

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт прикладной математики и механики  
Высшая школа теоретической механики

Работа допущена к защите

Директор высшей школы

А. М. Кривцов

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА**  
**ОПИСАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ GRAPHYNE НА ОСНОВЕ**  
**ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

по направлению подготовки

01.03.03 «Механика и математическое моделирование»

профиль

01.03.03\_01 Механика и математическое моделирование сред  
с микроструктурой

Выполнил

студент гр.3630103/70101

<подпись>

В.С Уразлин

Руководитель

доцент, к.ф-м.н.

<подпись>

Е.А Подольская

Санкт-Петербург

2021

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО  
Институт прикладной математики и механики

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Высшей школы теоретической

механики А.М.Кривцов

«    » \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**

**по выполнению выпускной квалификационной работы**

студенту Уразлину Владиславу Сергеевичу, группы 3630103/70101  
фамилия, имя, отчество (при наличии), номер группы

1. Тема работы: Описание механических свойств graphyne на основе парных потенциалов взаимодействия.
2. Срок сдачи студентом законченной работы: 14.06.2021
3. Исходные данные по работе: Научные статьи по теме работы.
4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):  
Составить тензор жесткости материала, исходя из условий устойчивого равновесия решетки найти жесткости и связать микро- и макроскопические характеристики, составить потенциал взаимодействия, деформировать в двух направлениях для получения количественных характеристик напряженного состояния.
5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей): Таблицы.
6. Консультанты по работе: Отсутствует.
7. Дата выдачи задания 01.02.2021

Руководитель ВКР \_\_\_\_\_  
(подпись)

Е.А Подольская  
инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению 01.02.2021  
(дата)

Студент \_\_\_\_\_  
(подпись)

В.С Уразлин  
инициалы, фамилия

## РЕФЕРАТ

На 27 с. 14 рисунков, 2 таблицы.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ТЕНЗОРА ЖЕСТКОСТИ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПАРАМЕТРОВ, НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ, ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В работе рассмотрена модель аллотропных модификаций graphyne . Были составлены тензоры жесткости, которые выражаются через микропараметры решетки. Оптимизирована нелинейная функция зависимости микропараметров от макропараметров.

Найденные упругие характеристики позволяют моделировать поведение материалов и определять соответствующие напряжения или деформации.

На основе найденных микропараметров составлен потенциал взаимодействия для  $\gamma$  - graphyne. Дана оценка разрушающим напряжениям и деформации. Далее возможно изучение материалов при различном нагружении.

## ABSTRACT

27 pages, 14 figures, 2 tables.

MATHEMATICAL MODELING, STIFFNESS TENSOR, DETERMINATION OF MICROPARAMETERS, NONLINEAR OPTIMIZATION, INTERACTION POTENTIAL

The paper considers a model of allotropic modifications of graphyne . The stiffness tensors, which are expressed in terms of lattice microparameters, have been compiled. The nonlinear function of the dependence of microparameters on macroparameters is optimized.

The obtained tensors allow us to model the behavior of materials and determine the corresponding stresses and deformations.

Based on the found microparameters, the interaction potential for  $\gamma$  - graphyne is calculated. The assessment of critical stresses and deformations is given.

Further, it is possible to study the materials under various loading.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>1.Постановка задачи для нахождения упругих компонент graphyne .....</b>	<b>6</b>
1.1 Модель материала. Принятые упрощения.....	6
1.2 $\alpha$ -graphyne и graphene.....	9
1.3 $\gamma$ -graphyne .....	10
1.4 $\beta$ -graphyne .....	12
1.5 Обобщение на разные структуры graphyne .....	14
1.6 Расчетные формулы .....	15
<b>2.Построение потенциала взаимодействия .....</b>	<b>19</b>
2.1 Нахождение тензора жесткости. Связь макро- и микроскопических параметров .....	18
2.2 Резюме найденных модулей.....	22
2.3 Определение деформации и напряжений .....	23
2.4 Потенциал взаимодействия .....	25
<b>Заключение .....</b>	<b>28</b>
<b>Список использованной литературы .....</b>	<b>30</b>

## Введение

Современный мир насчитывает большое количество различных материалов.

Можно сказать, что производство и открытие новых структур является наиважнейшей задачей. В последнее время, развивается применение 2-х мерных кристаллов, которые обладают исключительными свойствами, несмотря на свои микро размеры. Один из примеров таких материалов является графен, из него создают углеродную нанотрубку, который находит применение от медицины до создания транзисторов и нанопроводов.

Данная работа посвящена исследованию механических свойств еще одного семейства двумерных материалов - модификаций графина. За счет существования тройных связей электроны могут передвигаться по кристаллической решетке графина, быстрее, чем в графене, и встречать на своем пути меньше сопротивления. Это означает, что графин будет обладать еще большей электропроводимостью. Помимо этого, специфическая кристаллическая решетка графина-6,6,12, за счет присутствия в ней элементов, называемых конусами Дирака, дает этому материалу способность проводить электрический ток только в одном направлении. Именно это свойство позволит исследователям на основе графина создавать высокоэффективные полупроводниковые элементы, такие как диоды и транзисторы, при этом обладающие превосходными высокочастотными характеристиками [11]. Из графина возможно производство нанотрубок для хранения водорода [5].

О синтезе графидина сообщалось в виде пленки толщиной 1 мм на поверхности меди [8]. Было предсказано, что графидин будет иметь нанопористую структуру, характеризующуюся треугольными и равномерно распределенными порами, образующими нанопористую мембрану. Благодаря эффективному размеру пор, который почти соответствует ван-дер-ваальсову

радиусу атома гелия, графидин может вести себя как идеальная двумерная мембрана для химического и изотопного разделения гелия [10]. Было предложено применение мембраны на основе графидина в качестве эффективного двумерного сита для технологий фильтрации и очистки воды [4].

