

УДК 539.2:539.3

ОПИСАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧАСТИЦ С ВРАЩАТЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

© 2011 г. В. А. Кузькин, А. М. Кривцов

Представлено академиком Н.Ф. Морозовым 21.03.2011 г.

Поступило 10.06.2011 г.

Уникальные механические свойства графена [1] открывают большие перспективы его практического применения в различных областях науки и техники. В частности, графен уже сейчас используется для разработки и создания нанорезонаторов [2]. В такой ситуации особую актуальность приобретает разработка моделей, позволяющих описывать механические свойства графена и других углеродных наноструктур при различных видах нагружения. На практике для моделирования механического поведения углеродных структур часто применяются дискретно-континуальные модели [3, 4]. Явно учесть тепловое движение позволяет метод молекулярной динамики [5], основанный на интегрировании классических уравнений движения взаимодействующих частиц. При моделировании методом молекулярной динамики ключевую роль играют законы взаимодействия между частицами (потенциалы взаимодействия). В случае графена задача построения таких потенциалов усложняется тем, что связи между атомами являются направленными. Для решения данной проблемы часто применяются многочастичные потенциалы, зависящие от положения большого числа частиц [6, 7]. Указанные потенциалы с высокой точностью описывают физико-химические свойства графена. Однако при этом механические свойства, как правило, воспроизводятся с большой погрешностью [8]. Обзор литературы, приведенный в работе [8], показывает, что абсолютное большинство известных многочастичных потенциалов неправильно описывают упругие модули графена (в частности, коэффициент Пуассона). Согласно результатам, приведенным в работах [8, 9], среди многочастичных потенциалов наиболее точно механические свойства графена описывает потенциал AIREVO [7] (см. табл. 1).

Альтернативный подход, основанный на использовании моментных взаимодействий, изло-

жен, например, в работе [10]. Показано, что при соответствующем выборе параметров взаимодействия удается в точности воспроизвести упругие свойства графена в плоскости листа. Однако в работе [10] не обсуждается вопрос построения потенциала, описывающего сильное деформирование и разрушение. Такой потенциал для описания свойств графена в плоскости был предложен в работе [11] и обобщен на трехмерный случай в работе [12]. Однако потенциал, предложенный в [12], не может быть использован при больших относительных поворотах частиц, возникающих в случае сильного деформирования и разрушения графена.

Настоящая работа посвящена развитию подхода, изложенного в работе [10]. Приведены основные соотношения, описывающие взаимодействия частиц с вращательными степенями свободы, при этом используется комбинация подходов, предложенных в работах [10, 5]. Данные соотношения применяются для построения потенциала для углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Определена связь параметров потенциала с характеристиками межатомной связи. Проведено молеку-

Таблица 1. Механические характеристики графена. Экспериментальные данные и результаты молекулярно-динамического моделирования

Параметр	Потенциал (4)	Потенциал AIREVO [9]	Эксперимент [данные]
E , Н/м	346.5	338	350 [13]
ν	0.171	0.21	0.17 [13]
σ_{cr} (зигзаг), Н/м	45.8	43	42* [1]
σ_{cr} (кресло), Н/м	42.6	34	42* [1]
ε_{cr} (зигзаг)	0.196	0.20	0.25* [1]
ε_{cr} (кресло)	0.186	0.13	0.25* [1]
K_B , нН · нм	0.225	0.225**	—
Погрешность	$\leq 1\%$	$\leq 5\%$	$\leq 20\%$

* Прочностные свойства графена считались изотропными [1].

** Значение изгибной жесткости рассчитывали в работе [15] на основе потенциала Бреннера 1-го поколения.

лярно-динамическое моделирование деформирования и разрушения графена при растяжении. В ходе моделирования вычислены упругие и прочностные характеристики графена. Полученные значения сравниваются с известными экспериментальными данными [1, 13] и результатами молекулярно-динамического моделирования [9] на основе многочастичного потенциала AIREBO.

Для построения потенциала, описывающего межатомные взаимодействия в графене, будем пользоваться подходами, предложенными в работах [10, 5]. В качестве модели атома углерода будем использовать точечное твердое тело [10]. В дальнейшем для краткости будем называть данные точечные твердые тела частицами. Пусть взаимодействия между частицами осуществляются посредством сил и моментов, зависящих от взаимного расположения и ориентации частиц. При этом в данной работе ограничимся рассмотрением только парных взаимодействий [10]. Основные рассуждения будем проводить на примере системы из двух частиц, помеченных индексами 1 и 2. Введем следующие обозначения: \underline{F}_i , \underline{M}_i – сила и момент, действующие на частицу i со стороны второй частицы, причем момент \underline{M}_i вычислен относительно частицы i . Величины \underline{F}_i , \underline{M}_i удовлетворяют третьему закону Ньютона для сил, аналогу третьего закона Ньютона для моментов и уравнению баланса энергии [10]:

$$\underline{F}_1 = -\underline{F}_2 \stackrel{\text{def}}{=} \underline{F}, \quad \underline{M}_1 + \underline{M}_2 - r_{12} \times \underline{F} = 0, \quad (1)$$

$$\dot{U} = \underline{F} \cdot \dot{r}_{12} - \underline{M}_1 \cdot \dot{\omega}_1 - \underline{M}_2 \cdot \dot{\omega}_2,$$

