора, например: ${}^3\mathbf{B}$ — тензор третьего ранга. Для тензоров второго ранга этот индекс, как правило, опускается. Тензор n -го ранга представляет собой сумму слагаемых, каждое из которых является тензорным произведением n векторов. Так, тензор второго ранга представляет собой сумму диад

$$\mathbf{A} = \mathbf{a}_1\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3\mathbf{a}_4 + \dots, \quad (\text{A.1})$$

тензор третьего ранга — сумму триад:

$${}^3\mathbf{B} = \mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_4\mathbf{a}_5\mathbf{a}_6 + \dots, \quad (\text{A.2})$$

четвертого ранга — сумму тетрад:

$${}^4\mathbf{C} = \mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3\mathbf{a}_4 + \mathbf{a}_5\mathbf{a}_6\mathbf{a}_7\mathbf{a}_8 + \dots \quad (\text{A.3})$$

Координаты тензора n -го ранга в векторном базисе имеют n индексов. Например, соотношение ${}^4\mathbf{C} = \mathbf{a}\mathbf{a}\mathbf{a}\mathbf{a}$ в индексной форме принимает вид $C_{klmn} = a_k a_l a_m a_n$, где величины C_{klmn} — координаты тензора четвертого ранга ${}^4\mathbf{C}$, а величины a_k — координаты вектора \mathbf{a} .

Произведения векторов обозначаются, соответственно: $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ — скалярное, $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ — векторное, $\mathbf{a}\mathbf{b}$ — тензорное (диадное). Тензорное произведение ассоциативно и дистрибутивно как по вектору, так и по числу

(скалярному множителю), однако оно не коммутативно — векторы в тензорном произведении нельзя переставлять местами. Операция транспонирования, примененная к тензору \mathbf{A} , обозначается \mathbf{A}^T , в частности $(\mathbf{ab})^T = \mathbf{ba}$. Если $\mathbf{A}^T = \mathbf{A}$, то тензор \mathbf{A} называется симметричным, а если $\mathbf{A}^T = -\mathbf{A}$, то антисимметричным. Симметричная и антисимметричная части тензора определяются формулами

$$\mathbf{A}^S \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{A}^T), \quad \mathbf{A}^A \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\mathbf{A} - \mathbf{A}^T). \quad (\text{A.4})$$

Рассмотрим два тензора второго ранга \mathbf{A} и \mathbf{C} . Представим их в виде суммы трех диад (это возможно для любого тензора второго ранга):

$$\mathbf{A} = \sum_{k=1}^3 \mathbf{a}_k \mathbf{b}_k, \quad \mathbf{C} = \sum_{n=1}^3 \mathbf{c}_n \mathbf{d}_n. \quad (\text{A.5})$$

Тогда следом и сопутствующим вектором тензора \mathbf{A} называются, соответственно, скаляр и вектор

$$\text{tr } \mathbf{A} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^3 \mathbf{a}_k \cdot \mathbf{b}_k, \quad \mathbf{A}_\times \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^3 \mathbf{a}_k \times \mathbf{b}_k. \quad (\text{A.6})$$

Скалярные произведения тензора \mathbf{A} и вектора \mathbf{c} определяются формулами

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{A} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k,n=1}^3 (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}_k) \mathbf{b}_k, \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k,n=1}^3 \mathbf{a}_k (\mathbf{b}_k \cdot \mathbf{c}); \quad (\text{A.7})$$

векторные — формулами

$$\mathbf{c} \times \mathbf{A} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k,n=1}^3 (\mathbf{c} \times \mathbf{a}_k) \mathbf{b}_k, \quad \mathbf{A} \times \mathbf{c} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k,n=1}^3 \mathbf{a}_k (\mathbf{b}_k \times \mathbf{c}). \quad (\text{A.8})$$

Скалярное произведение тензоров \mathbf{A} и \mathbf{C} определяется формулой

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{C} = \sum_{k,n=1}^3 \mathbf{a}_k (\mathbf{b}_k \cdot \mathbf{c}_n) \mathbf{d}_n = \sum_{k,n=1}^3 (\mathbf{b}_k \cdot \mathbf{c}_n) \mathbf{a}_k \mathbf{d}_n, \quad (\text{A.9})$$

двойное скалярное произведение — формулой

$$\mathbf{A} \cdot \cdot \mathbf{C} = \sum_{k,n=1}^3 (\mathbf{b}_k \cdot \mathbf{c}_n) (\mathbf{a}_k \cdot \mathbf{d}_n). \quad (\text{A.10})$$

Свертка ${}^s\mathbf{A} \odot {}^s\mathbf{B}$ двух тензоров ранга s представляет собой скаляр, полученный в результате последовательного скалярного перемножения входящих в тензоры векторов, причем сначала перемножаются внутренние векторы, затем внешние. В частности, двойное скалярное произведение (А.10) — свертка тензоров 2-го ранга.

