

И. Е. Беринский, А. М. Кривцов

# Об использовании многочастичных межатомных потенциалов для расчета упругих характеристик графена и алмаза

## Аннотация

Исследуются упругие свойства двухатомных кристаллов. Предложен подход, позволяющий вычислять упругие характеристики кристаллов на основе параметров межатомного взаимодействия, заданных в виде многочастичных потенциалов, то есть потенциалов, учитывающих влияние на взаимодействие пары атомов их окружения. Приводится общий вид многочастичного взаимодействия, полученный в рамках рассмотрения линейного упругого деформирования. Показано, что к данному виду в результате разложения в ряды по малым деформационным параметрам может быть приведена группа нелинейных потенциалов, часто используемых для моделирования ковалентных структур. На примере решеток графена и алмаза определяется, насколько адекватно эти потенциалы описывают упругие характеристики кристаллов.

ГРАФЕН, АЛМАЗ, НАНОАЛМАЗ, УПРУГИЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК, ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

## 1 Введение

Знание упругих характеристик кристаллов необходимо для расчета материалов, систем и конструкций на нануровне. Однако зачастую многие физические характеристики известны с большей точностью, чем простые механические. На основе таких физических характеристик были введены широко используемые для компьютерного моделирования эмпирические потенциалы взаимодействия, которые зачастую используются без должного анализа того, насколько качественно они моделируют упругие свойства твердых тел. В данной работе применяется подход, позволяющий в рамках линейного деформирования вычислить упругие характеристики некоторых кристаллов, используя параметры широкого класса потенциалов взаимодействия.

Кристаллическая решетка, для которой смещение на любые векторы, соединяющие узлы решетки, является тождественным преобразованием, называется простой (одноатомной). В противном случае решетка называется сложной. В данной работе рассматриваются двухатомные решетки, которые являются частным случаем сложных, и могут быть представлены как совокупность двух вложенных подрешеток. Элементарная ячейка двухатомной решетки содержит два атома. В данной работе в качестве примеров таких кристаллов рассматриваются графен и алмаз,

описание которых требует специальных подходов. Это связано с тем, что взаимодействие в этих кристаллах осуществляется посредством ковалентных связей, учет направленности которых — это весьма нетривиальная задача. Графен — монослой решетки графита — был получен впервые относительно недавно [1, 2], но число публикаций, посвященных этому материалу, огромно. Это связано с его необычными физическими свойствами, которые дают потенциальную возможность использования его в электронных приборах (таких как полевые транзисторы, нанорезонаторы и др.). Механические свойства графена представляют интерес по нескольким причинам. Во-первых, весьма перспективным представляется создание композитных материалов на его основе. Содержащие графен композиты диспергируются в матрице, которая приобретает затем повышенные прочность, жесткость, электро- или теплопроводность. Широкие возможности графен имеет при производстве электродов. Наконец, углеродные нанотрубки, которые находят все большее применение в технике и медицине, представляют собой не что иное, как графеновые слои, свернутые тем или иным способом. Таким образом, существует целый ряд возможностей для применения механических свойств графена. Поэтому изучение этих свойств является важной и актуальной задачей.

Возросший в последние годы интерес к свойствам материалов со структурой алмаза также вызван развитием нанотехнологий. Наноалмазы привлекают внимание в качестве антифрикционных материалов, элементов нанoeлектроники, конструкционных материалов для получения поликристаллических алмазов, абразивных материалов специального назначения при полировке поверхностей, при изготовлении алмазных пленок, а также добавок к маслам и для получения металлоалмазных упрочняющих покрытий. Развивается их использование в качестве модификаторов при получении новых композитов, а также при создании новых органических материалов [4]. Кроме того, существует ряд других материалов, обладающих кристаллической структурой алмаза (например, кристаллы кремния и германия, а также нитрид бора). Трудно переоценить их значение в нанотехнологии: например, кремниевые подложки активно применяются в микро- и нанoeлектронике, а нитрид бора используется как абразивный материал, по многим характеристикам превосходящий алмаз.

## 2 Экспериментальное определение упругих свойств графена и алмаза

Поскольку взаимодействие Ван-дер-Ваальса атомов углерода между слоями в графите значительно слабее ковалентных взаимодействий между атомами внутри слоя, представляется вполне очевидным, что упругие свойства графена и графита в базовой плоскости будут схожи. В частности, это означает, что упругие модули  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  и  $C_{44}$  у этих материалов очень близки. Эксперименты, проведенные с графитом до 1970 года, в основном, позволяли определить только модули  $C_{33}$  и  $C_{44}$  и основывались на исследовании сжимаемости, удельной теплоемкости графита [5], методах нейтронного рассеяния, резонансных и ультразвуковых тестах. Остальные модули либо не определялись вообще, либо определялись косвенно. По-

видимому, первые экспериментальные данные, содержащие полный набор упругих характеристик графита, были представлены в [6]. В качестве объекта исследования рассматривались кристаллики пиролитического  $\alpha$ -графита, имеющих близкие ориентации вдоль оси  $c$  и большой разброс ориентаций вдоль перпендикулярных направлений. Ультразвуковыми методами были определены упругие константы  $C_{11}, C_{12}, C_{33}$  и  $C_{44}$ , методами статического сжатия, растяжения и кручения графитовых образцов — коэффициенты податливости  $S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{33}$  и  $S_{44}$ . С помощью изгибных свободных колебаний стержней определялись модули  $1/S_{11}$  и  $C_{44}$ , причем модуль сдвига  $C_{44}$  определялся также из исследования крутильных колебаний осцилляторов, выполненных на основе графитовых дисков. В течение почти сорока лет эти данные являлись основой теоретических исследований, посвященных графиту и графену, а также однослойным и многослойным нанотрубкам, хотя, конечно, проводились и другие экспериментальные исследования. Так в [7] исследуется пиролитический графит, облучаемый нейтронами. Обнаружено, что единственная константа, которая будет существенно отличаться от данных [6] — это  $C_{44}$ , хотя немного изменится и  $C_{33}$ . В работе [8] получены данные по пиролитическому графиту, опирающиеся на методы неупругого нейтронного рассеяния. В работе [9] исследуется зависимость упругих свойств пиролитического графита от давления и температуры. В [10] приводится уточненное значение модуля  $C_{44}$  полученное на основе рассеяния Мандельштама-Бриллюэна. В 2007 году были получены новые данные упругих констант графита [11], основанные на методе неупругого рентгеновского рассеяния. Рентгеновское рассеяние преодолевает трудности использования нейтронного излучения, а именно ограничения на размер образца и передачу энергии, а по сравнению с ультразвуковыми методами не так чувствительно к дефектной структуре материала. Недостатком данного метода является невозможность точного определения коэффициента  $C_{13}$  из-за большой структурной анизотропии, но авторами предполагается, что это модуль близок к нулю [11]. Новые данные близки к приведенным в [6], однако за исключением модуля  $C_{13}$  их можно считать более точными.

Так как графен в лабораторных условиях был получен относительно недавно, опубликовано не так много работ, посвященных экспериментальному определению его упругих свойств. Основным экспериментальным методом исследования графена и стопок графеновых слоев является атомно-силовая микроскопия (АСМ). В статье [12] этим методом исследуются упругие свойства объекта, представляющего собой стопку графеновых слоев (менее пяти), суспензированных на подложку из диоксида кремния с протравленными методом фотолитографии канавками. Игла микроскопа давит на графен над канавкой, при этом измеряется смещение иглы, и на основе этих измерений определяется жесткость графеновых слоев. Авторы ставят в соответствие исследуемому объекту упругий стержень, зажатый с двух сторон, откуда определяют модуль Юнга равный 0.5 ТПа. Похожий подход используется и в [13], где несколько слоев графена располагаются над круглыми лунками в подложке, а в качестве континуальной модели используется мембрана. На основе измерений АСМ-измерений определяется жесткость мембраны. Аналогичный эксперимент проводился и с графеновым монослоем [14], в результате чего был

определен модуль Юнга порядка 1 ТПа.

Таким образом, различия между данными для упругих характеристик графена, полученные разными подходами, весьма значительны. По-видимому, более надежными данными по модулям растяжения являются те, которые были получены из экспериментов с графитом. Это связано с высокой погрешности экспериментов с графеном, которые тем не менее представляют большой интерес с точки зрения определения изгибных характеристик.

Экспериментальные свойства алмаза изучены гораздо лучше, чем свойства графена, однако и в них наблюдается значительный разброс. По-видимому, впервые упругие модули алмаза были измерены в 1946 году при помощи ультразвуковых методов исследования [15]. Впоследствии они были измерены также рентгенографическим и прецизионными акустическими методами (см., например, [16, 17, 18, 19]). Экспериментальные данные из различных литературных источников (в ГПа) приведены в таблице 1.

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$K$	Источник
950	390	430	580	Bhagavantam and Bhimasenachar (1946), [15]
932	411	416	416	Hearmon (1946), [16]
1100	330	440	590	Prince and Wooster (1952), [17]
1076	125	576	442	McSkimin (1957), [18]
1076	275	519	542	Markham (1965), [20]
1079	124	578	442	McSkimin (1972), [19]
1076	125	577	442	Grimsditch and Ramdas (1975), [21]
1076	125	576	—	Шутилов (1980), [22]
1080	125	577	443	Gilman (2002), [23]

Таблица 1:

Из таблицы 1 видно, что начиная с 1957 года получаемые упругие характеристики были весьма схожи, если не считать данных [20], относящихся к 1965 году.

### 3 Математическое и компьютерное моделирование углеродных наноструктур

Исследование упругих свойств углеродных соединений получило сильный импульс после открытия Иидзимой нанотрубок [24] в связи с тем, что исследователи предсказали ряд присущих им уникальных свойств, а также в связи с началом моделирования новых углеродных соединений и материалов на их основе. Нанотрубки, а затем и другие наноструктуры, стали объектом исследований многими аналитическими и компьютерными методами, которые вскоре были классифицированы в иерархию многомасштабного моделирования [25, 26, 27]. На нижней ступеньке в этой иерархии, соответствующей наименьшим размерам и временам моделирования, стоят *ab initio* методы (расчет “из первых принципов”, теория функционала плотности). Затем следуют метод молекулярной динамики (и его

обобщение — метод динамики частиц), структурные методы (дискретно-континуальные модели), наконец, методы механики сплошной среды.

