

Учреждение Российской Академии наук
Институт проблем машиноведения РАН

На правах рукописи

КУЗЬКИН ВИТАЛИЙ АНДРЕЕВИЧ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность: 01.02.04 — механика деформируемого твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., проф., А.М. Кривцов

Санкт-Петербург — 2011

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

- Научный руководитель** — доктор физико-математических наук,
профессор Кривцов Антон Мирославович
- Официальные оппоненты** — доктор технических наук,
профессор Мельников Борис Евгеньевич
- кандидат физико-математических наук,
Устинов Константин Борисович
- Ведущая организация** — Учреждении РАН Институт
Геохимии и Аналитической Химии
им. В.И. Вернадского РАН (Москва)

Защита состоится 27 октября 2011 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета Д 002.075.01 при Учреждении Российской академии наук Институте проблем машиноведения РАН по адресу:
199178, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 61.

С диссертацией можно ознакомиться в ОНТИ ИПМаш РАН.

Автореферат разослан “_____” _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

В.В. Дубаренко

Актуальность темы. Для решения задач механики, в которых по той или иной причине нарушается сплошность материала, на практике часто применяются дискретные способы описания, основанные на методах молекулярной динамики и дискретных элементов. При этом важно сравнение результатов, полученных дискретными методами, с аналогичными результатами, полученными на основе хорошо разработанного аппарата механики сплошных сред. Примером структур, для описания которых применяются как дискретные, так и континуальные подходы, являются наноструктуры. Необходимость согласования дискретного и континуального подходов делает актуальной проблему определения эквивалентных термомеханических параметров, таких как тензоры напряжений и вектор теплового потока, для дискретных систем.

В настоящей работе подход к определению эквивалентных термомеханических параметров разрабатывается на примере идеальных кристаллов. Идеальные кристаллы, с одной стороны, являются удобной математической моделью, позволяющей проводить аналитические выкладки. С другой стороны, с развитием нанотехнологий становится возможным создание практически бездефектных кристаллов, близких к идеальным. В частности, перспективным материалом с низкой плотностью дефектов является графен.

Подход к определению эквивалентных термомеханических параметров может использоваться для интерпретации и верификации результатов, полученных методами молекулярной динамики и дискретных элементов. Задача интерпретации результатов возникает при решении дискретными методами задач, требующих рассмотрения также методами континуальной механики. Кроме того, определение эквивалентных термомеханических параметров необходимо при построении законов взаимодействия в дискретных средах (атомарных, гранулированных, сыпучих и т.п.) В частности, в данной работе проводится построение потенциала для описания механических свойств графена.

Определение эквивалентных термомеханических параметров дискретных систем важно также при решении задач механики деформируемого твердого тела связанными дискретно-континуальными методами. В основу данных методов положено представление моделируемого объекта в виде двух частей, одна из которых описывается дискретными методами, а другая — континуальными. При этом для корректного сопряжения указанных частей необходимо вычисление эквивалентных термомеханических параметров дискретной системы в области сопряжения.

Другой важной проблемой механики деформируемого твердого тела, для решения которой могут быть использованы выражения для эквивалентных термомеханических параметров, является уточнение существующих и конструирование новых определяющих соотношений (уравнений состояния). Определяющие соотношения необходимы для моделирования поведения сплошных сред при различных термомеханических воздействиях.

Таким образом, разработка подходов к определению эквивалентных термомеханических параметров идеальных кристаллов является актуальной проблемой современной механики деформируемого твердого тела.

Методика исследования. Основным методом исследования, используемым в данной диссертационной работе, является метод динамики частиц (в частности, молекулярной динамики), основанный на представлении вещества в виде совокупности взаимодействующих материальных точек или твердых тел, поведение которых описывается законами классической механики. Данный метод используется в диссертационной работе как для аналитических выкладок (определения связи эквивалентных термомеханических параметров с параметрами дискретной системы, получения уравнений состояния), так и для компьютерного моделирования (в частности, деформирования и разрушения графена).

Цель работы. Целью данной работы является разработка подходов к определению эквивалентных термомеханических параметров идеальных кристаллов при различных видах межатомных взаимодействий.

Научную новизну работы составляют следующие **результаты, выносимые на защиту**:

1. Разработан подход к определению эквивалентных термомеханических параметров идеальных кристаллов с произвольными многочастичными взаимодействиями. Получены выражения, связывающие тензор напряжений Коши, тензор напряжений Пиола и вектор теплового потока с параметрами кристалла на микроуровне. Проведено сравнение с аналогичными выражениями, используемыми в литературе.
2. Разработан подход к получению уравнений состояния идеальных кристаллов, основанный на использовании выражений для эквивалентных термомеханических параметров. Для кристаллов с парными силовыми взаимодействиями выведено уравнение состояния в форме Ми-Гюнайтзена. Получено уточненное уравнение состояния, нелинейное по тепловой энергии. Проведено сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными.
3. Проведено обобщение предложенного подхода к определению эквивалентных термомеханических параметров идеальных кристаллов на случай моментных взаимодействий. Получены выражения, связывающие тензор напряжений, тензор моментных напряжений и вектор теплового потока с параметрами кристалла на микроуровне.
4. Разработан моментный потенциал, позволяющий проводить трехмерное моделирование процессов деформирования и разрушения графена методом молекулярной динамики. Получены аналитические выражения, связывающие параметры потенциала с характеристиками углерод-углеродной связи.
5. Проведена калибровка параметров моментного потенциала с использованием молекулярно-динамического моделирования деформирования и разрушения графена при отсутствии теплового движения и при температуре 300K . Показано, что предложенный потенциал позволяет описать все упругие и прочностные характеристики графена в пределах погрешности экспериментальных данных.

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов достигается использованием апробированных физических моделей, сравнением с экспериментальными данными, применением современных методов и вычислительных средств и известных методик моделирования, использованием при вычислениях тестовых моделей, допускающих точное аналитическое решение.