Единичный тензор обозначается \mathbf{E} . Для любого вектора \mathbf{a} справедливы тождества

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{a}, \quad \mathbf{E} \times \mathbf{a} = \mathbf{a} \times \mathbf{E}. \quad (\text{A.11})$$

Для тензора \mathbf{A}^{-1} , обратного тензору \mathbf{A} , выполняются тождества

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{E}. \quad (\text{A.12})$$

А.2. Изотропные тензоры

Тензор называется изотропным, если его координаты не изменяются при повороте базиса. Изотропные тензоры образуют линейное пространство: линейная комбинация изотропных тензоров также является изотропным тензором. Для тензоров второго и третьего ранга это пространство одномерно, четвертого ранга — трехмерно. Для описания кристаллических решеток потребуются изотропные тензоры второго и четвертого ранга, которые в дальнейшем будут рассмотрены подробнее.

Изотропный тензор второго ранга называют шаровым, его общее представление

$$\mathbf{A} = \lambda \mathbf{E}, \quad \lambda = \frac{\text{tr } \mathbf{A}}{d}. \quad (\text{A.13})$$

где \mathbf{E} — единичный тензор; $\text{tr } \mathbf{A} = \mathbf{E} \cdot \cdot \mathbf{A}$ — след тензора; d — размерность пространства. С использованием ортонормированного базиса \mathbf{e}_k единичный тензор может быть записан в виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^d \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad d = 1, 2, 3. \quad (\text{A.14})$$

Здесь и далее используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу от 1 до d . Если тензор \mathbf{A} не шаровой, то он может быть

представлен в виде разложения на шаровую часть $\mathcal{S}(\mathbf{A})$ и девиатор $\text{dev } \mathbf{A}$

$$\mathbf{A} = \mathcal{S}(\mathbf{A}) + \text{dev } \mathbf{A}; \quad \mathcal{S}(\mathbf{A}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{tr } \mathbf{A}}{d} \mathbf{E}, \quad \text{dev } \mathbf{A} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{A} - \mathcal{S}(\mathbf{A}). \quad (\text{A.15})$$

Очевидно, след тензора и его шаровой части совпадают.

Произвольный изотропный тензор четвертого ранга может быть представлен в виде [37]:

$${}^4\mathbf{C} = \lambda_1 \mathbf{J}_1 + \lambda_2 \mathbf{J}_2 + \lambda_3 \mathbf{J}_3, \quad (\text{A.16})$$

где \mathbf{J}_1 , \mathbf{J}_2 и \mathbf{J}_3 — базисные изотропные тензоры 4-го ранга, имеющие вид

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n. \quad (\text{A.17})$$

Отметим, что $\mathbf{J}_1 = \mathbf{E}\mathbf{E}$. Коэффициенты λ_k могут быть вычислены через свертки тензоров \mathbf{J}_k с тензором ${}^4\mathbf{C}$ (подробнее см. [20]). Математический смысл тензоров \mathbf{J}_k , применительно к умножению на тензор 2-го ранга $\boldsymbol{\varepsilon}$, следующий:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= d\mathbf{J}_S, & \mathbf{J}_S \cdot \boldsymbol{\varepsilon} &= \mathcal{S}(\boldsymbol{\varepsilon}), \\ \mathbf{J}_2 &= \mathbf{J}_E, & \mathbf{J}_E \cdot \boldsymbol{\varepsilon} &= \boldsymbol{\varepsilon}, \\ \mathbf{J}_3 &= \mathbf{J}_T, & \mathbf{J}_T \cdot \boldsymbol{\varepsilon} &= \boldsymbol{\varepsilon}^T. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Таким образом, в результате умножения тензоров \mathbf{J}_S , \mathbf{J}_E , \mathbf{J}_T на тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$ получается, соответственно, его шаровая часть $\mathcal{S}(\boldsymbol{\varepsilon})$, сам тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$ и транспонированный тензор $\boldsymbol{\varepsilon}^T$.

Ограничимся теперь рассмотрением изотропных тензоров 4-го ранга, обладающих симметрией тензора жесткости в безмоментной теории упругости. Такие тензоры называют симметричными аполярными, подробнее о них сказано в приложении Б. Рассматриваемые тензоры также образуют линейное пространство, однако оно двумерно — в качестве базисных тензоров могут быть выбраны тензоры

$$\mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n, \quad \mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n, \quad (\text{A.19})$$

тогда представление (A.16) примет вид

$${}^4\mathbf{C} = \lambda \mathbf{J}_1 + \mu \mathbf{J}_{23}, \quad (\text{A.20})$$

где коэффициенты λ , μ принято называть коэффициентами Ляме. Математический смысл тензоров (А.19) применительно к умножению на *симметричный* тензор 2-го ранга $\boldsymbol{\varepsilon}$ следующий:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= d\mathbf{J}_S, & \mathbf{J}_S \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} &= \mathcal{S}(\boldsymbol{\varepsilon}), \\ \mathbf{J}_{23} &= 2\mathbf{J}_e, & \mathbf{J}_e \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} &= \boldsymbol{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Здесь в результате умножения тензоров \mathbf{J}_S , \mathbf{J}_e на тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$ получается, соответственно, его шаровая часть $\mathcal{S}(\boldsymbol{\varepsilon})$ и сам тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$. Удобно ввести также тензор 4-го ранга \mathbf{J}_d , дающий в результате умножения на симметричный тензор 2-го ранга $\boldsymbol{\varepsilon}$ его девиатор $\text{dev } \boldsymbol{\varepsilon}$:

$$\mathbf{J}_d \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{J}_e - \mathbf{J}_S = \frac{1}{2}\mathbf{J}_{23} - \frac{1}{d}\mathbf{J}_1, \quad \mathbf{J}_d \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \text{dev } \boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{\varepsilon} - \mathcal{S}(\boldsymbol{\varepsilon}). \quad (\text{A.22})$$