Метод динамики частиц представляется наиболее естественным при моделировании микроструктур, так как каждая частица моделирует атом системы. При этом важную роль играет потенциал, который задает взаимодействие частиц. Эти потенциалы могут быть получены как чисто эмпирически, так и на основании квантовомеханических расчетов. Для плотноупакованных решеток могут успешно применяться парные потенциалы силового взаимодействия, такие как потенциал Леннарда-Джонса и потенциал Морзе. Но большинство кристаллов с неплотнупакованными решетками эта простейшая модель (далее будем называть ее силовой), где атомы представляются материальными точками, связанными парным силовым взаимодействием, оказывается недостаточной. Это, прежде всего, относится к ковалентным кристаллам. Однако именно ковалентные связи характерны для многих наноструктур, таких как графен, фуллерены, углеродные нанотрубки, органические молекулы и т.д., поэтому применение парных законов силового взаимодействия для них встречают серьезные трудности, связанные с обеспечением устойчивости и удовлетворением экспериментальным значениям упругих модулей [28]. Впрочем, при выборе различных законов взаимодействия с атомами различных координационных сфер, парные силовые модели могут быть построены [29, 30], и такие модели с успехом используются для решения практических задач.

Традиционно для моделирования ковалентных связей используются многочастичные потенциалы взаимодействия, зависящие от относительного положения нескольких частиц (атомов). Многочастичные потенциалы, учитывающие углы между связями, для моделирования углеродных соединений были предложены Терзоффом [31, 32], а затем — Бреннером [33, 34]. Семейство ММ-потенциалов (в частности, ММ3-потенциал [35]), силовое поле AMBER [36, 37] и другие силовые поля эффективно используются для моделирования углеродных структур как за рубежом [38, 39], так и в России [40].

Параметры потенциалов, приведенных выше, подбираются так, чтобы они удовлетворяли известным физическим характеристикам. Чаще всего — это различные энергетические и геометрические характеристики решетки, такие как энергия и длина межатомной связи, энергия образования вакансий и т.д. Большинство широко распространенных силовых полей, таких как AMBER, CHARMM, ММ3, и OPLS разрабатывались специалистами в области квантовой химии и биохимии, и предназначены для расчета энергетических свойств крупных молекулярных систем, таких как белки, нуклеиновые кислоты и др. В меньшей степени они предназначены для расчета механических свойств материалов, однако тем не менее часто можно встретить в литературе попытки описания механического поведения углеродных наноструктур с помощью этих потенциалов. Плюсом потенциалов семейства Терзоффа–Бреннера является то, что они подбирались авторами в том числе и из расчета удовлетворения упругим модулям. В работе [32] параметры потенциала выбираются так, что они удовлетворяют межатомному расстоянию и модулю объемного сжатия для алмаза, при этом утверждается, что с большой долей точности можно использовать его для моделирования аморфного углерода и даже

графита (графена). При этом обойден вопрос о том, каким именно образом автором рассчитаны упругие характеристики. В связи со схожестью микроструктуры, большинство методов расчета упругих характеристик, разработанных для нанотрубок, подходит и для графена. Так, например, попытки использования для подобного расчета многочастичных потенциалов осуществляются в [42, 43], однако в этих работах не учитывается то что рассматриваемые кристаллические решетки являются сложными, и это приводит к неправильному определению тензора жесткости. Обзор использования различных потенциалов для моделирования графена приведен в [38], а для нанотрубок — в [39]. Из этих работ видно, что значения для коэффициента Пуассона и модуля Юнга, полученные в результате компьютерного моделирования, могут отличаться в разы.

Компьютерное моделирование широко используется для описания свойств кристаллов на микроуровне. Однако необходимы теории, способные перекинуть мостик от микропараметров (физических и геометрических параметров кристаллических решеток и параметров эффективных потенциалов взаимодействия) к макропараметрам (упругим модулям, собственным частотам и т.д.). Для этого нужны модели, называемые дискретными (дискретно-континуальными, структурными), которые основываются на адекватном описании микроструктуры материала. В этих моделях взаимодействие на микроуровне может описываться в рамках классической механики (без учета квантово-механических эффектов), что оказывается достаточным для изучения упругого деформирования большинства кристаллических твердых тел. Для моделирования взаимодействия между атомами кристаллических решеток вводятся те или иные модели взаимодействия, а затем в зависимости от типа модели делается переход к макроскопическому описанию исследуемого материала.

В [44] был предложен структурный подход (называемый также в литературе “стержневым” или “дискретно-континуальным”) для описания взаимодействия между атомами углерода. При этом введена парная силовая модель с различными законами взаимодействия для первой и второй координационной сфер. Используется простейший (линейный) закон взаимодействия, то есть фактически межатомные связи заменяются линейными пружинами различной жесткости. В упомянутой работе и в последующей литературе [29, 30, 38] эти пружины называются стержнями, хотя изгибная жесткость, характерная для стержней, в этих моделях не учитывается. Вообще говоря, подобные модели рассматривались и ранее, однако именно работа [44] привлекла внимание широкой научной общественности к этому подходу. В России этот подход получил развитие в работах [30, 45]. Несомненное достоинство стержневой модели состоит в том, что для углеродных связей был предложен простой и наглядный механический аналог. Поэтому несмотря на ее определенные недостатки (в частности, с ее помощью не удастся получить правильное значение коэффициента Пуассона для графена [28]), она находит все большее применение [29]. Несколько другие структурные модели для моделирования наноструктур, в которых межатомные связи моделируются стержнями, обладающими изгибной жесткостью, предложены, в частности, в [46, 47].

Учет изгибной жесткости стержней является отражением направленности ковалентной связи, для которой силы взаимодействия не являются

центральною, т.е. наряду с продольной возникает поперечная сила. С общих позиций такие взаимодействия могут быть описаны при учете парного моментного вклада между частицами в добавление к силовому. При этом потенциалы зависят от относительных положений и поворотов двух взаимодействующих частиц [48, 49, 50]. В [28] показано, что это позволяет снять ограничение на коэффициент Пуассона графена, которое дает силовая модель. Для моделирования графена моментный подход, в частности, был использован в [51, 52], в [52] приведен также пример использования моментного подхода для моделирования алмаза.

Надо отметить, что широкое распространение для моделирования наноструктур получили методы сплошных сред. Так, например, вполне естественным кажется сопоставить нанотрубке в качестве модели эквивалентную тонкую оболочку, пренебрегая ее микроструктурой. Однако при этом приходится вводить формальный подгоночный параметр, не имеющий физического смысла — толщину стенки оболочки. Принципиальный произвол в определении размера нанобъекта (в данном случае — его толщины) приводит при переходе к континуальной теории упругости к неоднозначности определения его упругих характеристик [53, 54]. Для нанотрубок это явление получило название “парадокс Якобсона” вскоре после выхода статьи [55]. Немалую роль при создании континуальных моделей играет анизотропия нанобразований [56]. Таким образом, и при построении моделей сплошной среды нужно тем или иным способом учитывать микроструктуру материала.

Ясно, что разрыв между дискретным и континуальным описанием материалов еще достаточно велик. Часто это приводит к тому, что потенциалы, используемые для моделирования на микроуровне, не проверяются должным образом на то, насколько хорошо они описывают макрохарактеристики материала. Данная работа посвящена восполнению этого пробела.

## 4 Общий вид тензора жесткости двухатомной решетки

Рассмотрим идеальную (бездефектную) сложную кристаллическую решетку. Сложной называется такая решетка, для которой существуют узлы, такие, что перемещение на вектор, их соединяющий, не является тождественным преобразованием. Рассмотрим сложные решетки, элементарная ячейка которых содержит два атома. Такими решетками обладают, например, алмаз, графит, гексагональные плотноупакованные (ГПУ) кристаллы. Будем рассматривать взаимодействие только с ближайшими соседями и смежными связями. Обозначим ближайшие соседи данного атома и соответствующие связи индексами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Ограничимся случаем малого линейного деформирования. Представим энергию, приходящуюся на объем, занимаемый одним атомом, в следующем виде:

$$W = \frac{1}{V_0} \left( G_1 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + G_2 \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta}^2 + G_3 \sum_{\alpha, \beta} (\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta}) \xi_{\alpha\beta} + G_4 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} \right) \quad (4.1)$$

Здесь за  $V_0$  обозначен объем элементарной ячейки,  $\kappa_\alpha$  и  $\kappa_\beta$  – деформации связей  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$  – изменение угла между связями. Штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется только по смежным связям. Подразумевается, что для каждого отдельного слагаемого выполняется соотношение  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

Форма взаимодействия (4.1), содержащая четыре независимых параметра  $G_k$ , является достаточно общей, чтобы описывать взаимодействие частиц в системе. Многие потенциалы, используемые для компьютерного моделирования материалов, могут быть приведены к ней. Ранее было показано [57], что и форма, содержащая только два параметра (два первых слагаемых в (4.1)) удовлетворяет некоторым используемым для моделирования силовым полям. Однако двух параметров недостаточно для сопоставления формы энергии межатомного взаимодействия с семьей широко используемых для моделирования углеродных соединений потенциалов Терзоффа–Бреннера. Поэтому (4.1) содержит еще два слагаемых, одно из которых является перевязкой между линейной деформацией связи и изменением угла между двумя связями, а второе отвечает за изменение углов при двух связях, смежных с данной. Далее будет показано, что эта форма полностью удовлетворяет классу потенциалов Терзоффа–Бреннера, в связи с чем кажется излишним добавление в (4.1) дополнительных слагаемых, например вида  $\kappa_\alpha \kappa_\beta$ .

Если взаимодействие осуществляется линейными пружинами жесткости  $s$  и угловыми пружинами жесткости  $\gamma$ , то

$$G_1 = \frac{1}{2}ca^2, \quad G_2 = \frac{1}{2}\gamma, \quad G_3 = 0, \quad G_4 = 0 \quad (4.2)$$

где  $a$  – длина линейной пружины.