Практическая значимость работы. Полученные выражения для эквивалентных макропараметров могут быть использованы для верификации, трактовки и сравнения результатов молекулярно-динамического моделирования с расчетами на основе механики сплошных сред. Данные выражения позволяют вычислять в ходе молекулярно-динамического или дискретно-элементного моделирования эквивалентные параметры в кристаллах с произвольными многочастичными взаимодействиями. Полученные уравнения состояния могут быть использованы в пакетах прикладных программ, таких как, например LS-DYNA, для моделирования высокоскоростных процессов в деформируемых твердых телах методом конечных элементов. Моментный потенциал, предлагаемый в работе может применяться для моделирования поведения графена и прочих углеродных наноструктур с sp^2 гибридизацией при различных физико-механических воздействиях. В частности, это может потребоваться при разработке графеновых нанорезонаторов. Практическая значимость работы подтверждается успешным применением данного потенциала для решения прикладных задач, таких как исследование деформирования и разрушения графена при растяжении.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинарах Института проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург), кафедры “Теоретическая механика” СПбГПУ, Института Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН (Москва), а также на всероссийских и международных конференциях: “Advanced Problems in Mechanics” (Санкт-Петербург, 2005, 2006, 2007, 2008, 2010, 2011), Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике (Нижний Новгород, 2006), XVI Всероссийская школа-конференция молодых ученых “Математическое моделирование в естественных науках” (Пермь, 2007), The Sixth International conference on Engineering Computational Technology (Greece, Athens, 2008), Всероссийская конференция “Проблемы нелинейной механики деформируемого твердого тела” (Пермь, 2008), Первая научно-техническая конференция молодых специалистов ОАО “КБ-СМ” (Санкт-Петербург, 2009), Workshop on Molecular Dynamics (UK, Warwick, 2009), IUTAM Symposium on “The Vibration Analysis of Structures with Uncertainties” (St. Petersburg, 2009), Joint US-Russian conference “Advances in Material Science” (Czech Republic, Prague, 2009), Международная научно-практическая конференция “Неделя науки СПбГПУ” (Санкт-Петербург, 2007, 2008, 2009, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 8 статей в изданиях из перечня ВАК и монографиях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, двух глав и заключения. Работа содержит 130 страниц, 22 рисунка, список литературы содержит 170 наименований.

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность, приведен обзор литературы, изложена методика исследования, перечислены основные результаты, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена развитию подхода, позволяющего вычислять эквивалентные макроскопические термомеханические параметры идеальных кристаллов (тензоры напряжений Коши и Пиола, вектор теплового потока). Обсуждаются существующие подходы к решению данной проблемы, отмечаются их сильные и слабые стороны. Проводится обобщение предложенного ранее подхода к вычислению макропараметров, основанного на применении длинноволнового приближения, на случай конечного теплового движения. В рамках данного подхода выводятся выражения, связывающие макропараметры с параметрами кристалла на микроуровне (радиус-векторами, скоростями частиц, силами межатомного взаимодействия). Рассуждения проводятся для идеальных монокристаллов с парными силовыми взаимодействиями. Проводится обобщение на случай произвольных многочастичных взаимодействий. Выводятся выражения, связывающие микро- и макропараметры в кристаллах с парными моментными взаимодействиями. Проводится сравнение полученных выражений для тензора напряжений с известными аналогами. Кроме того, полученные выражения для макропараметров используются для построения макроскопических определяющих соотношений (уравнений состояния). Проводится сравнение полученных уравнений состояния с расчетами на основе методов статистической физики и известных экспериментальных данных.

Первая глава состоит из семи параграфов. В **первом параграфе** проводится обзор различных подходов к вычислению эквивалентных термомеханических параметров (тензоров напряжений Коши и Пиола, вектора теплового потока) для дискретных систем. Обсуждаются подходы, основанные на применении теоремы о вириале, локализационных функций и длинноволнового приближения. Отмечается, что на данный момент в литературе не существует единой точки зрения, по поводу того, какому подходу отдать предпочтение.

В **параграфе 1.2** вводятся основные гипотезы и предположения, используемые для перехода от дискретной системы (кристалла) к эквивалентной сплошной среде. Рассматриваются идеальные кристаллы простой структуры. Для перехода к эквивалентному континууму используются осреднение уравнений движения атомов по времени и длинноволновое приближение. Оператор осреднения по времени обозначается $\langle \rangle$. С помощью данного оператора любая величина f может быть разделена на медленную меняющуюся во времени и пространстве осредненную $\langle f \rangle$ и быстро меняющуюся осцилляционную или тепловую \tilde{f} компоненты: $f = \langle f \rangle + \tilde{f}$.

В **параграфе 1.3** вводится специальная нумерация атомов в кристалле, позволяющая учесть его симметрию. Все соседи некоторой исходной частицы помечаются индексом α . Вводятся векторы \underline{a}_α , соединяющие исходную частицу с ее соседями с номерами α в отсчетной (недеформированной) конфигурации. Присвоение индексов α производится таким образом, чтобы выполнялось тождество $\underline{a}_\alpha = -\underline{a}_{-\alpha}$. Те же векторы в актуальной (деформированной) конфигура-

ции $\hat{\underline{A}}_\alpha$ представляются в виде суммы осредненной по времени компоненты \underline{A}_α и осцилляционной компоненты $\tilde{\underline{A}}_\alpha$. Они следующим образом выражаются через векторы \underline{a}_α и перемещения частиц: $\underline{A}_\alpha = \underline{a}_\alpha + \underline{u}_\alpha - \underline{u}$, $\tilde{\underline{A}}_\alpha = \tilde{\underline{u}}_\alpha - \tilde{\underline{u}}$, $\hat{\underline{u}} = \underline{u} + \tilde{\underline{u}}$.

В параграфе 1.4 выводятся выражения для эквивалентных тензора напряжений Коши, тензора напряжений Пиола и вектора теплового потока в кристалле с парными силовыми взаимодействиями. Для получения эквивалентных тензоров напряжений проводится осреднение уравнений движения частиц и применяется длинноволновое приближение. В результате получаются следующие выражения для эквивалентных тензоров напряжений Коши и Пиола в точке, совпадающей со средним положением некоторой отсчетной частицы

$$\underline{\underline{\tau}} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \underline{A}_\alpha \langle \underline{F}_\alpha \rangle, \quad \underline{\underline{P}} = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \underline{a}_\alpha \langle \underline{F}_\alpha \rangle, \quad (1)$$

где \underline{F}_α — сила, действующая на отсчетную частицу со стороны ее соседа номер α ; V_0 , V — объем, приходящийся на частицу в отсчетной и актуальной конфигурации соответственно.