Немаловажными аспектами таких материалов являются их механические свойства. Кристаллическая решетка у графина плоская и напоминает графен.

Отличие состоит в связях графина. Графин можно представить, как решетку бензольных колец соединенные ацитиленовыми связями. Атомы соединены  $sp$  и  $sp^2$  гибридизацией, последняя связывает бензольные кольца. Строение монокристалла имеет модификации Graphyne1(исследуемое), Graphyne2(Graphdiyne), Graphyne3, Graphyne4, Graphyne5 характеризуется количеством углеродных связей между кольцами. Существование графина было предсказано в 1960 году после открытия фуллеренов.

Сформулировать потенциалы взаимодействия между атомами для моделирования материала при нагрузках. Для понимания, как и при каких условиях можно использовать материал. Какие механические нагрузки способен испытывать при этом сохраняя свою целостность.

$\gamma$ -графин обладает наибольшей отрицательной энергией когезии и, следовательно, наиболее стабильной структурой, в то время как  $\beta$ -графин занимает 2-е место. Как  $\beta$ , так и  $\gamma$ -графины имеют гибридизационные связи  $sp-sp$ ,  $sp-sp^2$  и  $sp^2-sp^2$ , из которых  $\gamma$ -графин имеет более короткие длины связей и, следовательно, больший модуль Юнга. три графина демонстрируют большую концентрацию свободных носителей, и эти свободные носители имеют небольшую эффективную массу, и как поглощение свободных носителей, так и собственное поглощение обнаруживаются в поглощении света. Установлено, что деформация оказывает существенное влияние на их

оптические свойства. Таким образом, ширина запрещенной зоны, теплопроводность, эластичность и оптические свойства графина могут быть скорректированы с учетом количества ацетиленовых связей в ячейке структуры.

В данной работе рассматривается монослойная модель графина и его механические свойства. На сегодняшний день распространено описание материала теорией функционала плотности. Объяснение механических характеристик и взаимодействие атомов в работе будет проведено другим путем.

В качестве связывающих связей будут представлены балки с поперечной и продольной жесткостью.

Целью работы является:

- Выделить элементарную ячейку и определить геометрические параметры.
- на основе предыдущего пункта составить тензор жесткости материала.
- Исходя из условий устойчивого равновесия решетки (натуральное состояние) найти жесткости и связать микро- и макроскопические характеристики.
- Составить потенциал взаимодействия.
- Деформировать в двух направлениях (материал анизотропный) для получения величины напряженного состояния.

Задачей является, получение общего вида уравнений для определения упругих микроскопических констант материалов и нахождение их связи с макроскопическими. Формирование парного потенциала взаимодействия.

## Глава 1. Постановка задачи для нахождения упругих компонент графина

### 1.1. Модель материала. Принятые упрощения

На сегодняшний день насчитывается огромное количество методов и способов исследования материалов, как двумерных так и трёхмерных. Наибольший интерес представляют их физические свойства. Самым главным являются их механические возможности. Определение макроскопических параметров материала модуль юнга и коэффициент пуассона, дают представление возможного поведения материала в различных условиях. Материя рассматривается как макроскопической, так и с микроскопической точки зрения. Последнее имеет преимущество, т.к учитываются межатомные взаимодействия и характер материала на атомном уровне.

В данной работе рассматривается материал, как атомную структуру. Толщина материала будет составлять один атом также принято допущение о бесконечной длине листа.

Атомы(узлы) будут представлять собой упорядоченную структуру и после визуального выделения области, повторяющейся с помощью параллельного переноса по одной из осей выделяют так называемую элементарную ячейку.

С помощью описания одной геометрии можно утверждать, что сделанные утверждения сохраняются во всей структуре.

Сделав предположение о бесконечности материала были исключены эффекты связанные с краевыми условиями.

Узлы будут связаны балками. Балками назвал такую структура, которая жестко держит два соседних атома, под определенным углом, друг с другом.

Т.к атомы могут смещаться относительно друг друга так и у балки есть пара жесткостей линейная и поперечная.



Всего будет рассмотрено 6 материалов, сделанные предположения для каждого, так же повторяют допущения о бесконечных размерах листа.

В практических расчетах используются конечные размеры листа, но результаты полученные в теоретической части позволяют определить, как и какие прикладывать условия, на сколько полезен и пригоден для использования материал. Возможно выделение разных элементарных ячеек, на результате это не должно сказаться. Конечной целью является составление тензоров жесткости материала. Для теоретической деформации материала необходимо записать закон, связь между тензором деформации и тензором напряжений. Руководствоваться будем полученными результатами из экспериментальных данных, для нахождения величин упругих модулей.

Интерес представляют количественная характеристика упругих модулей, соотношение линейной и изгибной жесткости связи.

В работе рассматриваются линейные упругие деформации, исключается угловое взаимодействие между связями. Важно отметить, что начальное состояние материала устойчивое, в нём отсутствуют преднапряжения и деформации. Длины связей, которые по сути варьируя можно переходить от модели одной модификации углерода к другой. Исследуем от одного типа связей к трём типам. Бензольное кольцо, которое в отдельных случаях соединяется другими связями принято считать правильным шестиугольником.

## **1.2 $\alpha$ -graphyne и graphene**

В рассматриваемом приближении  $\alpha$ -graphyne и graphene имеют одинаковую структуру, но их свойства различны. Если сравнить модуль юнга Graphene 300 ГПа,  $\alpha$ -graphyne 42.8 ГПа [12] становится понятно, что это отразится и на упругих параметрах балки, которая соединяет атомы. В рамках модели игнорируются атомы, которые находятся между вершинами

гексагона. По их наличию или отсутствию отражается на величине упругих модулей.