Известно, что любую сложную двухатомную решетку можно представить как совокупность двух простых подрешеток. Представим, что деформация кристалла складывается из однородной малой деформации 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  $\zeta$ . Следовательно, энергия деформации, являясь с одной стороны квадратичной формой тензора деформации, может быть также представлена как квадратичная форма тензора деформации и вектора невязки:

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon \cdot \cdot \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \cdot \varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon \cdot \cdot \cdot \cdot {}^4\mathbf{C}_* \cdot \cdot \cdot \varepsilon + \frac{1}{2} \zeta \cdot \mathbf{C} \cdot \zeta + \zeta \cdot \cdot \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \cdot \cdot \varepsilon \quad (4.3)$$

Будем считать, что на кристалл наложена однородная деформация  $\varepsilon$ . Вектор невязки должен обеспечить при этом такой сдвиг подрешеток, при котором будет реализован минимум энергии деформирования, что позволяет получить его связь с тензором деформации.

$$\frac{\partial W}{\partial \zeta} = 0 \Rightarrow \mathbf{C} \cdot \zeta + \cdot \cdot \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \cdot \cdot \varepsilon = 0 \Rightarrow \zeta = -\mathbf{C}^{-1} \cdot \cdot \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \cdot \cdot \varepsilon \quad (4.4)$$

Используя последнее соотношение, можем выразить тензор жесткости:

$${}^4\mathbf{C} = {}^4\mathbf{C}_* - \cdot \cdot \cdot \cdot {}^3\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \cdot \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \quad (4.5)$$



В Приложении 1 показано, что деформации связей и углов могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned}\kappa_\alpha &= \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}, & \kappa_{\alpha\beta} &= \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}(\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\beta) \cdot \boldsymbol{\zeta}, \\ \xi_{\alpha\beta} &= \frac{(\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi}\end{aligned}\quad (4.6)$$

Подставим формулы (4.6) в (4.1). При соотнесении с (4.3) и выполненного суммирования по трем индексам, можем определить тензоры жесткости различных рангов, которые можно представить в виде двух слагаемых:

$${}^4\mathbf{C}_* = {}^4\tilde{\mathbf{C}}_* + {}^4\hat{\mathbf{C}}_*, \quad {}^3\mathbf{C} = {}^3\tilde{\mathbf{C}} + {}^3\hat{\mathbf{C}}, \quad {}^2\mathbf{C} = {}^2\tilde{\mathbf{C}} + {}^2\hat{\mathbf{C}} \quad (4.7)$$

Здесь слагаемые, помеченные знаком “~”, отвечают вкладу в общий тензор жесткости первых трех слагаемых из (4.1), а слагаемые со знаком “^” отвечают вкладу учета смежных углов, т.е. последнего слагаемого из (4.1). С использованием (9.12)–(9.19) из Приложения 2, получим:

$$\begin{aligned}{}^4\tilde{\mathbf{C}}_* &= \frac{2}{V_0} \left( H_1 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + H_2 \sum'_{\alpha,\beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta + \right. \\ &\quad \left. + H_3 \sum'_{\alpha,\beta} (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta) \right), \\ {}^3\tilde{\mathbf{C}}_* &= \frac{1}{V_0} H_4 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, & {}^2\tilde{\mathbf{C}}_* &= \frac{2}{V_0} H_5 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha\end{aligned}\quad (4.8)$$

где постоянные коэффициенты  $H_k$  имеют вид

$$\begin{aligned}H_1 &= G_1 - 6M_1 G_2 \operatorname{ctg}^2 \varphi - 2M_1 G_3 \operatorname{ctg} \varphi, \\ H_2 &= 2G_2 \operatorname{ctg}^2 \varphi + 2G_3 \operatorname{ctg} \varphi, & H_3 &= 2G_2(1 + \operatorname{ctg}^2 \varphi), \\ H_4 &= 2G_1 + 4G_2 M_1 \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi} (1 - \cos \varphi)^2 + 2G_3 M_1 \frac{1}{\sin \varphi} (\cos 2\varphi - \cos \varphi), \\ H_5 &= G_1 + 2G_2 M_1 (1 - \cos \varphi) - 2G_3 M_1 \sin \varphi\end{aligned}\quad (4.9)$$

Введем обозначения

$$P = \cos^2 \varphi - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad \tilde{P} = \cos^2 \varphi + \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad Q = \frac{M_1 M \sin^2 \varphi}{d(d-1)} \quad (4.10)$$

где  $M$  — число ближайших соседей данного атома, а  $M_1$  — число связей, смежных с данной,  $d = 2, 3$  — размерность пространства. Тогда слагаемые, отвечающие за учет смежных углов, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}{}^4\hat{\mathbf{C}}_* &= \frac{2}{V_0} G_4 \left( R \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + T \mathbf{J}_1 + U (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \right), \\ {}^3\hat{\mathbf{C}} &= \frac{1}{V_0} G_4 W \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, & {}^2\hat{\mathbf{C}} &= \frac{2}{V_0} G_4 V \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha\end{aligned}\quad (4.11)$$

где

$$\begin{aligned}
R &= M_1 \left( (M_1 - 1)(1 + 3P) \operatorname{ctg}^2 \varphi + 4P \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi} + 4\tilde{P} \frac{1}{\sin^2 \varphi} \right) \\
T &= Q \left( 3(M_1 - 1) \operatorname{ctg}^2 \varphi + 4 \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi} \right), \quad U = -\frac{2Q}{\sin^2 \varphi}, \\
W &= M_1(M_1 - 1)(2 + 3(P + \cos \varphi)) \operatorname{ctg}^2 \varphi - 2(M_1 - 1)(M_1 P + 1) \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi} + \frac{4}{\sin^2 \varphi} \\
V &= M_1(M_1 - 1)(1 + 3 \cos \varphi) \operatorname{ctg}^2 \varphi + (3M_1 - 2) \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

За  $\mathbf{J}_k$  обозначены изотропные тензоры четвертого ранга

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n = \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \tag{4.13}$$

где  $\mathbf{e}_k$  — векторы некоторого ортонормированного базиса; здесь и далее используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу.

При получении (4.11)–(4.12) учитывалось, что и в случае графена, и в случае алмаза выполняются равенства:

$$M_1 \cos \varphi = M_1 P = -1 \tag{4.14}$$

При получении (4.8)–(4.12) были использованы формулы (9.26)–(9.31) из Приложения 3. С учетом (9.16) и (9.19), можем получить:

$$\begin{aligned}
{}^2\mathbf{C} &= \frac{2M(H_5 + G_4V)}{V_0 d} \mathbf{E}, \quad {}^3\mathbf{C}^T \cdot {}^3\mathbf{C} = \frac{(H_4 + G_4W)^2}{V_0^2} \left( \frac{d+1}{d} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{M^2}{d^3} \mathbf{J}_1 \right), \\
{}^4\mathbf{C}_* &= \frac{2}{V_0} \left( (H_1 + M_1 P(H_2 + 2H_3) + R G_4) \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + \right. \\
&\quad \left. + (H_2 Q + T G_4) \mathbf{J}_1 + (H_3 Q + U G_4) (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \right)
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Подставляя формулы (4.15) в (4.5), получим выражение для тензора жесткости сложной решетки:

$${}^4\mathbf{C} = \kappa' \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + \lambda' \mathbf{J}_1 + \mu' (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \tag{4.16}$$

где

$$\begin{aligned}
\kappa' &= \frac{2}{V_0} (H_1 + M_1 P(H_2 + 2H_3) + R G_4) - \frac{1}{2(H_5 + V G_4)} \frac{(H_4 + W G_4)^2}{V_0}, \\
\lambda' &= \frac{2}{V_0} (Q H_2 + T G_4) + \frac{(d+1)(H_4 + W G_4)^2}{2d^2(H_5 + V G_4)V_0}, \quad \mu' = \frac{2}{V_0} (Q H_3 + U G_4)
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Рассмотрим тензор  $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}$ . Для ортотропного материала с кубической симметрией он может быть представлен в виде [28]:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = M_{\kappa} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + M_{\mu} (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \tag{4.18}$$

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

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

где  $\eta_c$  — параметр анизотропии тензора  $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}$ , совпадающий, с параметром анизотропии тензора жесткости рассматриваемого материала при чисто силовом взаимодействии. Таким образом в анизотропном случае

$${}^4\mathbf{C} = \kappa \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + \lambda \mathbf{J}_1 + \mu (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \quad (4.20)$$

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

где  $\kappa, \lambda, \mu$  — обобщенные коэффициенты Ляме.

В завершение приведем тензор жесткости изотропного материала. В этом случае  $\eta_c = 1, \kappa = 0$  и

$${}^4\mathbf{C} = \lambda \mathbf{J}_1 + \mu (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \quad (4.21)$$

Коэффициенты Ляме при этом принимают вид

$$\lambda = \frac{M}{d(d+2)} \kappa' + \lambda', \quad \mu = \frac{M}{d(d+2)} \kappa' + \mu' \quad (4.22)$$

В результате мы получили тензоры жесткости материалов, у которых элементарная ячейка кристаллических решеток содержит два атома. Тензор жесткости вычислялся в предположении, что вклад в энергию связи двух атомов вносят только связи смежные с данной. Это условие всегда выполняется для графена и алмаза, у которых все связи смежные. Из общего вида тензора жесткости можно получить упругие характеристики этих материалов. Они приведены в следующем пункте.

## 5 Вычисление упругих констант графена и алмаза

Если рассматривается двумерный изотропный материал, такой как графеновый слой, то

$$d = 2, \quad M = 3, \quad M_\kappa = 0, \quad M_\mu = \frac{3}{8}, \quad \eta_c = 1, \quad V_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \quad (5.1)$$

В этом случае упругие характеристики вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \lambda + 2\mu, & C_{12} &= \lambda, & C_{44} &= \mu; \\ K &= \lambda + \mu, & E &= \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu}, & \nu &= \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Подставим формулы (4.17) и (4.22) в (5.2) и определим упругие характеристики решетки графена:

$$\begin{aligned} E &= \frac{36G_1(2G_1G_2 - G_1G_4 - G_3^2)}{V_0(G_1^2 + 18G_1G_2 - 9G_1G_4 - 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3)} \\ \nu &= \frac{G_1^2 - 6G_1G_2 + 3G_1G_4 + 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3}{G_1^2 + 18G_1G_2 - 9G_1G_4 - 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3} \\ K &= \frac{3G_1}{2V_0} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Переход к двухпараметрической модели может быть легко произведен, если положить, что взаимодействие осуществляется в соответствии с (4.2). В этом случае, используя обозначение  $c_\gamma = \frac{\gamma}{a^2}$ , для графена двухпараметрическая модель дает

$$E = 8\sqrt{3} \frac{cc_\gamma}{c + 18c_\gamma}, \quad \nu = \frac{c - 6c_\gamma}{c + 18c_\gamma}, \quad K = \frac{\sqrt{3}}{6}c \quad (5.4)$$

Пример использования модели с двумя параметрами для моделирования графена приведен в [57].