Для вывода выражения для вектора теплового потока рассматривается уравнение баланса энергии, приходящейся на одну частицу. Данное уравнение с использованием длинноволнового приближения приводится к виду аналогичному уравнению баланса энергии сплошной среды в локальной форме. Из сравнения данных уравнений получаются выражения для векторов теплового потока в отсчетной и актуальной конфигурации:

$$\underline{h} = -\frac{1}{4V_0} \sum_{\alpha} \underline{a}_\alpha \langle \tilde{\underline{F}}_\alpha \cdot (\dot{\underline{u}}_\alpha + \dot{\underline{u}}) \rangle, \quad \underline{H} = -\frac{1}{4V} \sum_{\alpha} \underline{A}_\alpha \langle \tilde{\underline{F}}_\alpha \cdot (\dot{\underline{u}}_\alpha + \dot{\underline{u}}) \rangle. \quad (2)$$

В пункте 1.4.3 проводится сравнение полученного выражения для тензора напряжений Коши (1) с широко используемыми в литературе вириальным тензором напряжений и тензором напряжений Харди. Для этого проводится молекулярно-динамическое моделирование. Рассматривается треугольная кристаллическая решетка в двумерном пространстве. Взаимодействия между частицами описывается посредством потенциала Леннарда-Джонса. Учитываются только взаимодействия ближайших соседей. Рассматриваются две серии компьютерных экспериментов. В первой при отсутствии теплового движения на решетку накладывается однородная объемная деформация сжатия, равная 9.75%. В ходе молекулярно-динамического моделирования вычисляется давление в решетке с использованием формулы (1), подхода Харди, теоремы о вириале и классического определения для давления. Классическим называется определение давления через силы, действующие на стороны рассматриваемого образца. Полученные в ходе моделирования значения давления в зависимости от значения объема V_* , по которому проводится осреднение давления, приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что давления, определяемые на основе формул Харди и теоремы о вириале, существенно зависят от V_* . Выражение для давления, предлагаемое в данной работе, в точности совпадает с расчетом на основе классического определения и не зависит от V_* .

Во втором компьютерном эксперименте в недеформированном кристалле при периодических граничных условиях задается тепловое движение. Частицам

сообщаются случайные начальные скорости такие, что температура в образце равняется $T = 0.05D/k_B$, где D — энергия связи, k_B — постоянная Больцмана. В ходе молекулярно-динамического моделирования вычисляется давление с использованием подходов, перечисленных выше. При этом результаты осредняются по времени с периодом осреднения $40T_0$, где T_0 — период малых колебаний грузика массой, равной массе частицы, на пружинке с жесткостью, равной жесткости связи. Для уменьшения влияния масштабного эффекта, объем V_* выбирается равным $1400V_0$. На рис. 1 приведены полученные значения давления. Из рисунка видно, что среднее значение давления, рассчитанное с

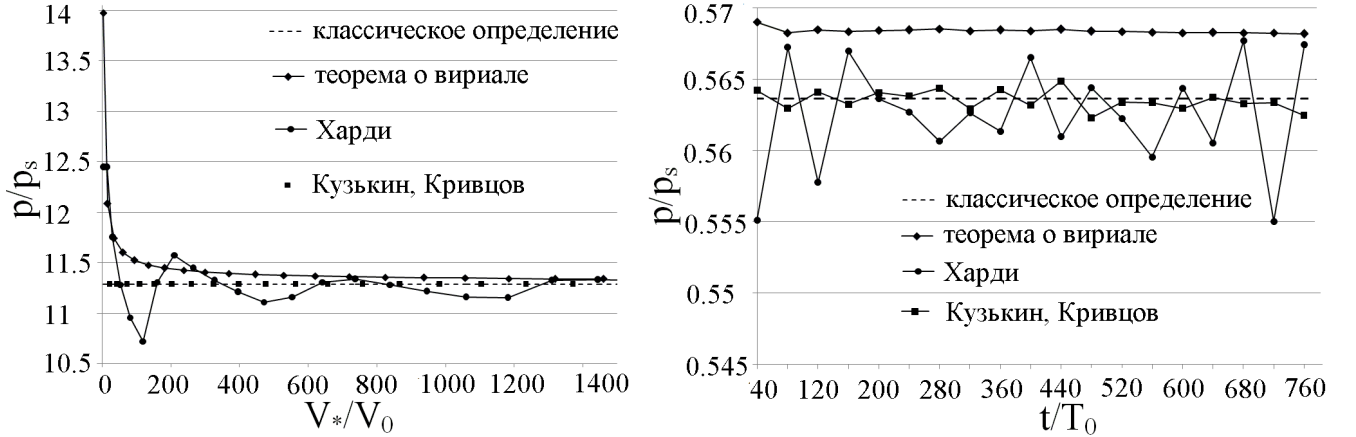


Рис. 1: Зависимость давления от объема V_* , по которому проводится осреднение, при отсутствии теплового движения (слева). Зависимость давления от времени в равномерно нагретом кристалле при периодических граничных условиях (справа)

использованием формулы (1), совпадает с давлением, полученным на основе классического определения.