Балки имеют неизвестные жесткости  $sA_1$  – линейную и  $sd_1$  – изгибную. Иными словами, узлы в решетки соединены связями одного типа и узлы представляют собой только атомы углерода. Данная модификация является наиболее простой и нахождение компонент тензора жесткости не представляет особых трудностей, т.к компоненты зависят от двух аргументов - жесткостей. Представленная на рис. 1.1 реальная структура, заменяется на упрощенную рис. 1.2, с которой производятся дальнейшие действия.

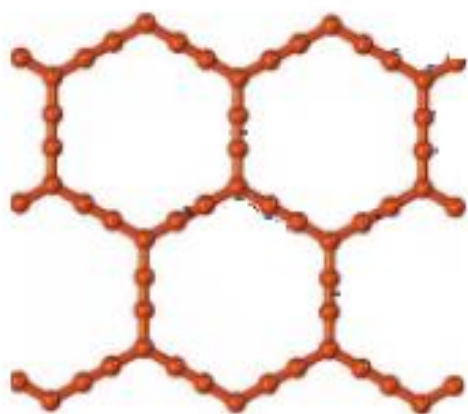


Рис. 1.1. Структура  $\alpha$ -graphyne

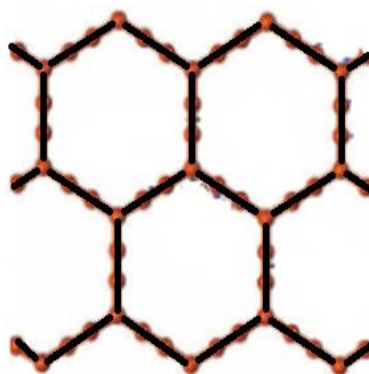


Рис. 1.2. Упрощенная модель  $\alpha$ -graphyne

Считается, что массы атомов между узлами решетки распределяются равномерно, т.е. масса одного “забытого” атома переходит к ближайшей вершине.

### 1.3 $\gamma$ -graphyne

Монослой graphyne является устойчивым, поэтому это не является грубым приближением. В силу изменения структуры материала вводится новая связь, соединяющая бензольные кольца. Она образована  $sp$  гибридизацией. Отметим, что основное внимание в работе уделяется  $\gamma$ -graphyne, устойчивость материала и его использование в качестве

проводника очень выгодно [5]. При сравнении с graphene имеет небольшой модуль Юнга 158Гпа [12].

На рис. 2 представлена исследуемая структура и её упрощение рис. 2.1.

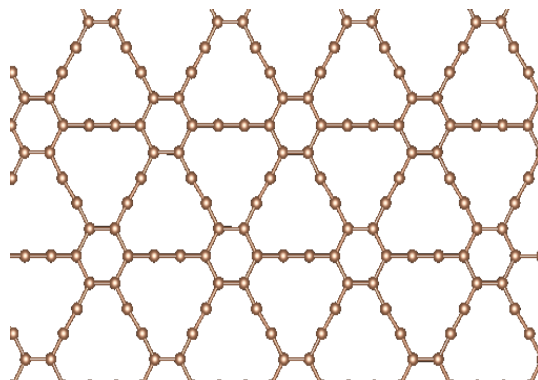


Рис. 2. Структура  $\gamma$ - graphyne

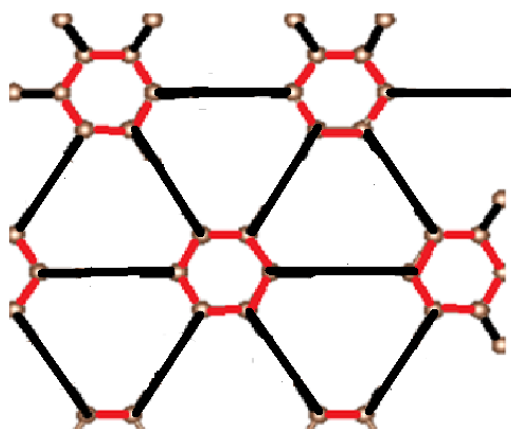


Рис. 2.1. Упрощенная модель  $\gamma$ -graphyne

Считается, что массы атомов между узлами решетки распределяются равномерно, т.е. масса одного “забытого” атома переходит к ближайшей вершине.

Отличительной чертой выделенные чёрным цветом связи, отодвигающие кольца. На самом деле, в решетке присутствует между кольцами два атома, но в рамках модели они были заменены балкой. В

случае с красными связями, никаких допущений об наличии атомов между ними не было сделано. Визуально можно выделить два типа элементарных ячеек.

Будет отмечаться два вида направлений в материале:

- 1) armchair – черные связи расположены по прямой линии.
- 2) zigzag – черные связи искривлены, находятся под углом друг другу.

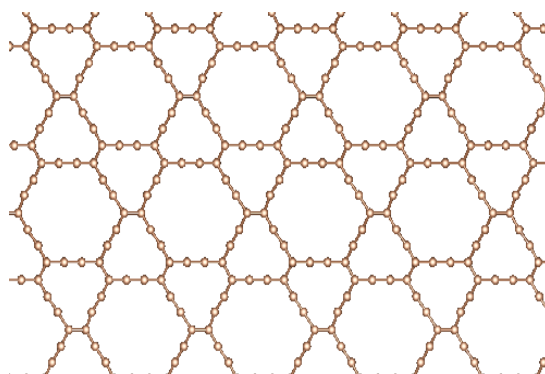
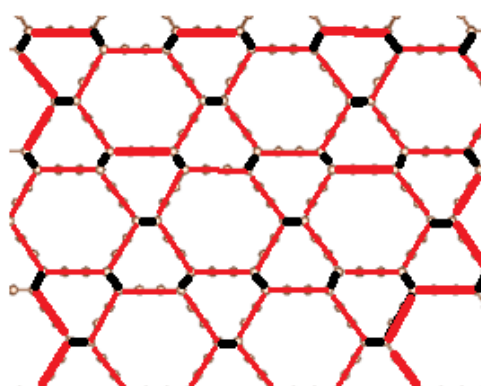
Первая рассматриваемая элементарная ячейка это ромб – вершины, которого располагаются в центре бензольного кольца, и второй тип предложенный автором – ромб, вершины находятся в центре урезанных треугольников. Как было сказано до этого, красный цвет обозначает одну пару жесткостей  $cA_1/cd_1$ , черный цвет добавляет еще одну пару  $cA_2/cd_2$  и того, для определения тензора жесткости становится в два раза больше неизвестных.