Алмаз и материалы с кристаллической решеткой, подобной решетке алмаза (кремний, германий и пр.), являются примерами ортотропных материалов с кубической симметрией. Для них

$$d = 3, \quad M = 4, \quad M_\kappa = -\frac{8}{9}, \quad M_\mu = \frac{4}{9}, \quad \eta_c \rightarrow \infty \quad (5.5)$$

и упругие константы могут быть найдены по формулам

$$C_{11} = \kappa + \lambda + 2\mu, \quad C_{12} = \lambda, \quad C_{44} = \mu, \quad K = \frac{\kappa + 3\lambda + 2\mu}{3} \quad (5.6)$$

Подставим формулы (4.17) и (4.22) в (5.6). Это дает нам возможность определить упругие характеристики алмаза с учетом влияния сопряженных углов между связями:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{8G_1 + 12G_2 - 12G_4}{9V_0}, \quad C_{12} = \frac{8G_1 - 6G_2 + 6G_4}{9V_0} \\ C_{44} &= \frac{16(G_1G_2 - G_3^2)}{V_0(G_1 + 8G_2 - 4G_3\sqrt{2})}, \quad K = \frac{8G_1}{9V_0} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Объем элементарной ячейки для кристаллической решетки алмаза  $V_0 = 16\frac{\sqrt{3}}{9}a^3$ , где за  $a$  обозначено межатомное расстояние между атомами углерода. Используя двухпараметрическую модель для алмаза, получаем

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{12a}(c + 12c_\gamma), \quad C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{12a}(c - 6c_\gamma) \\ C_{44} &= \frac{3\sqrt{3}}{2a} \frac{cc_\gamma}{c + 8c_\gamma}, \quad K = \frac{\sqrt{3}c}{12a}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Как и следовало ожидать, коэффициент объемного сжатия в (5.3) и (5.7) зависит только от жесткости связи на растяжение и не зависит от жесткостей углового взаимодействия  $G_2$ ,  $G_3$  и  $G_4$ .

## 6 Линеаризация потенциала Терзоффа на основе разложения в ряд по малым деформациям

Представим полную энергию системы, состоящей из конечного числа взаимодействующих атомов, в виде:

$$E = \sum_i V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} P_{ij} \quad (6.1)$$

где суммирование ведется по числу атомов,  $V_i$  — энергия взаимодействия, приходящаяся на каждый атом системы, а  $P_{ij}$  — это энергия межатомной связи. Коэффициент “1/2” учитывает то, что каждая связь соединяет два атома. Джерри Терзофф в 1988 году предложил следующий вид для энергии связи [31]

$$P_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (6.2)$$

Индексы “i” и “j” пробегают все взаимодействующие атомы. Здесь

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (6.3)$$

В соответствии с [32] будем считать, что для атомов углерода, взаимодействующих на расстояниях менее 1.8 Å выполняется  $f_C \equiv 1$ ,  $a_{ij} \equiv 1$ . Это условие выполняется и для графена, и для алмаза. Функция  $b_{ij}$  имеет вид

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (6.4)$$

где

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} G(\Theta_{ijk}) \exp(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3), \quad G(\Theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \Theta)^2} \quad (6.5)$$

В представленных выше формулах  $A, B, \lambda_1, \lambda_2, \beta, n, c, d$  и  $h$  — это параметры потенциала, которые зависят от моделируемого материала;  $r_{ij}$  и  $\Theta_{ijk}$  — это расстояние и угол соответственно между атомами, обозначенными соответствующими индексами.

Задача, которая решается в этом пункте — провести линеаризацию потенциала Терзоффа, учитывая взаимодействие только ближайших атомов-соседей, сохраняя малые величины до второго порядка включительно. Для упрощения записи введем функцию

$$h(x) = \exp(\lambda_3^3 x^3) \Rightarrow \exp(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3) = h(r_{ij} - r_{ik}) \quad (6.6)$$

Пронумеруем атомы следующим образом. Данному атому присвоим индекс “0”, а ближайшим соседям — “ $\alpha$ ”. Очевидно,  $\alpha$  меняется от 1 до  $M$ , где  $M$  — число ближайших соседей данного атома.

Рассмотрим для примера одну из связей, соединяющую атомы “0” и “1”. Для нее выполняется равенство

$$\zeta_{01} = \sum_{\beta=2}^M G(\Theta_{01\beta}) h(r_{01} - r_{0\beta}) \quad (6.7)$$

Для упрощения записи, работая с конкретным атомом, можем отказаться от первого индекса. Тогда

$$\zeta_1 = \sum_{\beta=2}^M G(\Theta_{1\beta})h(r_1 - r_\beta) \quad (6.8)$$

Таким образом, можем перейти к новому способу обозначений:

$$\zeta_{ij} \rightarrow \zeta_\alpha, \quad \zeta_\alpha = \sum_{\beta} G(\Theta_{\alpha\beta})h(r_\alpha - r_\beta), \quad b_{ij} \rightarrow b_\alpha \equiv b(\zeta_\alpha^n) \quad (6.9)$$

В перечисленных выше формулах подразумевается, что  $j \neq i$ , а индекс  $\alpha$  теперь означает номер связи.

Таким образом, энергия связи  $\alpha$  для любого  $i$ -го атома равна

$$P_\alpha^i = f_R(r_\alpha) + b_\alpha f_A(r_\alpha) \quad (6.10)$$

В новых обозначениях (6.1) приобретает вид:

$$V_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} P_\alpha^i, \quad E = \sum_i V_i \quad (6.11)$$

Учитывая, что на каждый атом системы приходится объем равный половине элементарной ячейки, получаем связь потенциала и энергии взаимодействия

$$W = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} P_\alpha \quad (6.12)$$

Рассмотрим разность

$$r_\alpha - r_\beta = a(\kappa_\alpha - \kappa_\beta) \quad (6.13)$$

где  $a$  — это начальная длина связи, а  $\kappa_\alpha$  и  $\kappa_\beta$  — это деформации соответствующих связей. Разность деформаций есть величина первого порядка малости. Разложим функцию  $h$  из (6.6) в ряд, по этой малой величине.

$$h(r_\alpha - r_\beta) \simeq 1 + \lambda_3^3 a^3 (\kappa_\alpha - \kappa_\beta)^3 \quad (6.14)$$

Разность деформаций входит в разложение в кубической степени, и может быть отброшена по сравнению с единицей. Таким образом

$$h(r_\alpha - r_\beta) \equiv 1, \quad \zeta_\alpha = \sum_{\beta} G(\Theta_{\alpha\beta}) \quad (6.15)$$

Введем вместо функции  $G$  функцию  $g$ , зависящую не от  $\Theta$ , а от  $\cos \Theta$ . Тогда

$$\zeta_\alpha = \sum_{\beta} g(\cos(\Theta_{\alpha\beta})) = \sum_{\beta=2}^M g(\cos(\Theta_0 + \xi_{\alpha\beta})) \quad (6.16)$$

где  $\Theta_0 = 2\pi/3$  для графена и  $\Theta_0 = \arccos(-1/3)$  для алмаза.

Наконец, воспользуемся (6.12) чтобы определить энергию, приходящуюся на каждый атом системы:

$$W_i = \frac{1}{V_0} \left( u_0 + u_1 \sum_{\alpha} \kappa_\alpha + u_2 \sum_{\alpha,\beta}' \xi_{\alpha\beta} + G_1 \sum_{\alpha} \kappa_\alpha^2 + G_2 \sum_{\alpha,\beta}' \xi_{\alpha\beta}^2 + \right. \\ \left. + G_3 \sum_{\alpha,\beta}' (\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \xi_{\alpha\beta} + G_4 \sum_{\alpha,\beta,\gamma}' \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} \right), \alpha \neq \beta \neq \gamma \quad (6.17)$$

Здесь было использовано то, что энергия каждой связи атома (к примеру — первой) может быть разложена в ряд по малым деформациям с сохранением величин до второго порядка малости:

$$\begin{aligned}
& \Pi_1(r_1, \Theta_{1\alpha}) = \Pi_1(a + a\kappa_1, \Theta_0 + \xi_{1\alpha}) = \\
& = \Pi_1(a, \Theta_0) + \frac{\partial \Pi_1}{\partial r_1} a\kappa_1 + \frac{\partial \Pi_1}{\partial \Theta_{12}} \sum_{\alpha} \xi_{1\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1^2} a^2 \kappa_1^2 + \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1 \partial \Theta_{12}} a\kappa_1 \sum_{\alpha} \xi_{1\alpha} + \\
& + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \Theta_{12}^2} \sum_{\alpha} \xi_{1\alpha}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \Theta_{1\alpha} \partial \Theta_{1\beta}} \sum_{\alpha, \beta} \xi_{1\alpha} \xi_{1\beta}; \quad \alpha \neq \beta; \alpha, \beta = \overline{2, M}
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Здесь учтено, что функциональная зависимость  $\Pi_1$  от  $\Theta_{\alpha}$  одинакова для всех  $\alpha$  и предполагается, что все производные вычисляются при  $r_1 = a, \Theta_{\alpha} = \Theta_0$ . Аналогичным образом можно провести разложение функций  $\Pi_{\alpha}$ , где  $\alpha$  меняется от 2 до  $M$ . С учетом (6.12) и (6.17) получим:

$$\begin{aligned}
& u_0 = M\Pi_1(a, \Theta_0, \Theta_0) \\
& G_1 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1^2} a^2, \quad G_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2^2} \sin^2 \Theta_0 - \frac{\partial \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2} \cos \Theta_0 \right), \\
& G_3 = -\frac{1}{2} a \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1 \partial \cos \Theta_2} \sin \Theta_0, \quad G_4 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2 \cos \Theta_3} \sin^2 \Theta_0, \\
& u_1 = \frac{\partial \Pi_1}{\partial r_1} a, \quad u_2 = -\frac{1}{2} \frac{\partial \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2} \sin \Theta_0
\end{aligned} \tag{6.19}$$

Для вычисления этих коэффициентов используем параметры потенциала, предложенные в [32]:

$$\begin{aligned}
& A = 1393.6 \text{ эВ}, \quad B = 346.74 \text{ эВ}, \quad \lambda_1 = 3.4879 \text{ \AA}^{-1}, \quad \lambda_2 = 2.2119 \text{ \AA}^{-1}, \\
& \beta = 1.5724 \cdot 10^{-7}, \quad n = 0.72751, \quad c = 38049, \quad d = 4.3484, \quad h = -0.57058
\end{aligned} \tag{6.20}$$

Заметим, что эти параметры предложены Терзоффом для расчета различных углеродных политипов, а подобраны в соответствии с модулем объемного сжатия и межатомной энергией связи алмаза. Таким образом, важным является вопрос, насколько подходят эти параметры для расчета упругих характеристик графена. В частности, ясно, что они не обеспечивают графеновой решетке равновесную конфигурацию, в результате чего решетка будет вынуждена деформироваться. Поскольку все атомы равноправны, углы между связями измениться не должны. Отсюда следует, что единственной возможностью для обеспечения минимума энергии, т.е. перехода к равновесной конфигурации, является объемное сжатие или расширение решетки вдоль межатомных связей. Нетрудно получить условие вычисления равновесной длины связи:

$$\left. \frac{\partial \Pi_1}{\partial r_1} \right|_{r_1=a, \Theta_{2,3}=\Theta_0} = 0 \tag{6.21}$$

Таким образом, условием равновесия является равенство нулю коэффициента  $u_1$ , которое эквивалентно равенству нулю всех действующих на тело сил в положении равновесия и должно выполняться тождественно для любого потенциала.