В параграфе 1.5 проводится обобщение подхода, изложенного в параграфе 1.4, на случай произвольного многочастичного потенциала межатомных взаимодействий. Предполагается, что энергия, приходящаяся на частицу в кристалле, определяется соотношением $\Pi = \Pi(\{\hat{\underline{A}}_\alpha\}_{\alpha \in \Lambda})$, где $\{\hat{\underline{A}}_\alpha\}_{\alpha \in \Lambda}$ — множество всех векторов $\hat{\underline{A}}_\alpha$ для рассматриваемой частицы, Λ — множество номеров всех частиц, с которыми взаимодействует данная. В таком случае сила \underline{F}_α , действующая на данную частицу со стороны ее соседа номер α , определяется по формуле

$$\underline{F}_\alpha = \frac{\partial \Pi}{\partial \hat{\underline{A}}_\alpha} - \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial \hat{\underline{A}}_{-\alpha}(\underline{r} + \underline{a}_\alpha)}. \quad (3)$$

Данное представление позволяет получить выражение для эквивалентных тензоров напряжений Коши и Пиола. Для этого как и ранее проводится осреднение уравнений движения частиц и применяется длинноволновое приближение. В результате получаются следующие формулы для тензоров Коши и Пиола

$$\underline{\underline{P}} = \frac{1}{2V_0} \sum_\alpha \underline{a}_\alpha \langle \underline{\mathcal{F}}_\alpha \rangle, \quad \underline{\underline{\tau}} = \frac{1}{2V} \sum_\alpha \underline{A}_\alpha \langle \underline{\mathcal{F}}_\alpha \rangle, \quad \underline{\mathcal{F}}_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} 2 \frac{\partial \Pi}{\partial \hat{\underline{A}}_\alpha}. \quad (4)$$

Доказывается, что для вычисления напряжений можно использовать и полученные ранее для парных взаимодействий формулы (1). Для этого достаточно в (1) в качестве определения \underline{F}_α использовать формулу (3). Таким образом, формулы (1) совместно с формулой (3) могут быть использованы для вычисления напряжений в системах с произвольными многочастичными потенциалами взаимодействий. Выражение для вектора теплового потока получается аналогично тому как это делалось в **пункте 1.4.2**. Доказывается, что для вычисления вектора теплового потока можно использовать формулы (2), если силу \underline{F}_α определять по формуле (3).

В **параграфе 1.6** описанный выше подход применяется для вывода выражений для эквивалентных термомеханических параметров идеальных кристаллов с парными моментными взаимодействиями. Рассматриваются кристаллы с простой кристаллической решеткой, состоящие из частиц с вращательными степенями свободы (точечных твердых тел). Взаимодействия между частицами описываются посредством сил и моментов, зависящих от взаимного расположения и ориентации частиц. В ходе осреднения уравнений поступательного и вращательного движения частиц и применения длинноволнового приближения получаются следующие выражения, связывающие тензор напряжений и тензор моментных напряжений с микропараметрами

$$\underline{\tau} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \underline{A}_\alpha \langle \underline{F}_\alpha \rangle, \quad \underline{\mu} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \underline{A}_\alpha \langle \underline{M}_\alpha \rangle, \quad (5)$$

где \underline{M}_α — момент, действующий на частицу со стороны ее соседа номер α . Выражение для вектора теплового потока в актуальной конфигурации \underline{H} как и ранее получается при осреднении уравнения баланса энергии, приходящейся на частицу, и применении длинноволнового приближения.

$$\underline{H} = -\frac{1}{4V} \sum_{\alpha} \underline{A}_\alpha \langle \underline{\tilde{F}}_\alpha \cdot (\dot{\underline{u}}_\alpha + \dot{\underline{u}}) + \underline{\tilde{M}}_\alpha \cdot (\underline{\tilde{\omega}} + \underline{\tilde{\omega}}_\alpha) \rangle. \quad (6)$$

В **параграфе 1.7** выражение для тензора напряжений Коши, полученное в **параграфе 1.4**, используется для вывода уравнений состояния идеальных кристаллов с парными силовыми взаимодействиями. Проводится разделение тензора напряжений, а также средней внутренней энергии, приходящейся на частицу, на “холодную” и “тепловую” компоненты

$$\begin{aligned} \underline{\tau}_0 &= \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \underline{A}_\alpha \underline{F}_\alpha(\underline{A}_\alpha), & \underline{\tau}_T &\stackrel{\text{def}}{=} \underline{\tau} - \underline{\tau}_0, & U &= U_0 + U_T, \\ U_0 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \Pi(\underline{A}_\alpha), & U_T &= \frac{1}{2} m \langle \dot{\underline{u}}^2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \Pi(\underline{A}_\alpha + \underline{\tilde{A}}_\alpha) - \Pi(\underline{A}_\alpha) \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь Π — потенциал межатомных взаимодействий. Далее проводится разложение тепловых компонент в ряд по $\underline{\tilde{A}}_\alpha$, в результате чего получаются следующие выражения

$$\underline{\tau}_T = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \underline{A}_\alpha^{2n+1} \underline{\underline{F}}_\alpha \odot \langle {}^{2n} \underline{\tilde{A}}_\alpha \rangle, \quad U_T = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n+1}{n} {}^{2n} \underline{\underline{F}}_\alpha \odot \langle {}^{2n} \underline{\tilde{A}}_\alpha \rangle, \quad (8)$$

где ${}^{n+1}\underline{F}_\alpha = \frac{1}{n!} \frac{d^n F_\alpha}{d\underline{A}_\alpha^n} |_{\underline{A}_\alpha=0}$, ${}^n\tilde{\underline{A}}_\alpha = \otimes^n \tilde{\underline{A}}_\alpha$. Система уравнений (8) представляет собой уравнение состояния в неявном виде.

В первом приближении в разложении (8) оставляются только первые ненулевые слагаемые. Делается следующее предположение: $\langle \tilde{\underline{A}}_\alpha \tilde{\underline{A}}_\alpha \rangle = \kappa^2/d\underline{E}$, где $\kappa^2 = \langle \tilde{\underline{A}}_\alpha^2 \rangle$, d — размерность пространства. В результате получается уравнение состояния для давления p в форме Ми-Грюнайзена

$$p = p_0 + \Gamma \frac{U_T}{V}, \quad p_0 = \frac{1}{2Vd} \sum_\alpha \Phi_\alpha A_\alpha^2, \quad \Gamma = -\frac{\sum_\alpha \left((d+2)\Phi'_\alpha A_\alpha^2 + 2\Phi''_\alpha A_\alpha^4 \right)}{d \sum_\alpha (d\Phi_\alpha + 2\Phi'_\alpha A_\alpha^2)}, \quad (9)$$