Далее рассмотрим строение, которое в некотором смысле является полностью противоположным  $\gamma$ -graphyne.

#### 1.4 $\beta$ –graphyne

Углубляясь в изучение карбоновых строении, хочется отметить разнообразие его соединений. Обсуждаемая в пункте 1.3 структура, также рассматривается в качестве замены graphene для создания углеродных нанотрубок [6].

$\beta$ -graphyne интересен своими красными связями, т.к здесь “забываются” атомы, черные напротив не имеют посредниками атомы. Обратимся к изображению модели рис. 3 и его упрощению рис. 3.1 заметно сходство с конфигурациями углерода. Для нашего описания они отличаются только длинами связи соответствующих соединений.

Рис. 3  $\beta$  - graphyneРис. 3.1 Принятая модель  $\beta$  - graphyne

Для подведения промежуточного итога выделим элементарную ячейку принятую для моделей материалов и покажем её площадь.

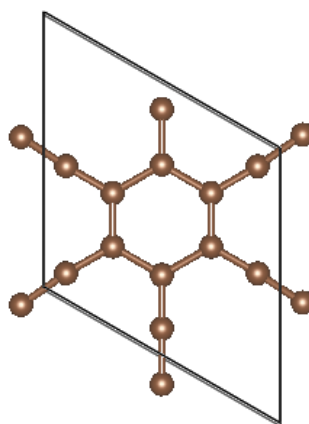


Рис4.Элементарная ячейка graphyne

Величина площади данной ячейки вычисляется по формуле:

$$S = \frac{1}{2}(a + b) * (a\sqrt{3} + 2 * \sqrt{b^2 - \frac{a^2}{4}})(1)$$

Построение тензоров жесткости будет производиться на примере  $\gamma$ -graphyne.

Выделенная элементарная ячейка в данной структуре будет удовлетворять всем рассматриваемым строениям материала, продемонстрированных до этого, кроме «6-6-12» graphyne.

### 1.5 Обобщение на разные структуры graphyne

Далее рассматривается структура «6-6-12» graphyne. Обратившись к его структуре рис. 5, следует отметить третью пару жесткостей, отмечены зелёным цветом рис. 5.1.

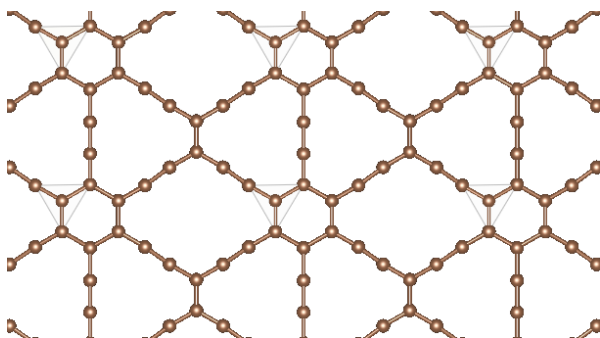


Рис. 5. «6-6-12»graphyne

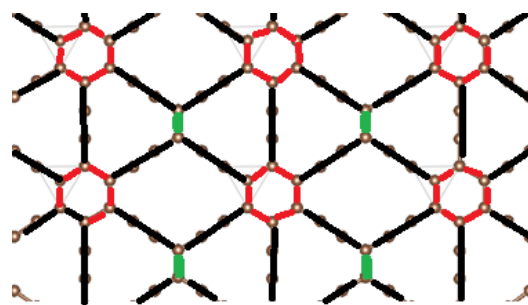


Рис. 5.1. «6-6-12»graphyne с 3-мя типами связей

После упрощения модели «6-6-12» graphyne можно представить схему расчета и моделирования решеток. Считается, что массы атомов между узлами решетки распределяются равномерно, т.е. масса одного «забытого» атома переходит к ближайшей вершине.

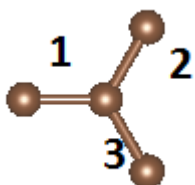
Так образуются квазичастицы, которые обладают массой атомов своих соседей, некоторые из них соединены красными и черными связями, другие чёрными и зелёными.

Подводя промежуточный итог, хочется отметить, что возможен переход от “6-6-12”graphyne к другим структурам.

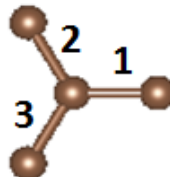
Для этого необходимо менять длины связей(измениться площадь элементарной ячейки) и достаточно обнулить жесткость связи. Пример будет рассмотрен в следующем пункте.

### 1.6 Расчетные формулы

Выбирается узел в элементарной ячейки и его ближайшие соседи обозначенные цифрами на рис. 6, рис. 6.1 представлены два типа узлов, которые составляют основу решетки.



Рисб.Первый тип узлов



Рисб.1.Второй тип узлов

На рисунках представлены номера - орты, задающие направления от некоторого атома кристаллической решетки к его соседям

Для первого типа:

- $n_1(-1;0)$
- $n_2(\frac{\sqrt{3}}{2}; \frac{1}{2})$
- $n_3(\frac{\sqrt{3}}{2}; -\frac{1}{2})$

Для второго типа:

- $n'_1(1;0)$
- $n'_2(-\frac{\sqrt{3}}{2}; \frac{1}{2})$
- $n'_3(-\frac{\sqrt{3}}{2}; -\frac{1}{2})$

На данной стадии учитывается только положение атомов относительно друг друга, ничего не говорится о длине связи и обозначаемым каждому типу связи жесткости. Здесь штрих представляет обозначение типа узла, далее штрихом будет обозначаться другой тип связи, учитывающий другую длину, поперечную и продольные связи.