Заметим, что при любых изменениях прилегающих к атому углов, их сумма остается неизменной. Это означает

$$\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} = 0 \quad (6.22)$$

то есть при коэффициенте  $u_2$  всегда будет находиться нулевой множитель.

Из условий (6.21) и (6.22) следует, что энергия взаимодействия (6.17) должна быть квадратичной формой деформаций связей и изменений углов между связями. Слагаемое  $u_0$  не играет роли, так как физический интерес представляет не энергия атома, а ее производные по деформациям. Таким образом, получаем, что форма (6.17) при использовании потенциалов типа Терзоффа–Бреннера приводится к виду (4.1). Для графена (gr) и алмаза (diam) условие (6.21) дает значение длины связи

$$a_{\text{gr}} = 1.46051 \text{ \AA}, \quad a_{\text{diam}} = 1.54396 \text{ \AA} \quad (6.23)$$

что отличается от экспериментального значения  $a_{\text{gr}} = 1.42 \text{ \AA}$  для графена, но сходится с экспериментальным значением для алмаза  $a_{\text{diam}} = 1.54 \text{ \AA}$ .

С помощью (6.19) с учетом (6.20) и (6.23), получим значения интересующих нас коэффициентов. Для графена они примут значения

$$\begin{aligned} G_1 &= 40.568 \text{ эВ}, & G_2 &= 9.2607 \text{ эВ} \\ G_3 &= 3.2795 \text{ эВ}, & G_4 &= -3.7687 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (6.24)$$

а для алмаза

$$\begin{aligned} G_1 &= 33.887 \text{ эВ}, & G_2 &= 3.3137 \text{ эВ} \\ G_3 &= 3.7386 \text{ эВ}, & G_4 &= -2.7442 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Таким образом, с использованием потенциала Терзоффа проведено разложение энергии, приходящейся на каждый входящий в систему атом, по малым параметрам — деформациям связей и деформациям углов между связями. Определены коэффициенты этого разложения  $G_1 - G_4$ . Эти коэффициенты будут использоваться в последующих пунктах для вычисления упругих характеристик кристаллической решетки.

## 7 Линеаризация семейства потенциалов Бреннера на основе разложения в ряд по малым деформациям

В 1990 году, взяв за основу потенциал Терзоффа, Дональд Бреннер предложил свой потенциал для расчета углеродных и углеводородных соединений [33]. Структура потенциала Бреннера сходна со структурой потенциала Терзоффа, но отличается вид входящих в него конкретных функциональных зависимостей. Потенциал Бреннера создавался специально для моделирования углеводородов, поэтому он получил большое распространение в 90-е годы в связи с повышенным интересом к углеродным наноструктурам. В 2002 году этот потенциал был доработан Бреннером с коллегами для лучшего моделирования углеводородов [34]. В западной литературе он получил название “потенциал Бреннера второго поколения”



в отличие от предыдущего потенциала первого поколения. На данный момент в основном исследователями используется именно потенциал второго поколения. Оба потенциала позволяют представить энергию связи между  $i$ -м и  $j$ -м атомом в виде

$$\Pi_{ij} = f_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} f_A(r_{ij}) \quad (7.1)$$

Функции, отвечающие за притяжение и отталкивание атомов для потенциала первого поколения выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} f_R(r_{ij}) &= \frac{D_{ij}}{S_{ij} - 1} \exp(-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r_{ij} - R_{ij})) \\ f_A(r_{ij}) &= \frac{D_{ij}S_{ij}}{S_{ij} - 1} \exp\left(-\sqrt{\frac{2}{S_{ij}}}\beta_{ij}(r_{ij} - R_{ij})\right) \end{aligned} \quad (7.2)$$

Для потенциала второго поколения:

$$\begin{aligned} f_R(r_{ij}) &= f_C(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q}{r_{ij}}\right) A \exp(-\alpha r_{ij}) \\ f_A(r_{ij}) &= f_C(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_n \exp(-\beta_n r_{ij}) \end{aligned} \quad (7.3)$$

Симметризованный множитель  $\bar{B}_{ij}$  отвечает за изменение угла между связями:

$$\bar{B}_{ij} = \frac{(B_{ij} + B_{ji})}{2} \quad (7.4)$$

Множитель  $B_{ij}$  для потенциала первого поколения имеет вид

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq (i,j)} G_i(\Theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) \exp(\lambda_{ijk}((r_{ij} - R_{ij}) - (r_{ik} - R_{ik})))\right)^{-\delta} \quad (7.5)$$

где

$$G(\Theta) = a \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (1 + \cos \Theta)^2}\right) \quad (7.6)$$

Для потенциала второго поколения

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq (i,j)} G_i(\Theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) \exp(\lambda_{ijk})\right)^{-1/2} \quad (7.7)$$

при этом аналитическая форма для функции  $G_i(\cos(\Theta_{ijk}))$  не определена, поэтому она строится как полином по значениям функции и ее производных при значении угла  $\Theta_{ijk} = 2\pi/3$  для графена и  $\Theta_{ijk} = \arccos(-1/3)$  для алмаза, приведенным в [34]:

$$\begin{aligned} G_{\text{gr}}(\cos \Theta) &= 0.05280, & \frac{dG_{\text{gr}}}{d(\cos \Theta)} &= 0.17000, & \frac{d^2G_{\text{gr}}}{d(\cos \Theta)^2} &= 0.37000, \\ G_{\text{diam}}(\cos \Theta) &= 0.09733, & \frac{dG_{\text{diam}}}{d(\cos \Theta)} &= 0.40000, & \frac{d^2G_{\text{diam}}}{d(\cos \Theta)^2} &= 1.98000 \end{aligned} \quad (7.8)$$

В приведенных выше формулах  $D_{ij}, S_{ij}, R_{ij}, A, Q, B_n, a, c, d, \alpha$  и  $\beta_n$ , а также  $f_C, \lambda_{ijk}, f_{ik}$  — это параметры потенциала, которые зависят от исследуемого материала. В соответствии с [33, 34] можем принять для графена и алмаза в равновесной конфигурации  $\lambda_{ijk} \equiv 0, f_{ij} \equiv 1, f_C \equiv 1$ . Тогда вид функций, приведенных выше, в частности множителя  $B_{ij}$  значительно упрощается. В отсчетной конфигурации в все углы между связями одинаковы, поэтому  $G_{ijk}$  эквивалентна для любых  $k$ , откуда следует  $\bar{B}_{ij} = B_{ij}$ . Следуя методу, предложенному в предыдущем пункте, перейдем от подсчета величин, приходящихся на связь, к подсчету величин, приходящихся на атом системы. Тогда по аналогии с (6.10)–(6.12) имеем

$$P_\alpha = f_R(r_\alpha) - \bar{B}_\alpha f_A(r_\alpha), \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_\alpha P_\alpha, \quad E = \sum_i V_i \quad (7.9)$$

Для вычисления числовых значений коэффициентов  $v_i$  в разложении (6.17) с помощью потенциала Бреннера первого поколения, используем параметры потенциала, предложенные в [33] для атомов углерода:

$$R_{CC} = 1.315 \text{ \AA}, \quad D_{CC} = 6.325, \quad S_{CC} = 1.29, \quad \beta_{CC} = 1.5 \text{ \AA}^{-1}, \quad (7.10)$$

$$\delta_{CC} = 0.80469, \quad a = 0.011304, \quad c^2 = 19^2, \quad d^2 = 2.5^2$$

Условие (6.21) дает нам значение равновесной длины связи

$$a_{\text{gr}} = 1.45068 \text{ \AA}, \quad a_{\text{diam}} = 1.54055 \text{ \AA} \quad (7.11)$$

которое, как и для потенциала Терзоффа, отличается от экспериментального значения для графена ( $1.42 \text{ \AA}$ ), но совпадает с экспериментальным значением для алмаза ( $1.54 \text{ \AA}$ ). Наконец, подставляя (7.10)–(7.11) в (6.17), получаем для графена

$$G_1 = 45.634 \text{ эВ}, \quad G_2 = 1.5905 \text{ эВ} \quad (7.12)$$

$$G_3 = 3.1089 \text{ эВ}, \quad G_4 = -0.13979 \text{ эВ}$$

а для алмаза

$$G_1 = 38.323 \text{ эВ}, \quad G_2 = 1.0123 \text{ эВ} \quad (7.13)$$

$$G_3 = 3.1112 \text{ эВ}, \quad G_4 = -0.16670 \text{ эВ}$$

Вычислим те же коэффициенты, используя параметры потенциала Бреннера второго поколения, приведенные в [34].

$$B_1 = 12388.8 \text{ эВ}, \quad \beta_1 = 4.72045 \text{ \AA}^{-1},$$

$$B_2 = 17.5674 \text{ эВ}, \quad \beta_2 = 1.43321 \text{ \AA}^{-1},$$

$$B_3 = 30.7149 \text{ эВ}, \quad \beta_3 = 1.38269 \text{ \AA}^{-1}, \quad (7.14)$$

$$Q = 0.313460 \text{ \AA}^{-1}, \quad A = 10953.5 \text{ эВ},$$

$$\alpha = 4.74654 \text{ \AA}^{-1}$$

При этих параметрах условие (6.21) дает нам значение равновесной длины связи

$$a_{\text{gr}} = 1.42038 \text{ \AA}, \quad a_{\text{diam}} = 1.54401 \quad (7.15)$$

Из трех рассмотренных потенциалов только последний удовлетворяет обоим экспериментальным значениям. Коэффициенты разложения для графена принимают следующие значения:

$$\begin{aligned} G_1 &= 43.945 \text{ эВ}, & G_2 &= 1.5601 \text{ эВ}, \\ G_3 &= 3.6373 \text{ эВ}, & G_4 &= -0.13773 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (7.16)$$

Для алмаза получаем

$$\begin{aligned} G_1 &= 35.187 \text{ эВ}, & G_2 &= 4.1248 \text{ эВ}, \\ G_3 &= 4.4724 \text{ эВ}, & G_4 &= -0.39410 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (7.17)$$

Таким образом показано, что формулы, выведенные в предыдущем пункте на основе потенциала Терзофа, могут использоваться для любого потенциала той же группы, в частности — для потенциала Бреннера. На их основе определены коэффициенты разложения потенциальной энергии, приходящейся на атом. В следующем пункте будет найдена связь этих параметров с упругими характеристиками графена.