Если тензор симметричен относительно любой перестановки входящих в него векторов, то он называется абсолютно симметричным тензором. Изотропный абсолютно симметричный тензор может быть представлен в виде

$${}^4\mathbf{C} = \lambda\mathbf{J}, \quad \mathbf{J} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3. \quad (\text{A.23})$$

Коэффициент λ может быть вычислен по формуле

$$\lambda = \frac{1}{d(d+2)} \mathbf{E} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \mathbf{E}. \quad (\text{A.24})$$

Приложение Б

Тензор жесткости

Б.1. Общие формулы

Энергия деформирования W линейно-упругого материала может быть представлена в виде

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{Б.1})$$

где тензор \mathbf{C} называют тензором жесткости материала. Тензор жесткости \mathbf{C} устанавливает связь между тензором напряжений $\boldsymbol{\tau}$ и тензором деформации $\boldsymbol{\varepsilon}$:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{dW}{d\boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (\text{Б.2})$$

В ортонормированном базисе \mathbf{e}_k тензор жесткости может быть представлен формулой

$$\mathbf{C} = C_{knpr} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_p \mathbf{e}_r, \quad (\text{Б.3})$$

где C_{knpr} — коэффициенты жесткости (координаты тензора жесткости в ортонормированном базисе). Здесь и далее используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу от 1 до d , где d — размерность пространства. Коэффициенты жесткости симметричны относительно следующих перестановок индексов:

$$C_{knpr} = C_{pqkn}, \quad C_{knpr} = C_{nkpr}, \quad C_{knpr} = C_{knrp}, \quad (\text{Б.4})$$

что следует из симметрии формулы (Б.1) для энергии деформирования и симметричности тензора деформации $\boldsymbol{\varepsilon}$ в классической (безмоментной) теории упругости. Тензоры, коэффициенты которых удовлетворя-

ют формулам (Б.4), называют симметричными (1-я перестановка) аполярными (вторая и третья перестановки). Данные симметрии позволяют воспользоваться упрощенной записью, при которой парам индексов ставится в соответствие один индекс. Так, координаты тензора деформации можно записать в виде

$$\varepsilon_1 \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_{11}, \quad \varepsilon_2 \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_{22}, \quad \varepsilon_3 \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_{33}, \quad \varepsilon_4 \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_{12}, \quad \varepsilon_5 \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_{23}, \quad \varepsilon_6 \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_{31}. \quad (\text{Б.5})$$

Тогда тензору жесткости можно поставить в соответствие симметричную матрицу коэффициентов жесткости. В двумерном случае это матрица 3×3

$$\mathbf{C} \sim \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{14} \\ C_{12} & C_{22} & C_{24} \\ C_{14} & C_{24} & C_{44} \end{pmatrix} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1112} \\ C_{1122} & C_{2222} & C_{2212} \\ C_{1112} & C_{2212} & C_{1212} \end{pmatrix}. \quad (\text{Б.6})$$

В трехмерном случае тензору жесткости соответствует матрица 6×6

$$\mathbf{C} \sim \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1112} & C_{1123} & C_{1131} \\ C_{1122} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2212} & C_{2223} & C_{2231} \\ C_{1133} & C_{2233} & C_{3333} & C_{3312} & C_{3323} & C_{3331} \\ C_{1112} & C_{2212} & C_{3312} & C_{1212} & C_{1223} & C_{1231} \\ C_{1123} & C_{2223} & C_{3323} & C_{1223} & C_{2323} & C_{2331} \\ C_{1131} & C_{2231} & C_{3331} & C_{1231} & C_{2331} & C_{3131} \end{pmatrix}. \quad (\text{Б.7})$$

Из этих представлений видно, что число независимых коэффициентов жесткости равно 6 в двумерном и 21 в трехмерном случае.

Модуль объемного сжатия K определяется как коэффициент пропорциональности между давлением p и объемной деформацией ϑ :

$$p = -K\vartheta; \quad p \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{d} \text{tr } \boldsymbol{\tau}, \quad \vartheta \stackrel{\text{def}}{=} \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (\text{Б.8})$$

Связь модуля объемного сжатия с тензором жесткости выражается формулой

$$K = \frac{1}{d^2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{d^2} C_{kknn}, \quad (\text{Б.9})$$

что дает в двумерном случае выражение

$$K = \frac{1}{4} (C_{11} + C_{22} + 2C_{12}), \quad (\text{Б.10})$$

а в трехмерном

$$K = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{23} + 2C_{31}). \quad (\text{Б.11})$$

Б.2. Ортотропный материал с кубической симметрией

Ортотропным называется материал, имеющий три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Выберем направление векторов \mathbf{e}_k так, чтобы они были перпендикулярны плоскостям симметрии. Кроме того, ограничимся рассмотрением ортотропных материалов с кубической симметрией, т. е. с одинаковыми свойствами в направлении осей \mathbf{e}_k . Для простоты будем называть эти материалы ортотропными, при этом подразумевая, что рассматривается частный случай ортотропного материала.