После обозначения орт строятся тензора второго, третьего и четвертого рангов по формулам [1]:

$$A_v = cAn_v n_v + cd(E - n_v n_v)(2)$$

$a_v$  - радиус-вектор атома (узла) решетки,

проведенный из рассматриваемого атома ( $v$  - это номер узла ).

$E$  – единичный тензор Зего ранга.

$$\overset{4}{\square} \overset{\circ}{C} = \frac{1}{S} \sum a_v A_v a_v \quad (3)$$

$$\overset{2}{\square} C = \frac{1}{S} \sum A_v \quad (3.1)$$

$$\overset{3}{\square} C = \frac{1}{S} \sum a_v A_v \quad (3.2)$$

$$\overset{4}{\square} \overset{\circ}{C} = \frac{1}{S} \sum a_v A_v a_v + a'_v A'_v a'_v \quad (3.3)$$



Наконец формула, которая позволяет получить интересующий тензор жесткости

$${}^4\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C} - {}^3\mathbf{C} * {}^2\mathbf{C}^{-1} * {}^2\mathbf{C}^T (*)$$

Чёрточка учитывает другой тип связи в решетке. Тензоры второго и третьего рангов отвечают за подрешетки. Тензоры второго(шаровой) и третьего(симметричный) рангов отвечают за перекрестные слагаемые. Тензор четвертого ранга с волной отвечает за жесткость простой решётки.

Пример:

В случае “6-6-12” graphyne:

$${}^4\mathbf{C} = \frac{1}{S} \sum a_v A_v a_v + a'_v A'_v a'_v + a''_v A''_v a''_v$$

$${}^3\mathbf{C} = \frac{1}{S} \sum a_v A_v + a'_v A'_v + a''_v A''_v$$

$${}^2\mathbf{C} = \frac{1}{S} \sum A_v + A'_v + A''_v$$

Штрих обозначает различные параметры вхождения в тензор величин(длина, жесткость связи) [2]. Чтобы перейти, допустим, к  $\alpha$ -graphyne достаточно обнулить слагаемые со штрихами, т.е третий тип связи полностью пропадает, а первый и второй приравниваются друг к другу жесткостями и длинами связи.

Таковыми же манипуляциями рассчитывались и остальные материалы. Радиус-вектор атома зависит только от направления до соседнего атома и расстояние между ними [2]. Штрих характеризует различные направления

для трёх типов связей с соответствующими длинами и жесткостями.  $S$  – характеризует площадь выбираемой ячейки.

Стоит отметить, что соотношения были написаны в предположении об отсутствии усилий в связях (в равновесном состоянии связи ненапряженные).

В сделанных предположениях частицы поворачиваются вместе с материалом, значит не учитывается моментное взаимодействие и поворот частиц друг относительно друга. Как будет показано далее это не является сильным ограничением при моделировании, не окажет влияние на качественный результаты.

Ниже представлена ячейка “6-6-12” graphyne с его моделью Рис. 7.

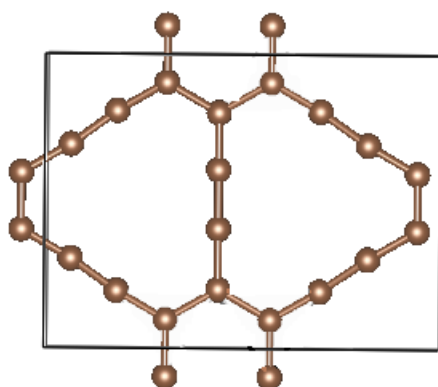


Рис7.Элементарная ячейка “6-6-12”графина

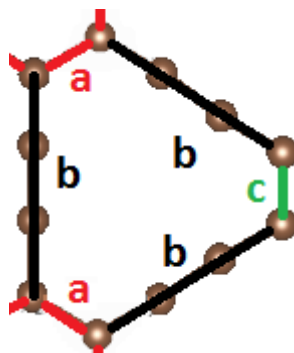


Рис7.1.Обозначение длин

Элементарная ячейка представляет собой прямоугольник. Зная параметры решетки (длины связей 3-х типов) вычисляется площадь ячейки. На рис. 7.1 показан конус Дирака.

Были выделены длины связей и найдена элементарная ячейка [4], выражается по формуле:

$$S = 2 * (a + b) * \left( \frac{a\sqrt{3}}{2} + \sqrt{b^2 - \left(\frac{1}{3}b + a\right)^2} \right) \quad (4)$$

В предположении  $c = \frac{1}{3}b$ .

Также, тут будет присутствовать связь  $c'1 (-c;0)$ .

В данном случае длины связей не изменились, появление зелёной связи сказалось на общем виде тензоров жесткости.

## Глава 2. Построение потенциала взаимодействия

### 2.1 Нахождение тензора жесткости. Связь макро- и микроскопических параметров

Рассматриваемая структура имеет симметрию упругих характеристик по отношению к двум ортогональным направлениям. Тензор жесткости в двумерном случае будет иметь четыре независимые компоненты.

$$\mathbf{C} \sim \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{21} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

В общем случае тензор жесткости 4-ого ранга имеет 81 компоненту. После подставления формул (пронумеровать) и используя определение (написать формулу)

$C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{22}$  представляют собой функции от жесткостей  $cA_1, cd_1$ ,  $cA_2, cd_2$  (для  $\gamma$ -graphene), также как и  $\beta$ -graphene.

Компоненты тензора жесткости  $\alpha$ -graphene и graphene от двух параметров  $cA_1, cd_1$ . “6-6-12” graphene имеет три пары параметров.