## 8 Расчет упругих характеристик графена и алмаза на основе параметров потенциалов взаимодействия

На основании формул, полученных выше, вычислим упругие характеристики для решеток графена и алмаза, используя параметры потенциалов Терзофа и Бреннера.

Для этого найденные в предыдущих пунктах коэффициенты  $G_k$  подставим в (5.3) и (5.7). Результаты вычислений упругих модулей графена приведены в таблице 2. Напомним, они соответствуют двумерной теории, то есть модуль Юнга измеряется в Н/м; в то время как экспериментально определенные значения жесткостей графита соответствуют трехмерной теории, а следовательно измеряются в Па = Н/м<sup>2</sup>. Поэтому экспериментальные характеристики были пересчитаны с использованием известного расстояния между слоями графена в графите  $h = 0.34$  нм, которое 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). В таблице приняты обозначения: ПТ — потенциал Терзофа, ПБ-1 — потенциал Бреннера 1-го поколения, ПБ-2 — потенциал Бреннера 1-го поколения.

Как следует из таблицы, расхождение между экспериментальными и теоретическими данными весьма существенно. Парадоксальным является факт, что потенциал Терзофа дает отрицательное значение коэффициента Пуассона. Гораздо лучше с экспериментальными данными сходятся модуль Юнга и коэффициент объемного сжатия. Последний составляет для потенциала Терзофа 176 Н/м. Для потенциалов Бреннера 1-го и 2-го рода модули объемного сжатия составляют 201 Н/м, то есть тоже гораздо ближе к наиболее современным экспериментальным значениям, чем другие модули, приведенные в таблице. Заметим, что данные по потенциалам

Бреннера полностью сошлись с аналогичными данными, приведенными в работе [58], которые были получены также из сравнения энергии на микро- и макроуровне, однако несколько другим способом, основанным на применении континуальной теории конечных деформаций на макроуровне и специального учета внутренних степеней свободы на микроуровне.

К, Н/м	Е, Н/м	$\nu$	Способ получения	Источник
176	407	-0.158	ПТ, 1988	Данная работа
201	236	0.412	ПБ-1, 1990	Данная работа
201	236	0.412	ПБ-1, 1990	M. Arroyo et al., 2004 [58]
194	227	0.416	ПБ-2, 2002	C.D. Reddy et al., 2006 [60]
201	243	0.397	ПБ-2, 2002	Данная работа
201	243	0.397	ПБ-2, 2002	M. Arroyo et al., 2004 [58]
240	360	0.249	Эксперимент	J.C. Bowman et al., 1958 [5]
211	350	0.170	Эксперимент	O.L. Blakslee et al., 1970 [6]
212	371	0.125	Эксперимент	A. Vosak et al., 2007 [11]

Таблица 2:

Отметим, в [60] с помощью компьютерного моделирования графена с помощью потенциала Бреннера второго поколения получено  $E = 227$  Н/м и  $\nu = 0.416$ , что близко сходится с данными, приведенными авторами данной статьи, а также с данными [58]. При этом там проведены расчеты после минимизации потенциальной энергии листа графена за счет определения равновесной конфигурации. По-видимому, это позволило существенно уменьшить ошибку, связанную с необходимостью учета внутренних степеней свободы решетки.

К	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Способ получения
426	1337	-31	566	Потенциал Терзоффа, 1988
485	664	395	230	Потенциал Бреннера-1, 1990
442	1123	101	670	Потенциал Бреннера-2, 2002
442	1079	124	578	McSkimin (1972), [19]
442	1076	125	577	Grimsditch and Ramdas (1975), [21]
442	1076	125	576	Шутилов (1980), [22]
443	1080	125	577	Gilman (2002), [23]

Таблица 3:

Возможно, большая погрешность в описании упругих модулей рассматриваемыми потенциалами, связана с тем, что разработчики потенциала при его подгонке к экспериментальным данным не учитывают внутренние степени свободы, отвечающие сдвигу подрешеток в кристалле. В частности, в [58] показано, что если рассчитывать модуль Юнга и коэффициент Пуассона графена без учета этого сдвига, то получатся значения 337.8 Н/м и 0.1580 соответственно, что близко к экспериментальным данным. Тот же результат, по-видимому, можно получить, положив в (4.5) второе слагаемое равным нулю.

Результаты вычисления упругих модулей алмаза (в ГПа) приведены в таблице 3. Из таблицы видно, что расхождение с данными из экспериментов для всех трех потенциалов, так же как и в случае с графеном, значительно. Потенциал Терзоффа дает отрицательное значение модуля  $C_{12}$ , похожий эффект наблюдался и для графена. Ближе всех к экспериментальным данным оказываются значения, полученные при использовании потенциала Бреннера 2-го рода, в особенности это проявляется для коэффициента объемного сжатия. Самым неточным оказывается потенциал Бреннера 1-го рода. Причина этого, видимо, в том, что Бреннер не включил константы  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  в базу данных экспериментальных величин, используемых для параметризации [59].

На основании вышесказанного становится ясно, что для более адекватного описания упругих характеристик кристаллов требуется или доработать существующие потенциалы, или использовать другие подходы, например с использованием моментного взаимодействия, параметры которого имеют наглядный механический смысл, что позволяет легче обеспечить соответствие механическим характеристикам кристаллов [28, 50, 51, 52].

## 9 Некоторые соотношения для определения деформаций межатомных связей и компонент тензора жесткости

В данной главе приводится вывод некоторых соотношений, которые использовались ранее. При первом прочтении материал данной главы может быть пропущен.

Рассмотрим деформацию связей данной частицы с ближайшими соседями, которые будем обозначать индексом  $\alpha$ . В актуальной конфигурации векторы связей  $\mathbf{A}_\alpha$  будут иметь следующий вид:

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} + a\boldsymbol{\zeta} \quad (9.1)$$

где  $\mathbf{a}_\alpha$  – вектор связи данной частицы с частицей  $\alpha$  в отсчетной конфигурации,  $\mathbf{u}_\alpha$  и  $\mathbf{u}$  – векторы смещений частицы  $\alpha$  и данной частицы соответственно,  $a\boldsymbol{\zeta}$  – вектор невязки ( $a$  – длина связи в отсчетной конфигурации).

С учетом длинноволнового приближения, можем представить

$$\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} = \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (9.2)$$

Тогда, отбрасывая малые члены, получим из (9.1):

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u} + a\boldsymbol{\zeta}, \quad A_\alpha^2 = a_\alpha^2 + 2\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + 2\mathbf{a}_\alpha \cdot a\boldsymbol{\zeta} \quad (9.3)$$

Выразим модуль вектора связи в актуальной конфигурации следующим образом

$$A_\alpha \simeq a(1 + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}) \quad (9.4)$$

При этом значение деформации связи равно

$$\kappa_\alpha = \frac{A_\alpha - a_\alpha}{a_\alpha} = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta} \quad (9.5)$$

Оценим, как изменится угол между связями  $\varphi$ . Обозначая малое приращение угла между связями  $\alpha$  и  $\beta$  за  $\xi_{\alpha\beta}$ , запишем:

$$\cos(\varphi + \xi_{\alpha\beta}) = \frac{\mathbf{A}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\beta}{A^2} = \cos \varphi - \sin \varphi \xi_{\alpha\beta} \quad (9.6)$$

Учитывая, что  $\cos \varphi = (\mathbf{a}_\alpha \cdot \mathbf{a}_\beta)/a^2$  и

$$A_\alpha \cdot A_\beta = a_\alpha \cdot a_\beta + 2\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + 2(\mathbf{a}_\alpha + \mathbf{a}_\beta) \cdot a \boldsymbol{\zeta} \quad (9.7)$$

приходим к соотношению

$$\cos \varphi - \sin \varphi \xi_{\alpha\beta} = (\cos \varphi + 2\kappa_{\alpha\beta})(1 - \kappa_\alpha)(1 - \kappa_\beta) \quad (9.8)$$

Здесь введено обозначение

$$\kappa_{\alpha\beta} = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}(\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\beta) \cdot \boldsymbol{\zeta} \quad (9.9)$$

Преобразовывая (9.8), получаем в результате

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{(\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi} \quad (9.10)$$

Таким образом, мы определили деформаций межатомных связей. Далее приводится способ определения компонент тензора жесткости.