где Γ — функция Грюнайзена; $\Phi(A) = -\Pi'(A)/A$; в случае объемного деформирования $\underline{A}_\alpha = (V/V_0)^{1/d} \underline{a}_\alpha$. Полученное выражение для функции Грюнайзена сравнивается с моделями Салтера, Дагдейла-МакДональда и теорией свободного объема. Показывается, что при учете взаимодействий только ближайших соседей функция Грюнайзена, задаваемая формулой (9), в точности совпадает с результатом, полученным на основе теории свободного объема. Определяются выражения для функции Грюнайзена для простейших парных потенциалов взаимодействия:

- Для потенциала Леннарда-Джонса

$$\Gamma = \frac{1}{d} \frac{4(8-d)\theta^6 - 7(14-d)}{(8-d)\theta^6 - (14-d)} \quad (10)$$

- Для потенциала Ми

$$\Gamma = \frac{1}{2d} \frac{(n+2)(n-d+2)\theta^{m-n} - (m+2)(m-d+2)}{(n-d+2)\theta^{m-n} - (m-d+2)} \quad (11)$$

- Для потенциала Морзе

$$\Gamma = \frac{1}{2d} \frac{e^{\beta a(1-\theta)} (4\beta^2 a^2 \theta^2 - 2d_1 \beta a \theta - d_1) - (\beta^2 a^2 \theta^2 - d_1 \beta a \theta - d_1)}{e^{\beta a(1-\theta)} (2\alpha a \theta - d_1) - (\beta a \theta - d_1)} \quad (12)$$

где $\theta = (V/V_0)^{1/d}$, $d_1 = d - 1$; n, m — параметры потенциала Ми; β — параметр потенциала Морзе. Проводится сравнение с результатами, полученными в монографии Глушака, Куропатенко на основе классических моделей с учетом экспериментальных данных. В настоящей работе зависимость коэффициента Грюнайзена рассчитывается по формуле для потенциала Морзе (12). Безразмерный параметр потенциала Морзе βa выбирается таким образом, чтобы удовлетворит экспериментальному значению коэффициента Грюнайзена при $V = V_0$. На рис. 2 приведены графики зависимости $\Gamma(V/V_0)$, рассчитанные согласно формуле (12), а также приведены данные из монографии Глушака, Куропатенко для ряда металлов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Кривые А1, А2 на рис. 2 соответствуют зависимостям коэффициента Грюнайзена

от объема для алюминия и свинца, предлагаемым в данной работе; кривые B1, B2 соответствуют аналогичным зависимостям из работы Глушака, Куропатенко. Те же кривые для никеля (C1, D1) и меди (C2, D2) изображены на рис. 2. Для алюминия и свинца погрешность не превосходит 4%. Для никеля и меди

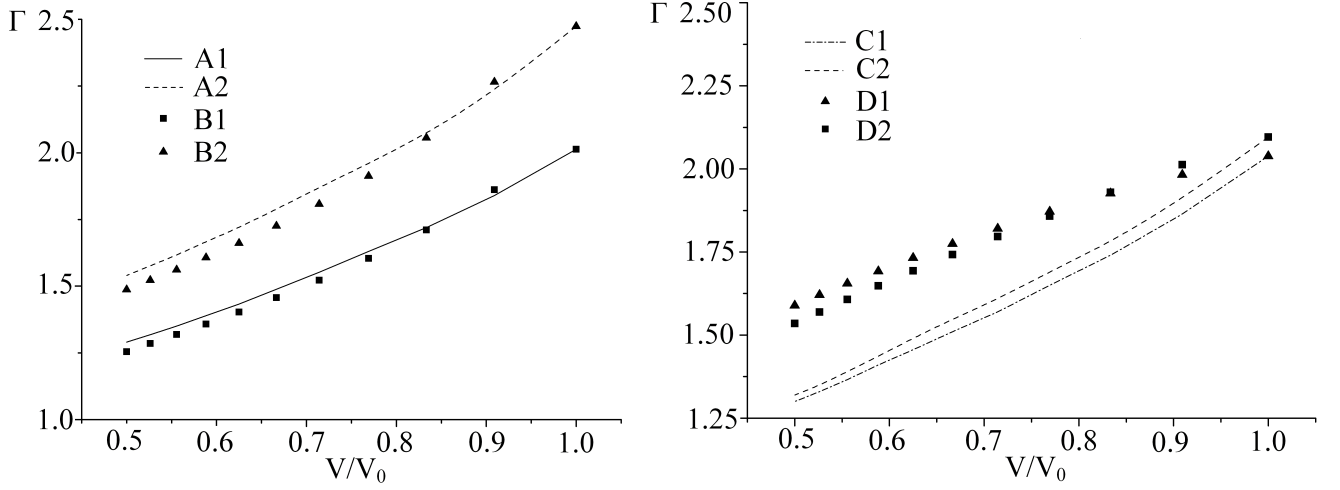


Рис. 2: Зависимость коэффициента Грюнайзена от объема для алюминия и свинца, меди и никеля

максимальная погрешность составляет 18%.

Во втором приближении в формуле (8) оставляются слагаемые до четвертого порядка включительно. Предполагается, что тензоры $\langle \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \rangle$ являются изотропными и не зависят от α . Тогда они представимы в виде $\langle \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \rangle = \frac{\lambda \kappa^4}{d(d+2)} (\underline{E}\underline{E} + \underline{e}_k \underline{E} \underline{e}_k + \underline{e}_k \underline{e}_n \underline{e}_k \underline{e}_n)$, где \underline{e}_k — орты Декартова базиса; используется суммирование по повторяющимся индексам k, n от 1 до d . В результате, путем исключения κ из выражений для давления и тепловой энергии, получается следующее уравнение состояния, нелинейное по тепловой энергии.

$$p_T = \frac{f_2 f_3 - f_1 f_4}{2\lambda f_4^2} \left(f_3 - \sqrt{f_3^2 + 4\lambda f_4 U_T} \right) + \frac{f_2}{f_4} U_T, \quad (13)$$