где $r_{12} \stackrel{\text{def}}{=} r_2 - r_1$, r_i – радиус-вектор частицы i ; ω_1 , ω_2 – угловые скорости частиц; U – внутренняя энергия системы. Определим связь сил и моментов, действующих в системе двух частиц, с внутренней энергией. Для этого введем два множества единичных векторов $\{\underline{n}_1^j\}_{j \in \Lambda_1}$, $\{\underline{n}_2^j\}_{j \in \Lambda_2}$, жестко связанных с частицами 1 и 2 соответственно, где Λ_1 , Λ_2 – множества индексов. Будем считать, что введенные множества векторов такие, что с их помощью можно полностью задать ориентацию частиц. Максимальное число векторов при этом не ограничивается и не влияет на проводимые рассуждения. В общем случае U зависит от положения и ориентации частиц. Пусть ориентация частиц однозначно задается с помощью векторов $\{\underline{n}_1^j\}_{j \in \Lambda_1}$, $\{\underline{n}_2^j\}_{j \in \Lambda_2}$, тогда можно записать

$$U = U(r_{12}, \{\underline{n}_1^j\}_{j \in \Lambda_1}, \{\underline{n}_2^j\}_{j \in \Lambda_2}). \quad (2)$$

Пользуясь формулой (2), уравнением баланса энергии (1) и предполагая, что силы \underline{F}_i и моменты

\underline{M}_i не зависят от линейных и угловых скоростей частиц, нетрудно показать, что

$$\underline{F} = \frac{\partial U}{\partial r_{12}}, \quad \underline{M}_i = \sum_{j \in \Lambda_i} \frac{\partial U}{\partial \underline{n}_i^j} \times \underline{n}_i^j, \quad i = 1, 2. \quad (3)$$

При известной внутренней энергии (2) формулы (3) определяют выражения для сил и моментов, необходимые для молекулярно-динамического моделирования. При этом функция U должна удовлетворять принципу материальной объективности. Отметим также, что в случае, когда внутренняя энергия объективна, усилия, вычисленные на основе формул (3), автоматически удовлетворяют третьему закону Ньютона для моментов. Далее будем называть функцию U потенциалом взаимодействия частиц.

На основе изложенного выше подхода построим потенциал, описывающий ковалентные взаимодействия между атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Будем искать потенциал в виде

$$U = U(r_{12}, \{\underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_i^j\}_{j \in \Lambda_1}, \{\underline{n}_1^j \cdot \underline{n}_2^k\}_{j \in \Lambda_1, k \in \Lambda_2}),$$

где $\underline{e}_{12} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{r_{12}}{r_{12}}$. Чтобы добиться необходимой симметрии взаимодействий в графене, векторы, связанные с частицами, будем выбирать следующим образом. Пусть с частицей номер i связаны единичные векторы \underline{n}_i^j , $j = 1, \dots, 4$. Векторы $\underline{n}_i^1, \underline{n}_i^2, \underline{n}_i^3$ расположим в одной плоскости под углами $\frac{2\pi}{3}$ друг к другу (аналогичным образом располагаются связи в недеформированном графеновом листе). Вектор \underline{n}_i^4 будем определять соотношением $\underline{n}_i^4 = \frac{2\underline{n}_i^1 \times \underline{n}_i^2}{\sqrt{3}}$. Для того чтобы добиться симметрии взаимодействий потребуем, чтобы потенциал не менялся при перестановке векторов $\underline{n}_i^1, \underline{n}_i^2, \underline{n}_i^3$, а также при замене $\underline{n}_i^4 \rightarrow -\underline{n}_i^4$. Также потребуем, чтобы связи в графене обладали жесткостями на растяжение/сжатие, сдвиг, изгиб и кручение [10]. Руководствуясь изложенными общими соображениями, представим энергию взаимодействия частиц 1 и 2 в виде

$$U = \varphi_R(r_{12}) + \varphi_A(r_{12})(U_B + U_T),$$

$$U_B = \sum_{j,k=1}^3 \eta(\underline{n}_1^j \cdot \underline{n}_2^k) [\psi(\underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_1^j) + \psi(\underline{e}_{21} \cdot \underline{n}_2^k)], \quad (4)$$

$$U_T = U_T(\underline{n}_1^4 \cdot \underline{n}_2^4, \underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_1^4, \underline{e}_{21} \cdot \underline{n}_2^4).$$