Рассмотрим орты  $\mathbf{n}_\alpha$  и  $\mathbf{n}_\beta$ , задающие направление двух смежных связей. Представим  $\mathbf{n}_\beta$  в виде суммы двух слагаемых, параллельных и перпендикулярных  $\mathbf{n}_\alpha$ :

$$\mathbf{n}_\beta = \mathbf{n}_\alpha \cos \varphi + \mathbf{n}_a^b \sin \varphi \quad (9.11)$$

где  $\mathbf{n}_a^b$  — единичный вектор, перпендикулярный  $\mathbf{n}_\alpha$ . Предположим, что в силу симметрии решетки выполняются тождества

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b = 0, \quad \sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b \mathbf{n}_a^b = \frac{M_1}{d-1} (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \quad \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \frac{M}{d} \mathbf{E} \quad (9.12)$$

где суммирование по  $\beta(\alpha)$  означает суммирование по всем связям, смежным с  $\mathbf{n}_\alpha$ ;  $d = 2, 3$  — размерность пространства;  $\mathbf{E}$  — единичный тензор, соответствующей размерности пространства;  $M$  — число ближайших соседей данного атома, а  $M_1$  — число связей, смежных с данной. Данные тождества выполняются для решетки графита, а также, по крайней мере, для следующих кристаллических решеток: треугольной, квадратной, простой кубической, ОЦК. С использованием формул (9.11)–(9.12) получаем

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{M_1}{d-1} \mathbf{E}, \quad P = \cos^2 \varphi - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1} \quad (9.13)$$

Тогда можно преобразовать следующие тензоры:

$$\begin{aligned} \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta &= M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{J}_1, \\ \sum'_{\alpha, \beta} (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha) &= 2M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \end{aligned} \quad (9.14)$$

где  $\mathbf{J}_k$  — изотропные тензоры четвертого ранга

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n = \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \quad (9.15)$$

где  $\mathbf{e}_k$  — векторы некоторого ортонормированного базиса; здесь и далее используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу. Здесь было введено обозначение:

$$Q = \frac{M_1 M \sin^2 \varphi}{d(d-1)} \quad (9.16)$$

В процессе вывода формул для тензора жесткости оказываются полезными следующие тождества:

$$\begin{aligned} \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, & \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \\ \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \\ \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta &= M_1 \cos \varphi \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \\ \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta &= M_1 \cos \varphi \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, & \sum'_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta &= M_1 \cos \varphi \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \end{aligned} \quad (9.17)$$

Используя симметрию решетки, несложно получить, что

$$\mathbf{a}_m \cdot \mathbf{a}_n = \begin{cases} a^2, & \mu = \nu; \\ -a^2/d, & \mu \neq \nu \end{cases} \iff \mathbf{a}_m \cdot \mathbf{a}_n = \frac{1}{d} a^2 \left( (d+1) \delta_{mn} - 1 \right) \quad (9.18)$$

где  $\delta_{mn}$  — символ Кронекера. Использование формулы (9.18) позволяет вычислить произведение:

$$\begin{aligned} & \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \\ &= \frac{d+1}{d} \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{1}{d} \left( \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \right) \left( \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \right) \end{aligned} \quad (9.19)$$

Далее будут получены некоторые соотношения, которые используются для вычисления тензора жесткости с учетом смежных связей. Остановимся подробнее на слагаемом при  $G_4$  в (4.1):

$$\begin{aligned} \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} &= (\kappa_\alpha^2 + \kappa_\alpha \kappa_\beta + \kappa_\alpha \kappa_\gamma + \kappa_\beta \kappa_\gamma) \frac{\cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi} - \\ &- \frac{2 \cos \varphi}{\sin^2 \varphi} (\kappa_{\alpha\beta} (\kappa_\alpha + \kappa_\gamma) + \kappa_{\alpha\gamma} (\kappa_\alpha + \kappa_\beta)) + \frac{4}{\sin^2 \varphi} \kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (9.20)$$

Очевидно, выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} \kappa_\alpha^2 &= \sum_\alpha \kappa_\alpha^2, & \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} (\kappa_\alpha \kappa_\beta + \kappa_\alpha \kappa_\gamma) &= \sum_{\alpha, \beta} \kappa_\alpha \kappa_\beta, & \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} \kappa_\beta \kappa_\gamma &= \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} \kappa_\beta \kappa_\gamma \\ \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} \kappa_\alpha (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\alpha\gamma}) &= \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \kappa_\alpha \kappa_{\alpha\beta}, & \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} \kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\alpha\gamma} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (9.21)$$

Используя данные соотношения, получим

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\beta,\gamma}' \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} &= \operatorname{ctg}^2 \varphi \left( \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha} \kappa_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma} \kappa_{\beta} \kappa_{\gamma} \right) - \\ &- 2 \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi} \left( \sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha} \kappa_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\gamma} \right) + \frac{2}{\sin^2 \varphi} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (9.22)$$

Все написанное выше справедливо как для двумерного, так и для трехмерного пространства.

Рассмотрим первую скобку из (9.22). Заметим, что и у графита, и у алмаза каждая связь является смежной с каждой. Следствием этого следующее соотношение:

$$\sum_{\beta,\gamma} \kappa_{\beta} \kappa_{\gamma} = \sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha} \kappa_{\beta} \quad (9.23)$$

что значительно упрощает суммирование.

Рассмотрим последнее слагаемое из (9.22). Чтобы явно учесть симметрию тензоров жесткости и деформации, воспользуемся соотношением

$$\kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\alpha\gamma} = \frac{1}{4} (\kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\alpha\gamma} + \kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\gamma\alpha} + \kappa_{\beta\alpha} \kappa_{\alpha\gamma} + \kappa_{\beta\alpha} \kappa_{\gamma\alpha}) \quad (9.24)$$

Подставим соотношения (4.6) в (9.20) и используем соотношения (9.21)–(9.24). В результате будут возникать тензоры второго, третьего и четвертого рангов, требующие суммирования по индексам  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Используя симметрию решетки, можно показать, что от двух и трех индексов в конечном счете можно перейти к суммированию по одному индексу. Покажем это для получения требуемых соотношений.

Рассмотрим орты  $\mathbf{n}_{\alpha}$  и  $\mathbf{n}_{\beta}$ , задающие направление двух смежных связей. Представим  $\mathbf{n}_{\beta}$  в виде суммы двух слагаемых, параллельных и перпендикулярных  $\mathbf{n}_{\alpha}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{\beta} &= \mathbf{n}_{\alpha} \cos \varphi + \mathbf{n}_a^b \sin \varphi \\ \mathbf{n}_{\gamma} &= \mathbf{n}_{\alpha} \cos \varphi - \mathbf{n}_a^b \sin \varphi. \end{aligned} \quad (9.25)$$

где  $\mathbf{n}_a^b$  — единичный вектор, перпендикулярный  $\mathbf{n}_{\alpha}$ . Предположим, что в силу симметрии решетки выполняются тождества

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b = 0, \quad \sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b \mathbf{n}_a^b = \frac{M_1}{d-1} (\mathbf{E} - \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}), \quad \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = \frac{M}{d} \mathbf{E} \quad (9.26)$$

где суммирование по  $\beta(\alpha)$  означает суммирование по всем связям, смежным с  $\mathbf{n}_{\alpha}$ ;  $d = 2, 3$  — размерность пространства;  $\mathbf{E}$  — единичный тензор, соответствующей размерности пространства;  $M$  — число ближайших соседей данного атома, а  $M_1$  — число связей, смежных с данной. Пользуясь соотношениями (9.25) – (9.26), а также учитывая, что

$$\sum_{\alpha,\beta} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = M_1 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \quad \sum_{\alpha,\beta} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} = M_1 \cos \varphi \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \quad (9.27)$$



можем получить следующие равенства:

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha,\beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta &= M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{J}_1, \\
\sum_{\alpha,\beta,\gamma} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\gamma &= \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = M_1 \tilde{P} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - Q \mathbf{J}_1, \\
\frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\gamma + \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\gamma) &= \\
&= M_1 \tilde{P} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{Q}{2} (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3)
\end{aligned} \tag{9.28}$$

где

$$P = \cos^2(\varphi) - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad \tilde{P} = \cos^2(\varphi) + \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad Q = \frac{M_1 M \sin^2 \varphi}{d(d-1)} \tag{9.29}$$

За  $\mathbf{J}_k$  обозначены изотропные тензоры четвертого ранга

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n = \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \tag{9.30}$$

где  $\mathbf{e}_k$  — векторы некоторого ортонормированного базиса; здесь и далее используется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу.

Действуя аналогичным образом, можно вывести соотношения для тензоров третьего ранга:

$$\sum_{\alpha,\beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \quad \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma = M_1 \tilde{P} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \tag{9.31}$$

При получении последнего соотношения учитывалось, соотношение  $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha = 0$ , что верно для многих кристаллических решеток, в частности для графита и алмаза.

## 10 Заключение

В работе предложен подход, позволивший в рамках линейного упругого деформирования однозначно связать упругие характеристики графена и алмаза с параметрами ряда распространенных потенциалов взаимодействия. Этот подход был опробован для вычисления упругих характеристик графена на основе параметров Терзоффа и Бреннера. Полученные в результате модули находятся в хорошем соответствии с данными исследователей, использовавших другие методы расчета упругих характеристик на основе тех же потенциалов. Преимуществом подхода, предлагаемого в данной статье, является возможность помимо графена вычислить упругие характеристики алмаза. Вычисленные упругие модули существенно отличаются от экспериментальных значений. Таким образом, потенциалы взаимодействия, предложенные Терзоффом и Бреннером, при их применении в задачах механики могут использоваться для качественных оценок, но не могут претендовать на получение количественных результатов. Причин здесь может быть несколько. Первая состоит в сложности параметризации потенциалов: часто невозможно подобрать параметры так, чтобы они

с большой точностью удовлетворяли разным материалам. Вторая причина состоит в отсутствии корректного учета внутренних степеней свободы (сдвиг подрешеток) при проведении модельных расчетов. Безусловно, это не умаляет значимости работ Терзоффа, Бреннера и их коллег. Прорыв в области вычислительной физики, вызванный появлением этих потенциалов весьма значителен. В то же время следует с большой осторожностью относиться к количественным оценкам механических характеристик, полученных с их помощью. Важность предложенного в настоящей статье подхода для механиков-исследователей заключается в возможности корректировать параметры потенциалов так, чтобы лучше удовлетворять экспериментальным данным.

Предложенный подход разрабатывался в рамках рассмотрения смежных связей. Для решеток графена и алмаза, у которых все связи смежные, это предположение себя оправдывает. По-видимому для других двухатомных решеток, у которых не все связи смежные (например для гексагональных плотноупакованных, ГПУ) этот подход также может быть применен, однако оценка возникающей при этом погрешности требует специального рассмотрения. Кроме того, как было замечено в предыдущем пункте, если в выражении для тензора жесткости опустить слагаемое, связанное со внутренними степенями свободы, то рассматриваемые методы могут применяться для расчета упругих свойств простых решеток.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 08-01-00865-а, 09-05-12071-офи\_м и программы Президиума РАН №11 “Фундаментальные проблемы механики взаимодействий в технических и природных системах, материалах и средах”. Авторы выражают признательность Е. А. Ивановой, Д. А. Индейцеву и Н. Ф. Морозову за интерес к данной работе, а также за ценные обсуждения результатов.