Матрица коэффициентов жесткости рассматриваемого материала в двумерном случае имеет вид

$$\mathbf{C} \sim \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & 0 \\ C_{1122} & C_{1111} & 0 \\ 0 & 0 & C_{1212} \end{pmatrix}, \quad (\text{Б.12})$$

а в трехмерном случае

$$\mathbf{C} \sim \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{1111} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{1122} & C_{1111} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{1212} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212} \end{pmatrix}. \quad (\text{Б.13})$$

Таким образом, имеется три независимых коэффициента жесткости как в двумерном, так и в трехмерном случае.

Запишем ортотропный тензор в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{C} = & C_{11} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + C_{12} (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n - \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k) + \\ & + C_{44} (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n - 2\mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k). \end{aligned} \quad (\text{Б.14})$$

После преобразований получаем

$$\mathbf{C} = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + C_{12} \mathbf{J}_1 + C_{44} \mathbf{J}_{23}, \quad (\text{Б.15})$$

где $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_{23}$ — изотропные тензоры, определяемые формулами (А.19). Тензор $\mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k$, напротив, анизотропен, поэтому из формулы (Б.15) следует, что ортотропный материал будет изотропным при

$$C_{11} = C_{12} + 2C_{44} \iff C_{1111} = C_{1122} + 2C_{1212}. \quad (\text{Б.16})$$

С другой стороны, поскольку изотропный материал всегда ортотропен, то соотношение (Б.15) вместе с (Б.16) должно выполняться для любого изотропного материала.

Формулу (Б.15) для тензора жесткости можно записать в виде

$$\mathbf{C} = \kappa \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + \lambda \mathbf{J}_1 + \mu \mathbf{J}_{23}, \quad (\text{Б.17})$$

где κ, λ и μ — обобщенные коэффициенты Ляме, связанные с коэффициентами жесткости соотношениями

$$C_{11} = \kappa + \lambda + 2\mu, \quad C_{12} = \lambda, \quad C_{44} = \mu. \quad (\text{Б.18})$$

Условие изотропии в обобщенных коэффициентах Ляме записывается в виде $\kappa = 0$.

Б.3. Модули упругости ортотропного материала

Модуль объемного сжатия (Б.9) ортотропного материала может быть записан в виде

$$K = \frac{C_{11} + (d-1)C_{12}}{d} = \frac{\kappa + d\lambda + 2\mu}{d}. \quad (\text{Б.19})$$

Модуль сдвига G ортотропного материала определяется как половина коэффициента пропорциональности между касательным напряжением τ_{12} и деформацией сдвига ε_{12} :

$$\tau_{12} = 2G\varepsilon_{12} \quad \Rightarrow \quad G = C_{1212} = C_{44} = \mu. \quad (\text{Б.20})$$

Возьмем тензоры деформации и напряжений в виде

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_e \mathbf{e}\mathbf{e} + \varepsilon_{\perp} \tilde{\mathbf{E}}, \quad \boldsymbol{\tau} = \tau_e \mathbf{e}\mathbf{e} + \tau_{\perp} \tilde{\mathbf{E}}, \quad \tilde{\mathbf{E}} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{E} - \mathbf{e}\mathbf{e}, \quad (\text{Б.21})$$

где \mathbf{e} — один из ортов ортотропии; индексом e обозначены координаты тензоров в направлении \mathbf{e} , индексом \perp — координаты в ортогональном направлении. Тогда коэффициент Пуассона и модуль Юнга определяются выражениями

$$\nu \stackrel{\text{def}}{=} - \left. \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_e} \right|_{\tau_{\perp}=0}, \quad E \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\tau_e}{\varepsilon_e} \right|_{\tau_{\perp}=0}. \quad (\text{Б.22})$$

Используя соотношения упругости в виде $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$, получим

$$\nu = \frac{\mathbf{e}\mathbf{e} \cdot \mathbf{C} \cdot \tilde{\mathbf{E}}}{\tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{C} \cdot \tilde{\mathbf{E}}}, \quad E = \frac{(\mathbf{e}\mathbf{e} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}\mathbf{e}) (\tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{C} \cdot \tilde{\mathbf{E}}) - (\mathbf{e}\mathbf{e} \cdot \mathbf{C} \cdot \tilde{\mathbf{E}})^2}{\tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{C} \cdot \tilde{\mathbf{E}}}. \quad (\text{Б.23})$$

Вычисление с использованием формул (А.21) и (Б.17) дает

$$\nu = \frac{\lambda}{\kappa + (d-1)\lambda + 2\mu}, \quad E = \frac{(\kappa + 2\mu)(\kappa + d\lambda + 2\mu)}{\kappa + (d-1)\lambda + 2\mu} \quad (\text{Б.24})$$

Эти же формулы, выраженные через коэффициенты жесткости:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + (d-2)C_{12}}, \quad E = (C_{11} - C_{12}) \frac{C_{11} + (d-1)C_{12}}{C_{11} + (d-2)C_{12}} \quad (\text{Б.25})$$

Наиболее простой вид эти формулы приобретают в двумерном случае ($d = 2$):