Зная, функциональную зависимость через соотношения элементов для модуля Юнга и коэффициента Пуассона вводится в рассмотрение нелинейная минимизирующая функция:

$$\frac{(f_1(cA_1, cd_1, cA_2, cd_2) - E)^n}{E^n} + \frac{(f_2(cA_1, cd_1, cA_2, cd_2) - \nu)^n}{\nu^n} \rightarrow \min(**)$$

$n$  – натуральная степень минимизирующей функции,  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – модуль Пуассона.

$f_1, f_2$  – представляют собой выражения для макроскопических параметров выраженных через микроскопические следующим образом [1]:

$$f_1 = \frac{C_{ii}C_{jj} - C_{ij}^2}{C_{jj}} \quad (5)$$

$$f_2 = \frac{C_{ij}}{C_{jj}} \quad (6) \quad i, j = 1, 2; i \neq j$$

Вместе с формулой(\*\*) предлагается выражение:

$$\frac{(f_1(cA1, cd1, cA2, cd2))^n}{E^n} - \frac{(f_2(cA1, cd1, cA2, cd2))^n}{\nu^n} \rightarrow \min(***)$$

Обе минимизации(\*\*) и (\*\*\*) дают примерно одинаковые результаты(погрешность в третьем знаке), но (\*\*\*) наиболее чувствительна к выбору начального приближения методами, которые описаны ниже.

Задача нелинейного программирования подразумевает :

В множество допустимых решений может входить бесконечно много крайних точек быть невыпуклым, несвязным.

Экстремум может достигаться не только на границе множества, но и внутри.

Целевая функция имеет несколько локальных экстремумов.

Оптимизация является условной. Ограничения, которые установлены для нахождения решения отвечают за условие устойчивого положения в равновесном состоянии.

В общем случае они записываются как неотрицательных главных миноров тензора жесткости 4ого ранга [1]:

$$C_{11} \geq 0$$

$$C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21} \geq 0$$

$$C_{11}C_{22}C_{66} \geq 0 \quad (*)$$

кроме положительной определенности  ${}^4C$  нужна еще положительная определенность тензора  ${}^2C$  - это устойчивость относительно сдвига подрешеток.

При рассмотрении линейной задачи ( $n = 1$ ), найденные параметры сильно зависят от начальных приближений для  $cA_1, cd_1, cA_2, cd_2$ . При увеличении  $n$  в достаточно большом диапазоне начальных точек после оптимизации параметры принимают одинаковые значения (отличия могут быть в десятых).

Функция имеет множество локальных минимумов, но по результатам полученных параметров и их выражений для компонент тензоров жесткости можно судить об их достоверности.

Начальные точки брались нулевыми. Были исследованы только четные степени, т.к. параметры должны быть положительными, их значения  $n = 2, 4, 6, 8, 10$ . Рассмотрение большей степени позволяет увеличить “глубину” экстремума. Степень 6,8 уже дают большую точность поэтому дальнейшее увеличение не требуется.

Методы, которые были использованы для оптимизации в пакете Maple:

1. NLPSolve
2. *Global Solve*
3. *LSSolve*

Также, с помощью теоремы Куна-Таккера было установлено существование таких неотрицательных множителей Лагранжа, что для функции Лагранжа точка  $\mathbf{X}$  (вектор параметров) является стационарной точкой функции. Используется для того чтобы понять существует ли у функций (\*\*\*) и (\*\*\*) с ограничениями (\*) решение.

Подгон параметров производится по двум экспериментальным данным. Именно поэтому рассматривается задача оптимизации для нахождения 4-параметров на примере  $\gamma$ -graphyne. Данные для оптимизации были взяты из статьи [8]. После нахождения становится возможным и нахождения других компонент.

Модель рассматриваемого материала изотропна. Тензор жесткости является симметричным. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона не являются равными по обоим направлениям [12].

## 2.2 Резюме найденных модулей

В ходе работы были получены упругие параметры. Табл. 1 показаны расчетные данные, которые были сравнены с литературой [11]:

Name	a, нм	b, нм	$E_{\text{лит}}$ н/м <sup>2</sup>	$E_{\text{рас}}$ н/м <sup>2</sup>	$\nu_{\text{лит}}$	$\nu_{\text{рас}}$	$\frac{E_{\text{лит}}}{E_{\text{рас}}}$ %
Graphene	1.42	1.42	300	298	0.29	0.33	13
Gamma-graphyne	1.41	3.66	158	153.8	0.429	0.411	5
“6,6,12”graphyne	1.41	3.66 1.22©	145.16	144.38	0.303	0.257	16
beta-graphyne	3.7	1.41	93.6	92,5	0.52	0.49	6
alfa-graphyne	1.41	1.41	42.8	42.86	0.72	0.70	3

Табл 1. Макропараметры материала

© - обозначает длину третьей связи. В табл. 1 под величинами

$E_{лит}$  и  $\nu_{лит}$  понимаются данные из литературы [8],[12] отвечающие за свойства по zigzag. По направлению armchair оптимизировались микропараметры. Последний столбец показывает расхождение, насколько хорошо согласуются результаты если производить оптимизацию для другого значения.

Из вычисленных значений можно судить о характере величин упругих модулей. Т.к graphene получают только в лабораторных условиях, механические испытания на данном материале не проводились. Полученные значения сравниваются с результатами других исследователей [9],[12]. Макроскопические параметры в случае [4] были получены с помощью минимизации функционала плотности(метод квантовой механики).

В табл2 предоставлены пара значений микроскопических параметров. Размерность каждого параметра  $\frac{н}{м}$ . При количественном анализе можно сделать вывод, что жесткость связи  $cd_2$ (примерно равна продольной жесткости) является наименьшей. Дальнейшее исследование напряженного состояния листа основано на построении потенциала взаимодействия.

Потенциал будет построен в предположении, что связь наиболее подверженная разрушению имеет наименьшую жесткость.