## Список литературы

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. // *Science*. 2004. V. 306. №5696. P. 666–669.
2. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. // *Nature*. 2005. V. 438. P. 197–200
3. Сегал М. Прорыва ждите через год. Пер. с англ. URL: [http://www.nanometer.ru/2009/10/27/12566498911870\\_157791.html](http://www.nanometer.ru/2009/10/27/12566498911870_157791.html) (дата обращения: 27.08.2010).
4. Беленков Е. А., Ивановская В. В., Ивановский А. Л. Наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 86 с.
5. Bowman J. C., Krumhansl J. A. The Low-Temperature Specific Heat of Graphite. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1958. V. 6. № 4 P. 367–379.
6. Blakslee O. L., Proctor D. G., Seldin E. J., Spence G. B., Weng T. Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite. // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41, №8. P. 3373–3382.

7. Seldin E. J., Nezbeda C. W. Elastic Constants and Electron-Microscope Observations of Neutron-Irradiated Compression-Annealed Pyrolytic and Single-Crystal Graphyte // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 8. P. 3389–3400.
8. Nicklow R., Wakabayashi N., Smith H. G. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4951–4962.
9. Gauster W. B., Fritz I. J. Pressure and temperature dependences of the elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45, № 8. P. 3309–3314.
10. Grimsditch M. Shear elastic modulus of graphite. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. P. L143–L144.
11. Bosak A., Krisch M., Mohr M., Maultzsch J., Thompsen C. Elasticity of single-crystalline graphite: inelastic X-ray scattering study. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 153408(4).
12. Frank I. W., Tanennbaum D. N., Van der Zande A. M., McEuen P. L. Mechanical properties of suspended graphene sheets. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2007. V. 25. № 6. P. 2558–2561.
13. Poot M., Van der Zant S. J. Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. 063111.
14. Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. // Science. 2008. V. 321. P. 385–388.
15. S. Bhagavantam, J. Bhimuassenachar. Elastic Constants of Diamond. // Proc. Roy. Soc. London., Ser. A. 1946. V. 187. №1010 P. 381–384.
16. Hearmon R. F. S. The Elastic Constants of Anisotropic Materials. // Rev. Modern. Phys. 1946. V. 18, № 3. P. 409–440.
17. Prince E., Wooster W. A. Determination of elastic constants of crystals from diffuse reflections of X-rays. III. Diamond. // Acta crystallogr. 1953. V. 6, V. 6, P. 450–454.
18. McSkimin H. J., Bond W. L. Elastic Moduli of Diamond. // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 116–987.
19. McSkimin H. J., P. Andreatch. Elastic Moduli of Diamond as a Function of Pressure and Temperature. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 7. P. 2944–2948.
20. Markham H. F. 1965. National Physical Laboratory measurements (UK), presented Musgrave, M. J. P., Diamond Conference, Reading (unpublished)
21. Grimsditch M. H., Ramdas A. K. Brillouin scattering in diamond. // Phys. Rev. 1975 V. B 11. № 10. P. 3139–3148
22. ШУТИЛОВ В. А. Основы физики ультразвука. Л.: Изд-во ЛГУ. 1980. 280 с.
23. Gilman J. J. Origins of the outstanding mechanical properties of diamond. // Springer-Verlag, Mat. Res. Innovat. 2002. V. 6. № 3. P. 112–117.
24. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. № 6348. P. 56–58.

25. Vvedensky D. D. Multiscale modelling of nanostructures. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. №50. P. R1537–R1576.
26. Ruoff R. R., Qian D., Liu W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. // *C. R. Physique*. 2003. V. 4. №10. P. 993–1008.
27. Valalvala P. K., Odegard G. M. Modelling techniques for determination of mechanical properties of polymer nanocomposites. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005. V. 9. P. 34–44.
28. Кривцов А. М. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2009. 124 с.
29. Аннин Б. Д., Коробейников С. Н., Бабичев А. В. Компьютерное моделирование выпучивания нанотрубки при кручении. // *Сибирский журнал индустриальной математики*. 2008. т. 11, № 1. С. 3–22.
30. Гольдштейн Р. В., Ченцов А. В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки. // *Изв. РАН. МТТ*. 2005. №4. С. 57–74
31. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. №12. P. 6991–7000.
32. Tersoff J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 61. №25. P. 2879–2882.
33. Brenner D. W. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. №15. P. 9458–9471.
34. Brenner D. W., Shenderova O. A., Harrison J. A., Stuart S. J., Ni B., Sinnott S. B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. 783–802
35. Allinger N. L., Yuh Y. H., Lii J.-H. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 3. The van der Waals' potentials and crystal data for aliphatic and aromatic hydrocarbons. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. №23. 8576–8582.
36. Case D. A., Cheatham T. E., Darden T., Gohlke H., Luo R., Merz K. M., Onufriev A., Simmerling C., Wang B., Woods R. The Amber biomolecular simulation programs. // *J. Computat. Chem.* 2005. V. 26. №16. P. 1668–1688.
37. Ponder J. W., Case D. A. Force fields for protein simulations. // *Adv. Prot. Chem.* 2003. V. 66. P. 27–85.
38. Scarpa F., Adhikari S., Srikantha Phani A. Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets. // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 065709
39. Sears A., Batra R. C. Macroscopic properties of carbon nanotubes from molecular-mechanics simulations. // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. №23. P. 235406
40. Вахрушев А. В., Липанов А. М., Суетин М. В. Моделирование процессов адсорбирования водорода наноструктурами. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. №1(45). С. 22–29.

41. Кривцов А. М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой М.: Физматлит. 2007. 304 с.
42. Zhang P., Huang Y., Gao H., Hwang K. C. Fracture nucleation in single-wall carbon nanotubes under tension: A continuum analysis incorporating interatomic potentials. // Trans ASME. J. App. Mech. 2002. V. 69. №4. P. 454–458.
43. Zhang P., Huang Y., Geubelle P. H., Klein P. A., Hwang K. C. The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials. // Int. J. Solids and Struct. 2002. V. 39., №13 P. 3893–3906.
44. Odegard G. M., Gates T. S., Nicholson L. M., Wise K. E. Equivalent-Continuum Modeling of Nano-Structured Materials // Compos. Sci. Technol. 2002. V. 62. №14. P. 1869–1880.
45. Гольдштейн Р. В., Осипенко Н. М., Ченцов А. В. К определению прочности наноразмерных объектов. // Изв. РАН. МТТ. 2008. № 3. С. 164–181.
46. Li C., Chou T. W. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. // Int. J. Solids Struct. 2003. V. 40. № 10. P. 2487–2499.
47. Tserpes K. I., Papanikos P. Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes. // Composites B. 2005. V. 36. P. 468–477.
48. Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф., Фирсова А. Д. Учет моментного взаимодействия при расчете изгибной жесткости наноструктур // Докл. РАН. 2003. Т. 391, №6. С. 764–768.
49. Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф., Фирсова А. Д. Описание кристаллической упаковки частиц с учетом моментных взаимодействий // Изв. РАН. МТТ. 2003. № 4. С. 110–127.
50. Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. Получение макроскопических соотношений упругости сожженных кристаллических решеток при учете моментных взаимодействий на микроуровне // ПММ. 2007. Т. 71, Вып. 4. С. 595–615.
51. Беринский И. Е., Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2007. № 5. С. 6–16.
52. Беринский И. Е. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов. / Беринский И. Е. и др.: под редакцией А. М. Кривцова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 144 с.
53. Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. Аномалии механических характеристик наноразмерных объектов. // Докл. РАН. 2001. Т. 381., Вып. 3. С. 345–347.
54. Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. О механических характеристиках наноразмерных объектов. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, Вып. 12. С. 2158–2163.
55. Yakobson V. I., Brabeck C. J., Bernholc J. // Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. №14. P. 2511–2514.

56. Гольдштейн Р. В., Городцов В. А., Лисовенко Д. С. Мезомеханика многослойных нанотрубок и наносуспензий. // Физ. мезомеханика. 2008. Т. 11, вып. 6. С. 25–42.
57. Беринский И. Е., Кривцов А. М., Кударова А. М. Двупараметрическая многочастичная модель для описания упругих характеристик графена // Успехи механики сплошных сред: к 70-летию академика В. А. Левина : сб. науч. тр. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 67–82.
58. Arroyo M., Belytschko T. Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 115415
59. Superlubricity/ Eds. A. Erdemir and J.-M. Martin.. Amsterdam: Elsevier. 2007. 524 P.
60. Reddy C. D. , Rajendran S., Liew K. M. Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 864–870.

И. Е. Беринский, А. М. Кривцов,  
Об использовании многочастичных межатомных потенциалов для расчета упругих характеристик графена и алмаза.

I. E. Berinskiy, A. M. Krivtsov,  
About using of multybody potentials to determine elastic properties of diamond and graphene.

## Автореферат

Исследуются упругие свойства двухатомных кристаллов. Предложен подход, позволяющий вычислять упругие характеристики кристаллов на основе параметров межатомного взаимодействия, заданных в виде многочастичных потенциалов, то есть потенциалов, учитывающих влияние на взаимодействие пары атомов их окружения. Приводится общий вид многочастичного взаимодействия, полученный в рамках рассмотрения линейного упругого деформирования. Показано, что к данному виду в результате разложения в ряды по малым деформационным параметрам может быть приведена группа нелинейных потенциалов, часто используемых для моделирования ковалентных структур. На примере решеток графена и алмаза определяется, насколько адекватно эти потенциалы описывают упругие характеристики кристаллов.



## **Информация об авторах.**

### **Игорь Ефимович Беринский.**

Институт проблем машиноведения Российской академии наук.

199178 С.-Петербург, Большой пр. В.О., 61

Igor E. Berinskiy

Institute for Problems in Mechanical Engineering RAS.

Телефон +7-921-306-71-57

Электронная почта: iberinsk@gmail.com

### **Антон Мирославович Кривцов.**

Санкт-Петербургский государственный технический университет.

195251 С.-Петербург, Политехническая 29, Физико-Механический факультет, каф. “Теоретическая механика”.

Anton M. Krivtsov

Saint-Petersburg State Polytechnical University.

Телефон (812) 290-98-72

Электронная почта: akrivtsov@bk.ru