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}, \quad E = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}}. \quad (\text{Б.26})$$

В трехмерном случае ($d = 3$) формулы принимают вид

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}, \quad E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{Б.27})$$

Отметим также следующее тождество, не зависящее от размерности пространства:

$$E = (\kappa + 2\mu)(1 + \nu) = (C_{11} - C_{12})(1 + \nu). \quad (\text{Б.28})$$

Подведем итоги. Для ортотропного материала деформацию растяжения-сжатия характеризуют модули K , C_{11} , $C_{12} = \lambda$, $\kappa + 2\mu$, E , ν . Из перечисленных модулей только два являются независимыми: если выбрать в качестве основных любые два модуля, то все остальные могут быть выражены через них. Полученные выше формулы демонстрируют такое представление, когда в качестве основных модулей выбраны пары λ , $\kappa + 2\mu$ или C_{11} , C_{12} . Отношение любых двух из перечисленных модулей может быть выражено через коэффициент Пуассона, в частности запишем отношения рассматриваемых модулей к модулю объемного сжатия

$$\begin{aligned} \frac{C_{11}}{K} &= d \frac{1 - (d - 2)\nu}{1 + \nu}, & \frac{C_{12}}{K} &= \frac{\lambda}{K} = \frac{d\nu}{1 + \nu}, \\ \frac{\kappa + 2\mu}{K} &= d \frac{1 - (d - 1)\nu}{1 + \nu}, & \frac{E}{K} &= d \left(1 - (d - 1)\nu\right). \end{aligned} \quad (\text{Б.29})$$

Используя формулы (Б.29), несложно получить любые отношения размерных модулей, например

$$\frac{C_{11}}{C_{12}} = \frac{1}{\nu} + 2 - d, \quad \frac{C_{11}}{E} = \frac{1}{1 + \nu} \frac{1 - (d - 2)\nu}{1 - (d - 1)\nu}. \quad (\text{Б.30})$$

Кроме того, ортотропный материал имеет еще модуль сдвига $G = \mu = C_{44}$, не зависящий от перечисленных модулей. Коэффициент κ также связан со сдвиговой деформацией. Для ортотропного материала можно ввести безразмерный коэффициент, не зависящий от коэффициента Пуассона, в качестве которого обычно выбирают параметр анизотропии η

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{2\mu}{\kappa + 2\mu}. \quad (\text{Б.31})$$

Для изотропного материала параметр анизотропии равен единице. Отношения сдвиговых модулей к коэффициенту объемного сжатия, в отличие

от рассмотренных выше, выражаются через два безразмерных параметра — коэффициент Пуассона и параметр анизотропии:

$$\frac{C_{44}}{K} = \frac{G}{K} = \frac{\mu}{K} = \frac{d\eta}{2} \frac{1 - (d-1)\nu}{1 + \nu}, \quad \frac{\kappa}{K} = 2 \frac{1 - \eta}{\eta} \frac{\mu}{K}. \quad (\text{Б.32})$$

Б.4. Изотропный тензор жесткости

Представим изотропный тензор жесткости в виде линейной комбинации изотропных тензоров \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_{23} :

$$\mathbf{C} = \lambda \mathbf{J}_1 + \mu \mathbf{J}_{23}, \quad (\text{Б.33})$$

тогда соотношения упругости для изотропного материала могут быть записаны в виде

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \lambda \operatorname{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} + 2\mu \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (\text{Б.34})$$

Коэффициенты λ , μ называют коэффициентами Ляме. Выразим тензор \mathbf{J}_{23} через тензор \mathbf{J}_1 и девиаторный тензор \mathbf{J}_d

$$\mathbf{J}_{23} = \frac{2}{d} \mathbf{J}_1 + 2\mathbf{J}_d. \quad (\text{Б.35})$$

Подстановка этого выражения в формулу (Б.33) дает

$$\mathbf{C} = K \mathbf{J}_1 + 2\mu \mathbf{J}_d \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\tau} = K \operatorname{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} + 2\mu \operatorname{dev} \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{Б.36})$$

где K — модуль объемного сжатия, связанный с коэффициентами Ляме формулой

$$K = \lambda + \frac{2}{d} \mu. \quad (\text{Б.37})$$

Как и для ортотропного материала, коэффициент μ тождественно равен модулю сдвига G .

Коэффициенты жесткости связаны с коэффициентами Ляме соотношениями

$$C_{11} = \lambda + 2\mu, \quad C_{12} = \lambda, \quad C_{44} = \mu. \quad (\text{Б.38})$$

Из соотношений (Б.38) следует связь коэффициентов жесткости для изотропного материала

$$C_{11} = C_{12} + 2C_{44} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) = C_{44}. \quad (\text{Б.39})$$

Б.5. Модули упругости изотропного материала

Изотропный материал является частным случаем ортотропного материала при $\kappa = 0$, что позволяет из формул (Б.24) получить следующие представления для коэффициента Пуассона и модуля Юнга через коэффициенты Ляме

$$\nu = \frac{\lambda}{(d-1)\lambda + 2\mu}, \quad E = \frac{2\mu(d\lambda + 2\mu)}{\kappa + (d-1)\lambda + 2\mu}. \quad (\text{Б.40})$$