Name, graphyne	Graphene	Gamm a	“6,6,12”	beta	alfa
$cA_1/cd_1$ , н/м	704.724/ 346.955	742.439 /631.23	424.57/ 616.4	322.294/ 76.364	218.155 /42.413
$cA_2/cd_2$ , н/м	704.724/ 346.955	449.530 /129.14	412.154/ 128.887	40.172/ 111.776	218.155 /42.413
$cA_3/cd_3$ , н/м	-	-	174.971/ 174.351	-	-

Табл 2.Микропараметры материала



Делая вывод из числовых значений, при увеличении длины конкретной связи жесткости становятся больше, но не превосходит величины жесткости связи, которая короче остальных.

Во время подбора параметров данные микроскопические параметры получались из довольно большого диапазона начальных точек. Во время вычислений отклонения от заданной величины составили 0,00001.

### 2.3 Определение деформаций и напряжений

Для определения напряжений нужно установить функциональную связь между тензором напряжений и тензором деформации. Благодаря исследователям [10] есть смысл рассмотреть линейную модель материала (закон Гука).

После подбора деформаций для критических напряжений [10] появляется возможность составить потенциал взаимодействия, который представляет собой при моделировании нелинейную составляющую. Также, в работе предоставлена анизотропная модель материала, что хорошо согласуется с полученными результатами.

Подбор деформации осуществляется через функциональную зависимость деформации от напряжения, что представляет собой обратную функцию выраженной для закона Гука [1].

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} * \varepsilon_{kl}$$

Где  $\sigma_{ij}$  – компоненты тензора напряжений,  $\varepsilon_{kl}$  – компоненты тензора деформаций,  $C_{ijkl}$  – упругие компоненты тензора жесткости.

Полученные деформации составили 0.1848 и 0.0829 по armchair и zigzag соответственно.

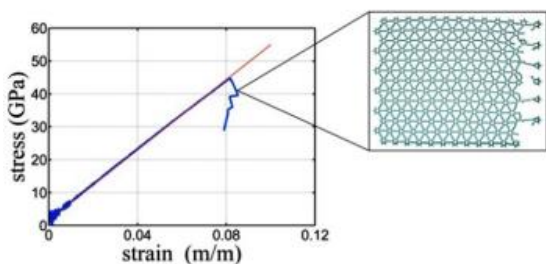


Рис8. Деформация по Armchar

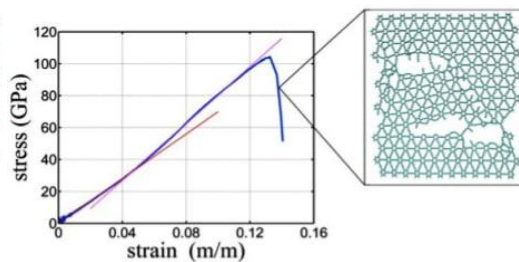


Рис8.1. Деформация по Zigzag

Приведенные на рис. 8 и рис. 8.1 [10] подтверждают возможность поведения материала линейным законом.

Деформации являются относительным удлинением листа graphene выраженные в безразмерной форме. Напряжения 107,5 МПа (Zigzag) и 48,2 МПа (Armchar) задаются примерно, т.е по факту значения деформации входят в диапазон значений при которых напряжения принимают величину отклонения в пять процентов. Далее воспользуемся полученными деформациями и введём нелинейный потенциал взаимодействия для исследуемой структуры.

## 2.4 Потенциал взаимодействия

Потенциал взаимодействия необходим для численного моделирования поведения материала.

Также, его можно учесть и в теоретическом расчете. Выделяется три основных участка при деформации материала. Обозначим каждый из них. Первый участок является основным, материал деформируется по заданному закону. Функция потенциала от расстояния на этом промежутке выпукла вверх, что означает положительную жесткость связи.

Точка, до которой действует данный закон является критической, вблизи неё  $\text{graphyne}$  претерпевает разрушающие деформации. Далее функция при достижении экстремума(критическая точка) меняет знак жесткость, что характеризуется потерей устойчивости структуры. После заданной величины(радиус обрезания) потенциал взаимодействия становится равен нулю.

В предположении, что наибольшая вероятность разрыва связи возникает, там где достигается наименьшая жесткость и обращаясь к табл. 2 выясняется, что её величина равна 156 н/м. С помощью закона Гука будут выбраны три точки, по которым на первом участке будет производиться интерполяция квадратичным сплайном, на втором участке интерполирование производится квадратичным сплайном. И последний участок плавно спадающая вниз кривая, уходящая в ноль при равенстве аргумента радиусу обрезания.

Важно, чтобы вторая производная на первом участке по значению принималась равной жесткости взаимодействия.

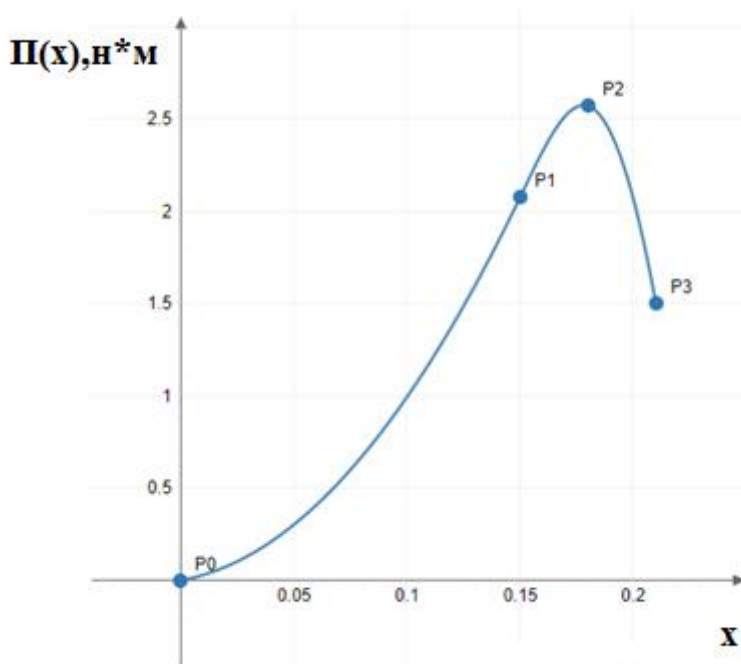


Рис9. Потенциал взаимодействия в зависимости от удлинения.