где функции f_i имеют вид

$$f_1 = \frac{1}{2d^2 V} \sum_{\alpha} ((d+2)\Phi'_{\alpha} A_{\alpha}^2 + 2\Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^4),$$

$$f_2 = \frac{1}{4d^2(d+2)V} \sum_{\alpha} [(d+2)(d+4)\Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^2 + 4(d+4)\Phi'''_{\alpha} A_{\alpha}^4 + 4\Phi''''_{\alpha} A_{\alpha}^6],$$

$$f_3 = -\frac{1}{2d} \sum_{\alpha} (d\Phi_{\alpha} + 2\Phi'_{\alpha} A_{\alpha}^2), \quad f_4 = -\frac{3}{8} \sum_{\alpha} \left[\Phi'_{\alpha} + \frac{4}{d} \Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^2 + \frac{4}{d(d+2)} \Phi'''_{\alpha} A_{\alpha}^4 \right].$$

Параметр λ определяется на основе молекулярно-динамического моделирования. Для кристалла с ГЦК решеткой и взаимодействиями, описываемыми потенциалом Леннарда-Джонса, $\lambda \approx 1.7$. Для сравнения уравнения (13) с уравнением состояния в форме Ми-Грюнайзена строятся зависимости $p_T(U_T)$ для потенциала Леннарда-Джонса при различных значениях объемной деформации.

Кривые A1, A2 на рис. 3 соответствуют уравнению состояния Ми-Грюнайзена при $V/V_0 = 0.9$, $V/V_0 = 1.1$; кривые B1, B2 — уточненному уравнению состояния (13) при $V/V_0 = 0.9$, $V/V_0 = 1.1$. Из рис. 3 видно, что функция $p_T(U_T)$

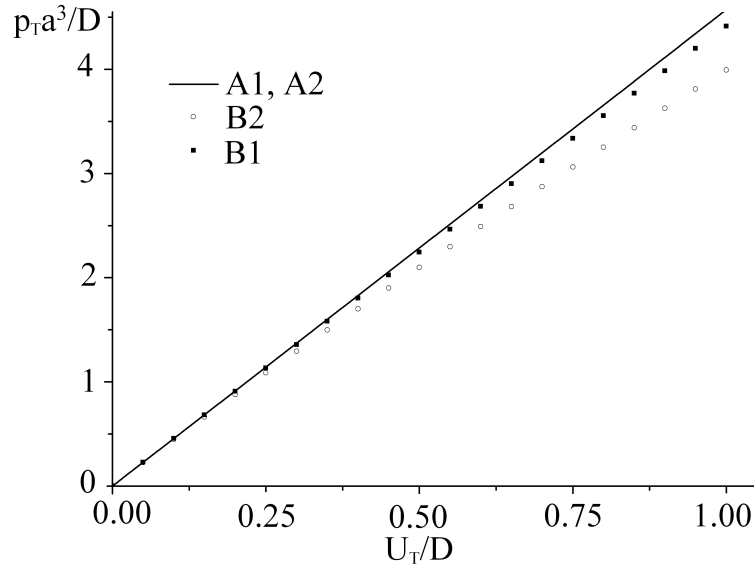


Рис. 3: Зависимость теплового давления от тепловой энергии при $V/V_0 = 0.9$, $V/V_0 = 1.1$

практически линейна, следовательно коэффициент Грюнайзена в предлагаемой модели слабо зависит от тепловой энергии. Максимальная погрешность уравнения Ми-Грюнайзена в рассмотренном диапазоне тепловых энергий составляет порядка 10%.

Глава 2 посвящена описанию термомеханических параметров графена. В главе дается обзор различных подходов к моделированию термомеханических свойств графена. В данной работе для моделирования графена используются частицы с вращательными степенями свободы при моментных взаимодействиях. Формулируются общие соотношения, которым должен удовлетворять моментный потенциал. Строится моментный потенциал для sp^2 углерода, позволяющий с высокой точностью описывать упругие и прочностные свойства графена. Получаются аналитические выражения, связывающие параметры потенциала с характеристиками углерод-углеродной связи. Проводится серия молекулярно-динамических экспериментов по определению механических характеристик графена при наличии и отсутствии теплового движения. Параметры потенциала определяются исходя из сравнения результатов молекулярно-динамического моделирования и известных экспериментальных данных. **Глава 2** состоит из четырех параграфов.

В **параграфе 2.1** проводится обзор существующих методов описания взаимодействий в графене. В частности, рассматриваются квантово-механические подходы, дискретно-континуальные модели, многочастичные потенциалы и моментные взаимодействия.

В **параграфе 2.2** приведены основные соотношения, описывающие парные моментные взаимодействия. Считается, что частицы взаимодействуют посредством сил и моментов, зависящих от их взаимного расположения и ориен-

тации. Основные рассуждения проводятся на примере системы из двух частиц, помеченных индексами 1 и 2. Вводятся следующие обозначения: \underline{F}_i , \underline{M}_i — сила и момент, действующие на частицу i со стороны второй частицы, причем момент \underline{M}_i вычислен относительно частицы i . Величины \underline{F}_i , \underline{M}_i удовлетворяют третьему закону Ньютона для сил, аналогу третьего закона Ньютона для моментов и уравнению баланса энергии. Сравниваются различные способы задания ориентации частиц и соответствующие способы задания внутренней энергии. Показывается, что наиболее простым является представление внутренней энергии U как функции векторов, жестко связанных с частицами: $U = U(\underline{r}_{12}, \{\underline{n}_1^i\}_{j \in \Lambda_1}, \{\underline{n}_2^j\}_{j \in \Lambda_2})$, где $\{\underline{n}_1^i\}_{j \in \Lambda_1}$, $\{\underline{n}_2^j\}_{j \in \Lambda_2}$ — два множества единичных векторов, жестко связанных с частицами 1 и 2 соответственно, Λ_1 , Λ_2 — множества индексов. В силу принципа материальной объективности внутренняя энергия должна зависеть от инвариантных величин: r_{12} , $\underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_i^j$, $\underline{n}_1^j \cdot \underline{n}_2^k$, где $\underline{r}_{12} \stackrel{\text{def}}{=} \underline{r}_2 - \underline{r}_1$; \underline{r}_i — радиус-вектор частицы i ; $\underline{e}_{12} = \underline{r}_{12}/r_{12}$. Выводятся формулы, связывающие силы и моменты, действующие между частицами, с внутренней энергией

$$\underline{F} = \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_{12}}, \quad \underline{M}_i = \sum_{j \in \Lambda_i} \frac{\partial U}{\partial \underline{n}_i^j} \times \underline{n}_i^j, \quad i = 1, 2. \quad (14)$$