Представления (Б.25) для ν и E через коэффициенты жесткости остаются без изменений. Отметим также следующее тождество, не зависящее от размерности пространства:

$$E = 2\mu(1 + \nu) = (C_{11} - C_{12})(1 + \nu). \quad (\text{Б.41})$$

Изотропный тензор жесткости может иметь только одну независимую безразмерную характеристику, в качестве которой обычно выступает коэффициент Пуассона. Отношение любых размерных модулей может быть выражено через коэффициент Пуассона, в частности, следуя формулам (Б.29), выпишем отношения рассматриваемых модулей к модулю объемного сжатия

$$\begin{aligned} \frac{C_{11}}{K} &= d \frac{1 - (d-2)\nu}{1 + \nu}, & \frac{C_{12}}{K} &= \frac{\lambda}{K} = \frac{d\nu}{1 + \nu}, \\ \frac{C_{44}}{K} &= \frac{\mu}{K} = \frac{d}{2} \frac{1 - (d-1)\nu}{1 + \nu}, & \frac{E}{K} &= d \left(1 - (d-1)\nu \right). \end{aligned} \quad (\text{Б.42})$$

Используя формулы (Б.29), несложно получить любые отношения размерных модулей, например

$$\frac{C_{11}}{C_{12}} = \frac{1}{\nu} + 2 - d, \quad \frac{C_{11}}{E} = \frac{1}{1 + \nu} \frac{1 - (d-2)\nu}{1 - (d-1)\nu}. \quad (\text{Б.43})$$

Библиографический список

1. **Альтшуллер Л. В.** Применение ударных волн в физике высоких давлений / Л. В. Альтшуллер // УФН.–1965.–Т. 85, вып. 2.–С.–197–255.
2. **Аннин Б. Д.** Компьютерное моделирование выпучивания нанотрубки при кручении / Б. Д. Аннин, С. Н. Коробейников, А. В. Бабичев // Сибирский журнал индустриальной математики.–2008. Т. XI, № 1(33).–С. 3–22.
3. **Безручко Б. П.** Управление пространственно-временным хаосом в цепочке бистабильных осцилляторов / Б. П. Безручко, М. Д. Прохоров // Письма в ЖТФ.–1999. Т. 25, вып. 12.–С. 51–57.
4. **Борн М.** Теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь. – М.: ИЛ, 1959. – 488 с.
5. Атомно-дискретное описание влияния анизотропных межатомных взаимодействий на упругие свойства ГПУ металлов / М. А. Баранов, Е. А. Дубов, И. В. Дятлова, Е. В. Черных // Физика твердого тела.–2004, Т. 46, вып. 2.–С. 212–217.
6. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита / И. Е. Беринский, Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // Изв. РАН. МТТ.–2007. № 5.–С. 6–16.
7. **Бызов А. П.** Математическое моделирование моментных взаимодействий частиц с вращательными степенями свободы / А. П. Бызов, Е. А. Иванова // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ.–2007.–№ 2.

8. **Бызов А. П.** Потенциалы взаимодействия частиц с вращательными степенями свободы. Современные проблемы механики сплошной среды / А. П. Бызов, А. Е. Иванова // Тр. IX Междунар. конф., посвященной 85-летию со дня рождения академика РАН И.И. Воронича. — Ростов-на-Дону.—2006.—Т. 2.—С. 47–51.
9. **Глушак Б. Л.** Исследование прочности материалов при динамических нагрузках / Б. Л. Глушак, В. Ф. Куропатенко, С. А. Новиков.— Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 295 с.
10. **Гольдштейн Р. В.** Дискретно-континуальная модель нанотрубки / Р. В. Гольдштейн, А. В. Ченцов // Известия РАН.—МТТ. 2005.—№ 4.—С. 57–74.
11. **Городцов В. А.** Упругие свойства графитовых стержней и многослойных углеродных нанотрубок (кручение и растяжение) / В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко // Изв. РАН.—МТТ. 2005.—№ 4.—С. 42 – 56.
12. **Димитриенко Ю. И.** Тензорное исчисление / Ю. И. Димитриенко.— М. : Высш. шк., 2001.— 575 с.
13. **Зарембо Л. К.** Акустические методы / Ю. И. Зарембо; под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова // Физические величины. — М. : Энергоатомиздат, 1991.—С. 149–150.
14. **Жарков В. Н.** Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах / В. Н. Жарков, В. А. Калинин. — М.: Наука, 1968. — 312 с.
15. **Жилин П. А.** Векторы и тензоры второго ранга в трехмерном пространстве / П. А. Жилин — СПб. : Нестор, 2001.—276 с.
16. **Жилин П. А.** Теоретическая механика. Фундаментальные законы механики / П. А. Жилин. — СПб, 2003. — 340 с.
17. **Жилин П. А.** Математическая теория неупругих сред / П. А. Жилин // Успехи механики. Т. 2. 2003. № 4.—С. 3–36.