По рис9 сделан о значении потенциала в критической точке равно(2.5269 н\*м). Количественный анализ величины критического удлинения в сравнении с [8] имеет погрешность 15 процентов по zigzag 1 процент по armchair.

Аналитическое задание потенциала выглядит следующим образом.

$$f(x) = \begin{cases} 78x^2 + 2.14x, & x \in [0,0.15] \\ -12632x^3 + 5762.50x^2 - 850.54x + 42.63, & x \in [0.15,0.18] \\ -1058.90x^2 + 377.32x - 31.04, & x \in [0.18,0.21] \end{cases}$$

В перспективе с помощью потенциала возможно численное моделирование материала. Расчет деформаций и напряжений. В точках стыка функции достигается непрерывность производных первого порядка, что даёт необходимую гладкость для рассмотрения переходящего процесса.

Одной из возможных моделей может быть V-model [7], которые описывают одноосное растяжение, сжатие и сдвиговые деформации. По сути определяющими параметрами для расчета модели являются микроскопические константы представленные в табл. 2.

Ниже представлены формулы, по которым возможно численное моделирование в случае малого растяжения/сжатия [6]:

$$\mathbf{F}_{ij} = B_1(r_{ij} - a)\mathbf{e}_{ij}, \mathbf{M}_{ij} = \mathbf{M}_{ji} = \mathbf{0} \quad (8)$$

$B_1$  – представляет собой в отдельных случаях продольную жесткость сА [7]. Количественно равен наименьшей по модулю продольной жесткости из представленных пар табл. 2. По формулам (8) рассчитываются силы между  $i$  и  $j$  частицами.

## Заключение

В ходе проделанной работы было выполнено следующее:

- Составлен тензор жесткости материала.
- Исходя из условий устойчивости решетки(натуральное состояние) найдены жесткости и связаны микро- и макроскопические характеристики.
- Подобрана оптимизирующую функцию и удовлетворены условия нелинейной оптимизации(жесткости должны быть положительными).
- По величине напряжений подобрать величины деформаций для составления потенциала взаимодействия и нахождения критической точки, при которой связь обрывается.
- Составлен потенциал взаимодействия.

Данные рассуждения могут быть распространены и исследованы другие структуры с похожими конфигурациями.

Допущение о том, что бензольное кольцо является правильным шестиугольником также можно опустить и проводить исследования. Это повлияет на величину радиус вектор, от которого отсчитывается расстояние.

Возможность рассматривать преддеформированное состояние, когда в связи присутствует усилия(изменится формула для тензоров жесткости).

Немало важным являются полученные микропараметры. С их помощью можно составлять потенциал взаимодействия и моделировать, допустим, “6,6,12” graphyne.

Здесь же, можно столкнуться с трудностями, материал не является линейным, обладает более сложной структурой. Для этого необходимо составить закон дающий зависимость напряжений от деформаций данной среды.

Изучение свойств позволяет иметь представления о величинах напряжений, на какие нагрузки можно рассчитывать и в каких пропорциях.

Преимуществом в получении микропараметров является возможность моделирования, например, V-model, т.к. исходные параметры для одноосного растяжения сжатия выражаются через продольную и поперечные жесткости.

### Список использованной литературы

1. Кривцов А.М. . Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 304 с. — ISBN 978-5-9221-0803-4.
2. Кривцов А.М. . Теоретическая механика. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов: *учеб. пособие*. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. - 126 с.
3. Berinskii Igor E., In-plane elastic properties of auxetic multilattices ,School of Mechanical Engineering, Tel Aviv University
4. Chalifoux WA, Tykwinski RR. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. *Nat Chem* 2010;2(11):967–71.
5. Coluci VR, Braga SF, Legoas SB, Galvao DS, Baughman RH. New families of carbon nanotubes based on graphyne motifs. *Nanotechnology* 2004;15(4):S142–9.
6. Furukawa S, Uji-i H, Tahara K, Ichikawa T, Sonoda M, De Schryver FC, et al. Molecular geometry directed Kagome and honeycomb networks: toward two-dimensional crystal engineering. *J Am Chem Soc* 2006;128(11):3502-3
7. Kuzkin Vitaly A., A model for simulation of solids composed of bonded particles, Institute for Problems in Mechanical Engineering RAS, Saint Petersburg State Polytechnical University (Dated: October 28, 2013).
8. Qing Peng,\*a Wei Jib and Suvranu Deb, Mechanical properties of graphyne monolayers: a first-principles study, August 2012 *Physical Chemistry Chemical Physics*
9. Shuting Lei, Qiang Cao etc, The Mechanical Properties of Defective Graphyne, The Institute of Technological Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

10. Steven W. Cranford <sup>a,b</sup> , Markus J. Buehler , Mechanical properties of graphyne, <sup>a</sup> Center for Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Ave., Cambridge, MA, USA <sup>b</sup> Laboratory for Atomistic and Molecular Mechanics, Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Ave., Room 1-235A&B, Cambridge, MA, USA
11. Yongjun Li,<sup>a</sup> Liang Xu,<sup>ab</sup> Huibiao Li<sup>a</sup> and Yuliang Li , Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction, January 2014 Chemical Society Reviews
12. Xun Hou, Chunmei Li Guannan Li Study of Electronic Structure, Thermal Conductivity, Elastic and Optical Properties of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Graphyne Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

\*