Функции φ_R , φ_A описывают притяжение/отталкивание между частицами; U_B , U_T обеспечивают сопротивление связи сдвигу, изгибу и кручению. Будем выбирать функции, входящие в формулу (4), таким образом, чтобы в точности удовлетворить следующим параметрам межатом-

ной связи: энергии связи D , продольной, поперечной, изгибной и крутильной жесткостям c_A , c_D , c_B , c_T [10], критической длине связи b (критической длиной связи называется расстояние, соответствующее максимальной силе, возникающей между частицами при растяжении связи) и коэффициенту нелинейности $k_* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c_A(b-a)}{f_*}$, где f_* – прочность связи. Кроме того, потребуем, чтобы рассматриваемые функции были гладкими вместе с первыми производными. При этом обеспечивается непрерывность сил и моментов (3). Здесь приведен набор функций, удовлетворяющий данным требованиям:

$$\varphi_A(s) = \begin{cases} B_1 + B_2(s-a)^2 \left(1 + B_3 \frac{s-a}{b-a} + B_4 \frac{(s-a)^2}{(b-a)^2} \right), & s \in [0; b], \\ B_5 + B_6(s-b) \left(1 - B_7 \left[4 \frac{(s-b)^2}{a^2} + \frac{(s^2-b^2)^6}{a^{12}} \right] \right), & s \in [b; a_{\text{cut}}]; \end{cases} \quad (5)$$

$$\varphi_R(s) = B_2 B_4 \frac{a^{10}}{s^{12}} (s-a)^4, \quad s \in [0; a];$$

$$\psi(s) = s^2 \left(\frac{1}{2} + B_8(s-1) \right), \quad s \in [0; 1];$$

$$\eta(s) = s^2 (1 + B_9(s+1)), \quad s \in [-1; 0];$$

$U_T(s_1, s_2, s_3) = B_{10}((s_1 + s_2 s_3)^2 (1 + s_2^2) (1 + s_3^2) - 1)$, где a – равновесное расстояние; a_{cut} – радиус обрезания. Важной особенностью функций (5) является то, что входящие в них параметры B_i достаточно просто выражаются через механические характеристики межатомной связи. Можно показать, что выражения для B_i имеют вид

$$B_1 = -D, \quad B_2 = \frac{c_A}{2}, \quad B_3 = \frac{2(3-2k_*)}{3k_*}, \quad B_4 = \frac{k_*-2}{2k_*},$$

$$B_5 = -D + \frac{c_A(b-a)^2(k_*+6)}{12k_*}, \quad B_6 = \frac{c_A(b-a)}{k_*}, \quad (6)$$

$$B_8 = \frac{c_D a^2}{2D} - 1,$$

$$B_9 = \frac{c_D a^2}{4D} - \frac{c_B}{D} + 2, \quad B_{10} = \frac{c_T}{2D}.$$

Из формул (6) видно, что подбором параметров потенциала (5) можно в точности удовлетворить значениям величин D , a , b , c_A , c_D , c_B , c_T , k_* , характеризующих межатомные связи в графене. В свою очередь свойства межатомных связей определяют механические свойства графена на макроуровне. В частности, в работах [10, 14] показано, что величины c_A , c_D , c_B , c_T однозначно определяют

упругие модули графена (модуль Юнга, коэффициент Пуассона и изгибную жесткость). При этом в рамках предлагаемой модели жесткости связи c_B , c_D на изгиб и на сдвиг являются независимыми. Отметим, что в широко используемых стержневых моделях графена [4] выполняется соотношение $c_B = \frac{c_D a^2}{12}$. Величины k_* , b однозначно связаны с прочностью и критической деформацией графена при растяжении. В данной работе использовались следующие значения характеристик углерод-углеродной связи:

$$D = 0.7899 \text{ нН} \cdot \text{нм}, \quad a = 0.1430 \text{ нм},$$

$$b = 0.1859 \text{ нм}, \quad k_* = 3.100, \quad c_A = 800.0 \text{ Н/м}, \quad (7)$$

$$c_D = 396.0 \text{ Н/м}, \quad c_B = c_T = 0.3902 \text{ нН} \cdot \text{нм}.$$

Значения для D , a взяты из работ [6, 10]. Для определения продольной c_A и поперечной c_D жесткостей связи была проведена серия молекулярно-динамических экспериментов по одноосному деформированию графена при температуре 300 К. При моделировании численно решали следующую систему уравнений движения частиц:

$$m \dot{v}_i = \sum_{j \neq i} F_{ij}, \quad J \dot{\omega}_i = \sum_{j \neq i} M_{ij}, \quad (8)$$