18. **Журавлев В. Ф.** Основы теоретической механики / В. Ф. Журавлев. – М.: Физматлит, 2008. — 304 с.
19. Описание кристаллической упаковки частиц с учетом моментных взаимодействий / Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов, А. Д. Фирсова // Изв. РАН. Механика твердого тела.–2003. № 4.–С. 110–127.
20. **Иванова Е. А.** Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток с учетом моментных взаимодействий на микроуровне / Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // Прикладная математика и механика.–2007. Т. 71, вып. 4.–С. 595–615.
21. **Косевич А. М.** Основы механики кристаллической решетки / А. М. Косевич. – М.: Наука, 1972.
22. **Косевич А. М.** Теория кристаллической решетки / А. М. Косевич – Харьков: Вища школа, 1988.
23. **Кочин Н. Е.** Векторное исчисление и начала тензорного исчисления / Н. Е. Кочин – М.: Изд-во АН СССР, 1961.—426 с.
24. **Краус Е. И.** Малопараметрическое уравнение состояния твердого тела / Е. И. Краус // Вестн. НГУ. Сер.: Физ.–2007.–Т. 2, вып.2. — С. 65–73.
25. **Кривцов А. М.** Термоупругость одномерной цепочки взаимодействующих частиц / А. М. Кривцов // Изв. вузов. Естественные науки, 2003. № –С. 231–243.
26. **Кривцов А. М.** Описание пластических эффектов при молекулярно-динамическом моделировании откольного разрушения / А. М. Кривцов // Физика твердого тела.–2004.–Т. 46, вып. 6.–С. 64 – 69.

27. **Кривцов А. М.** Моделирование методом динамики частиц изменения внутренней структуры и напряженного состояния в материале при сильном термическом воздействии / А. М. Кривцов, В. П. Мясников // Изв. РАН. Механика твердого тела.–2005. № 1.–С. 87–102
28. **Кривцов А. М.** Деформирование и разрушение тел с микроструктурой / А. М. Кривцов. – М.: Физматлит, 2007. — 304 с.
29. **Кривцов А. М.** Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов: учеб. пособие / А. М. Кривцов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. — 124 с.
30. **Кузькин В. А.** Получение уравнений состояния идеальных кристаллов, / В. А. Кузькин, А. М. Кривцов // XXXV Неделя науки СПбГПУ 20 – 25 ноября 2006: Материалы межвузовской науч. конф.–2006.–С. 108–110
31. **Кунин И. А.** Теория упругих сред с микроструктурой / И. А. Кунин – М.: Наука, 1975.–416 с.
32. **Ландау Л. Д.** Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М.: Наука, 1976. Т. 5. — 583 с.
33. **Лагалли М.** Векторное исчисление / М. Лагалли // ОНТИ. — М. — Л., 1936.—343 с.
34. **Лейбфрид Г.** Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов: [пер. с нем.] / Г. Лейбфрид – М: Физматгиз, 1963.
35. **Лобода О. С.** Влияние масштабного фактора на модули упругости трехмерного нанокристалла / О. С. Лобода, А. М. Кривцов // Изв. РАН. Механика твердого тела.–2005. № 4.–С. 27–41.
36. **Лурье А. И.** Теория упругости / А. И. Лурье – М.: Наука, 1970.
37. **Лурье А. И.** Нелинейная теория упругости / А. И. Лурье — М.:Наука, 1980. — 512 с.

-
38. **Мелькер А. И.** О двух типах дилатонов / А. И. Мелькер, А. В. Иванов // ФТТ. –1986. Т. 28., № 11.–С. 3396–3402.
39. **Павлов И. С.** Упругие волны в двумерной зернистой среде / И. С. Павлов // Проблемы прочности и пластичности: Межвуз. сб. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2005, вып. 67.–С. 119–131.
40. **Пальмов В. А.** Колебания упруго-пластических тел / В. А. Пальмов — М.: Наука, 1976. — 348 с.
41. Физические величины: справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
42. **Allen M. P.** Computer Simulation of Liquids, Oxford: Clarendon Press, 1987. — 385 p.
43. **Allinger N. L.** Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1 /N.L. Allinger, Y.H. Yuh, J.-H. Lii // J. Am. Chem. Soc. 11. —1989. P. 8551 – 8566.
44. **Blakslee O. L.** Elastic constants of compression - annealed pyrolytic graphite / O. L. Blakslee, D. G. Procto, E. J. Seldin // J. Appl. Phys.–1970. Vol. 41, № 8, P. 3373 – 3389.
45. **Brenner D. W.** Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films / D. W. Brenner // Phys. Rev. B.–1990. Vol. 42. P. 9458 – 9471.
46. **Broido D. A.** Lattice thermal conductivity of silicon from empirical interatomic potentials/ D. A. Broido, A. Ward, N. Mingo // Phys. Rev. B.–2005, Vol. 72, № 1.–P. 014308-1–014308-8.
47. The Amber biomolecular simulation programs / D. A. Case, T. E. Cheatham, III, T. Darden, H. Gohlke [et al.] // J. Computat. Chem. 26. 2005.–P. 1668 – 1688.