В параграфе 2.3 на основе изложенного подхода строится потенциал для sp^2 углерода. Вводятся единичные векторы \underline{n}_i^j , $j = 1, \dots, 4$, связанные с частицей i . Векторы $\underline{n}_i^1, \underline{n}_i^2, \underline{n}_i^3$ располагаются в одной плоскости под углами $2\pi/3$ друг к другу. Вектор \underline{n}_i^4 определяется соотношением $\underline{n}_i^4 = 2\underline{n}_i^1 \times \underline{n}_i^2 / \sqrt{3}$. Энергия взаимодействия частиц 1 и 2 представляется в виде:

$$U = \phi_R(r_{12}) + \phi_A(r_{12}) (U_B + U_T), \quad U_B = \sum_{j,k=1}^3 \eta(\underline{n}_1^j \cdot \underline{n}_2^k) \left[\psi(\underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_1^j) + \psi(\underline{e}_{21} \cdot \underline{n}_2^k) \right],$$

$$U_T = U_T(\underline{n}_1^4 \cdot \underline{n}_2^4, \underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_1^4, \underline{e}_{21} \cdot \underline{n}_2^4), \quad (15)$$

Функции ϕ_R, ϕ_A описывают притяжение/отталкивание между частицами; U_B, U_T обеспечивают сопротивление связи сдвигу, изгибу и кручению. Конкретные выражения для функций, входящих в формулу (15), выбираются таким образом, чтобы в точности удовлетворить следующим параметрам межатомной связи: энергии связи D , продольной, поперечной, изгибной и крутильной жесткостям c_A, c_D, c_B, c_T , критической длине связи¹ b и коэффициенту нелинейности $k_* \stackrel{\text{def}}{=}} c_A(b - a)/f_*$, где f_* — прочность связи. Предлагается следующий

¹Критической длиной связи называется расстояние, соответствующее максимальной силе, возникающей между частицами при растяжении связи.

набор функций

$$\begin{aligned}
\phi_A(s) &= \begin{cases} B_1 + B_2(s-a)^2 \left(1 + B_3 \frac{s-a}{b-a} + B_4 \frac{(s-a)^2}{(b-a)^2} \right), & s \in [0; b]; \\ B_5 + B_6(s-b) \left(1 - B_7 \left[4 \frac{(s-b)^2}{a^2} + \frac{(s^2-b^2)^6}{a^{12}} \right] \right), & s \in [b; a_{cut}]; \end{cases} \\
\phi_R(s) &= B_2 B_4 \frac{a^{10}}{s^{12}} (s-a)^4, \quad s \in [0; a]; \\
\psi(s) &= s^2 \left(\frac{1}{2} + B_8(s-1) \right), \quad s \in [0; 1]; \quad \eta(s) = s^2 (1 + B_9(s+1)), \quad s \in [-1; 0]; \\
U_T(s_1, s_2, s_3) &= B_{10} ((s_1 + s_2 s_3)^2 (1 + s_2^2) (1 + s_3^2) - 1).
\end{aligned} \tag{16}$$

где a — равновесное расстояние; a_{cut} — радиус обрезания. Важной особенностью функций (16) является то, что входящие в них параметры B_i достаточно просто выражаются через механические характеристики межатомной связи. Показывается, что выражения для B_i имеют вид

$$\begin{aligned}
B_1 &= -D, \quad B_2 = \frac{c_A}{2}, \quad B_3 = \frac{2(3-2k_*)}{3k_*}, \quad B_4 = \frac{k_*-2}{2k_*}, \\
B_5 &= -D + \frac{c_A(b-a)^2(k_*+6)}{12k_*}, \quad B_6 = \frac{c_A(b-a)}{k_*}, \quad B_8 = \frac{c_D a^2}{2D} - 1, \tag{17} \\
B_9 &= \frac{c_D a^2}{4D} - \frac{c_B}{D} + 2, \quad B_{10} = \frac{c_T}{2D}.
\end{aligned}$$

Из формул (17) видно, что подбором параметров потенциала (16) можно в точности удовлетворить значениям величин $D, a, b, c_A, c_D, c_T, c_B, k_*$, характеризующих межатомные связи в графене. В свою очередь свойства межатомных связей определяют механические свойства графена на макроуровне.

В параграфе 2.4 значения микропараметров $b, c_A, c_D, c_T, c_B, k_*$ подбираются из условия наиболее точного описания экспериментальных значений упругих и прочностных характеристик графена (С. Lee, et. al., 2008; O.L. Blakslee, et. al., 1970). Для определения продольной c_A и поперечной c_D жесткостей связи проводится серия молекулярно-динамических экспериментов по одноосному деформированию графена при температуре 300K. При моделировании численно решается следующая система уравнений движения частиц: $m\dot{v}_i = \sum_{j \neq i} \underline{F}_{ij}$, $J\dot{\omega}_i = \sum_{j \neq i} \underline{M}_{ij}$, где m, J — масса и момент инерции частицы (для простоты предполагается, что частицы имеют шаровой тензор инерции). Силы и моменты $\underline{F}_{ij}, \underline{M}_{ij}$, действующие на частицу i со стороны частицы j , рассчитываются на основе потенциала (15) по формулам (14). В ходе моделирования вычисляются модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν графена. Значения c_A и c_D выбираются из условия наилучшего соответствия результатов моделирования и экспериментальных значений упругих модулей. Параметры c_B, c_T выбираются исходя из соответствия изгибной жесткости графенового листа, определяемой потенциалом (15), и результатов расчета на основе потенциала Бреннера 1-го поколения, проводимых в литературе. Для определения прочностных характеристик связи b, k_* проводится молекулярно-динамическое моделирование