где m , J – масса и момент инерции частицы (для простоты предполагалось, что частицы имеют шаровой тензор инерции). Силы и моменты F_{ij} , M_{ij} , действующие на частицу i со стороны частицы j , рассчитывали на основе потенциала (4) по формулам (3). В ходе моделирования вычисляли модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν графена. Значения c_A и c_D выбирали из условия наилучшего соответствия результатов моделирования и экспериментальных значений упругих модулей [1]. Отметим, что используемые в данной работе значения c_A и c_D на 10% отличаются от значений, приведенных в работе [10] ($c_A = 730 \text{ Н/м}$, $c_D = 402 \text{ Н/м}$), так как в [10] не учитывалось тепловое движение. Параметры c_B , c_T выбирали, исходя из соответствия изгибной жесткости графенового листа, определяемой потенциалом (4), и результатов расчета на основе потенциала Бреннера 1-го поколения [15]. При этом в настоящей работе для определения изгибной жесткости использовали следующую формулу [14]:

$$K_B = \frac{\sqrt{3} c_B (c_B + 3c_T)}{6 c_B + c_T}.$$

Для определения прочностных характеристик связи b , k_* моделировали молекулярно-динамическое одноосное растяжение графенового листа в направлениях “зигзаг” и “кресло”. В ходе моделирования определяли предел прочности σ_{cr} и критическую деформацию ϵ_{cr} . Параметры b , k_* выбирали из условия наилучшего соответствия

результатов расчетов и экспериментальных данных [1]. В результате молекулярно-динамического моделирования были получены следующие значения параметров потенциала (4):

$$\begin{aligned} B_1 &= -0.7899 \text{ нН} \cdot \text{нм}, & B_2 &= 400.0 \text{ Н/м}, \\ B_3 &= -0.6882, & B_4 &= 0.1774, \\ B_5 &= -0.4297 \text{ нН} \cdot \text{нм}, & B_6 &= 11.07 \text{ нН}, \\ B_7 &= 0.1421, & B_8 &= 4.1260, \\ B_9 &= 4.069, & B_{10} &= 0.2470, & a_{cut} &= 0.2325 \text{ нм}, \\ J &= 0.01 \text{ ма}^2, & m &= 19.92 \cdot 10^{-21} \text{ г}. \end{aligned} \quad (9)$$

Параметры B_7 , a_{cut} , характеризующие дальное действие потенциала, находили из решения системы уравнений $\varphi_A(a_{cut}) = 0$, $\varphi'_A(a_{cut}) = 0$. Значения механических характеристик графена, полученные в ходе моделирования, а также результаты расчета на основе потенциала AIREBO [11] и экспериментальные данные [1, 13] приведены в табл. 1. Видно, что полученные в настоящей работе значения механических характеристик графена хорошо согласуются с экспериментальными данными [1, 13] и результатами расчета на основе потенциала AIREBO [11]. Значения упругих модулей не более чем на 1% отличаются от экспериментальных данных [13]. Прочностные характеристики совпадают с экспериментальными значениями [1] с точностью, равной погрешности эксперимента. Отметим также, что в отличие от потенциала AIREBO потенциал (4) позволяет в точности удовлетворить экспериментальному значению коэффициента Пуассона [13].

Таким образом, предлагаемый в данной работе потенциал (4) позволяет в пределах погрешности эксперимента описывать упругие и прочностные свойства графена.

Авторы выражают благодарность Е.А. Ивановой за полезные обсуждения данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. // Science. 2008. V. 321. № 385. P. 385–388.
2. Bunch J.S., van der Zande A.M., Verbridge S.S. et al. // Science. 2007. V. 315. № 490. P. 490–493.
3. Гольдштейн П.В., Ченцов А.В. // Изв. РАН. МТТ. 2005. № 4. С. 57–74.
4. Беринский И.Е. // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. 2010. № 104. С. 13–20.
5. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 385 p.
6. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2002. № 14. P. 783–802.
7. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472.
8. Gupta S.S., Batra R.C. // J. Comput. and Theor. Nanosci. 2010. V. 7. P. 1–14.
9. Zhao H., Alurua N.R. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 064321.
10. Иванова Е.А., Кривоцов А.М., Морозов Н.Ф. // ПММ. 2007. Т. 71. В. 4. С. 595–615.
11. Бызов А.П., Иванова Е.А. // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. 2007. № 2. С. 260–268.
12. Товстик Т.П. В сб.: Труды международной конференции “Пятые Поляховские чтения”. СПб., 2009. С. 333–338.
13. Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 8. P. 3373–3389.
14. Kudarova A.M., Krivtsov A.M. In.: Proc. XXXVIII Summer School-Conference “Advanced Problems in Mechanics”. St. Petersburg, 2010. P. 383–390.
15. Lu Q., Arroyo M., Huang R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 102002.