48. **Celata G. P.** Heat transfer and fluid flow in microchannels / G. P. Calate. – United States, Begell House.—2004. Vol. 1. — 280 p.
49. **Clerc D. G.** Mechanical hardness: atomic-level calculations for diamond-like materials / D. G. Clerc // Journal of Materials Science Letters. 1990.—Vol. 17, P. 1461–1462.
50. **Debye P.** Zur Theorie der spezifischen Warmen / P. Debye // Ann. Phys. (Leipzig). 1912, № 39. S. 789–939.
51. **Dugdale J. S.** The Thermal Expansion of Solids /J. S. Dugdale, D. K. C. MacDonald // Phys. Rev. 1953. № 89.—P. 832.
52. **Einstein A.** The Collected Papers of Albert Einstein / A. Einstein. – Princeton Univ. Press, Vol. 2.—P. 214.
53. **Gendelman O. V.** Normal Heat Conductivity of the One-Dimensional Lattice with Periodic Potential of Nearest-Neighbor Interaction / O. V. Gendelman, A. V. Savin //Phys. Rev. Lett. —1999. Vol. 84, № 11.—P. 2381 – 2384.
54. Finite Thermal Conductivity in 1D Lattices / C. Giardin, R. Livi, A. Politi, M. Vassalli // Phys. Rev. Lett., 2000. Vol. 84, № 10.—P. 2144 – 2147.
55. **Gilman John J.** Origins of the outstanding mechanical properties of diamond / John J. Gilman // Springer-Verlag, Mat. Res. Innovat.—2002. Vol. 6 –P. 112 – 117.
56. **Krivtsov A. M.** From nonlinear oscillations to equation of state in simple discrete systems / A. M. Krivtsov // Chaos, Solitons & Fractals.— 2003. Vol. 17, № 1.—P. 79 – 87.
57. **Lepri S.** Heat Conduction in Chains of Nonlinear Oscillators / S. Lepri, R. Livi, A. Politi // Phys. Rev. Lett.—1997. Vol. 78, № 10.—P. 1896 – 1899.

-
58. **Mai T.** Universality of one-dimensional heat conductivity / T. Mai, O. Narayan // *Phys. Rev. E.* 2006, Vol. 73, № 6. P. 061202-1 – 061202-7.
59. **Markham H. F.** National Physical Laboratory measurements presented by Musgrave: Diamond conf. (Reading, 1965).
60. **Mason W. P.** *Physical Acoustics and the Properties of Solids.* / W. P. Mason // D. Van Nostrand Company. New York. 1958.
61. **McSkimin H. J.** / H. J. McSkimin H., C. Andreatch // *J. Appl. Phys.*—1972. № 43.—P. 2944 – 2948.
62. **Meyer J. C.** et al., *Nature* 446, № 60 (2007).
63. **Milstein, F.** Theoretical Strength of a Perfect Crystal // *Phys. Rev. B.* 1971. Vol.3, №4. P. 1130 – 1141.
64. **Novoselov K. S.** et al., *Nature* 438, 192 (2005).
65. Equivalent-Continuum Modeling With Application to Carbon Nanotubes / G. M. Odegard, T. S. Gates, L. M. Nicholson, K. E. Wise // NASA Langley Research Center: Technical Memorandum NASA/TM–2002–211454, 2002.
66. **Ponder G. W.** Force fields for protein simulations / J. W. Ponder, D. A. Case // *Adv. Prot. Chem.*,—2003. № 66.—P. 27 – 85.
67. **Pavlov I. S.** A 2D Granular Medium With Rotating Particles / I. S. Pavlov, A. I. Potapov, G. A. Maugin // *Int. J. of Solids and Structures.*—2006. Vol. 43, № 20.—P. 6194 – 6207
68. **Segletes S. B.** Thermodynamic stability of the Mie-Grüneisen equation of state and its relevance to hydrocode computations / S. B. Segletes // *J. Appl. Phys.*—1990, Vol. 70, № 5.—P. 2489 – 2499.
69. **Segletes S. B.** A frequency-based equation of state for metals / S. B. Segletes // *Int. J. Impact Engng.*—1998. Vol. 21. № 9.—P.747–760.

70. **Simmons G.** Singl Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook / G. Simmons, H. Wang/ MIT, Cambridge, MA, 1971.
71. **Salter J. C.** Introduction to Chemical Phisics. N.Y. L., 1939. — 341 P.
72. **Tersoff J.** New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Phys. Rev. B.—1988.—№ 37.—P. 6991–7000.
73. **Vaschenko V. Y.** Concerning the Gruneisen constant / V. Y. Vaschenko, V. N. Zubarev // Sov. Phys.-Sol. State.—1963. Vol. 5, № 3.—P. 653 – 655.
74. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/>

*Беринский Игорь Ефимович
Двас Николай Григорьевич
Кривцов Антон Мирославович
Кударова Асия Муратовна
Кузькин Виталий Андреевич
Ле-Захаров Александр Аневич
Лобода Ольга Сергеевна
Нейгебауэр Ирина Игоревна
Подольская Екатерина Александровна*

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА
Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов
Учебное пособие

Редактор *Е.А. Пряникова*
Технический редактор *А.И. Колодяжная*
Оригинал-макет подготовлен авторами
Директор Издательства Политехнического университета *А.В. Иванов*
Свод. темплан 2008 г.
Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции
ОК 005–93, т. 2; 95 3005 — учебная литература

Подписано в печать 06.10.2009. Формат 60X84/16.
Усл. печ. л. 9,0. Уч.-изд. л. 9,0. Тираж 100. Заказ

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.
Издательство Политехнического университета,
член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России.
Адрес университета и издательства:
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.