одноосного растяжения графенового листа в направлениях “зигзаг” и “кресло”. В ходе моделирования определяются предел прочности σ_{cr} и критическая деформация ε_{cr} . Параметры b, k_* выбираются, исходя из условия наилучшего соответствия результатов расчетов и экспериментальных данных. В результате получаются следующие значения микропараметров

$$\begin{aligned} D &= 0.7899 \text{ нН} \cdot \text{нм}, & a &= 0.1430 \text{ нм}, & b &= 0.1859 \text{ нм}, & k_* &= 3.1, \\ c_A &= 800.0 \text{ Н/м}, & c_D &= 396.0 \text{ Н/м}, & c_B &= c_T = 0.3902 \text{ нН} \cdot \text{нм}. \end{aligned} \quad (18)$$

где значения для D, a взяты из литературы. Соответствующие значения параметров потенциала (15) и других характеристик модели имеют вид:

$$\begin{aligned} B_1 &= -0.7899 \text{ нН} \cdot \text{нм}, & B_2 &= 400.0 \text{ Н/м}, & B_3 &= -0.6882, & B_4 &= 0.1774, \\ B_5 &= -0.4297 \text{ нН} \cdot \text{нм}, & B_6 &= 11.07 \text{ нН}, & B_7 &= 0.1421, & B_8 &= 4.126, \\ B_9 &= 4.069, & B_{10} &= 0.2470, & a_{cut} &= 0.2325 \text{ нм}, & J &= 0.01 \text{ ма}^2, & m &= 19.92 \text{ зг}. \end{aligned} \quad (19)$$

Параметры B_7, a_{cut} , характеризующие дальное действие потенциала, находятся из решения системы уравнений $\phi_A(a_{cut}) = 0, \phi'_A(a_{cut}) = 0$.

Значения механических характеристик графена, полученные в ходе моделирования, а также результаты расчета (Н. Zhao, N.R. Alurua, 2010) на основе потенциала AIREBO (S.J. Stuart et al., 2000) и экспериментальные данные приведены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что полученные в настоящей работе

величина	потенциал (15)	потенциал AIREBO	эксперимент, источник
$E, \text{ Н/м}$	346.5	338	350, Blakslee, et.al.(1970)
ν	0.171	0.21	0.17, Blakslee, et.al.(1970)
$\sigma_{cr}(\text{зигзаг}), \text{ Н/м}$	45.8	43	42*, Lee, et.al.(2008)
$\sigma_{cr}(\text{кресло}), \text{ Н/м}$	42.6	34	42*, Lee, et.al.(2008)
$\varepsilon_{cr}(\text{зигзаг})$	0.196	0.20	0.25, Lee, et.al.(2008)
$\varepsilon_{cr}(\text{кресло})$	0.186	0.13	0.25, Lee, et.al.(2008)
$K_B, \text{ нН} \cdot \text{нм}$	0.225	0.225**	-
погрешность	$\leq 1\%$	$\leq 5\%$	$\leq 20\%$

Таблица 1: Механические характеристики графена: экспериментальные данные и результаты молекулярно-динамического моделирования. * Прочностные свойства графена считались изотропными. ** Расчет на основе потенциала Бреннера 1-го поколения (Q. Lu, et. al., 2009).

значения механических характеристик графена хорошо согласуются экспериментальными данными и результатами расчета на основе потенциала AIREBO. Значения упругих модулей не более чем на 1% отличаются от экспериментальных данных. Прочностные характеристики совпадают с экспериментальными значениями, с точностью, равной погрешности эксперимента. Отметим также, что в отличие от потенциала AIREBO, потенциал (15) позволяет в точности

удовлетворить экспериментальному значению коэффициента Пуассона. Таким образом, предложенный потенциал (15) позволяет описать все упругие и прочностные характеристики графена в пределах погрешности известных экспериментальных данных.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

1. Разработан подход к определению эквивалентных термомеханических параметров идеальных кристаллов с произвольными многочастичными взаимодействиями. Получены выражения, связывающие тензор напряжений Коши, тензор напряжений Пиола, вектор теплового потока с параметрами кристалла на микроуровне. Проведено сравнение полученного выражения для тензора напряжений Коши с тензором Харди и вириальным тензором напряжений.
2. Разработан подход к получению уравнений состояния идеальных кристаллов, основанный на использовании выражений для эквивалентных термомеханических параметров. Выведено уравнение состояния в форме Ми-Грюнайзена. Определена зависимость функции Грюнайзена от объема для кристаллов с произвольными парными потенциалами взаимодействия. Рассчитаны функции Грюнайзена для кристаллов, описываемых потенциалами Леннарда-Джонса, Ми, Морзе. Получено уточненное уравнение состояния, нелинейное по тепловой энергии. Показано, что в рассмотренном диапазоне тепловых энергий, погрешность уравнения Ми-Грюнайзена составляет не более 10%. Проведено сравнение полученных результатов с расчетами методом молекулярной динамики и известными экспериментальными данными.
3. Проведено обобщение предложенного подхода к определению эквивалентных термомеханических параметров идеальных кристаллов на случай моментных взаимодействий. Получены выражения, связывающие тензор напряжений, тензор моментных напряжений и вектор теплового потока с параметрами кристалла на микроуровне.
4. Разработан моментный потенциал, позволяющий проводить трехмерное моделирование процессов деформирования и разрушения графена методом молекулярной динамики. Функции, входящие в потенциал, подобраны таким образом, чтобы в точности удовлетворить упругим и прочностным характеристикам межатомной связи в графене. Получены аналитические выражения, связывающие параметры потенциала с характеристиками углерод-углеродной связи.
5. Проведено молекулярно-динамическое моделирование деформирования и разрушения графена при отсутствии теплового движения и при температуре 300K. Проведена калибровка параметров моментного потенциала из условия наилучшего соответствия результатов расчета и известных экспериментальных значений упругих и прочностных характеристик графена.

Показано, что предложенный потенциал позволяет описать все упругие и прочностные характеристики графена в пределах погрешности известных экспериментальных данных.

Публикации по теме исследования

а) Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК и монографиях:

1. Кузькин В.А., Кривцов А.М. Простейшая модель для аналитического вывода уравнения состояния идеальных кристаллов // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 1, 2007, Вып. 3, С. 24-31.
2. Кузькин В.А., Кривцов А.М. Моделирование деформирования и разрушения фибриллярных структур // Вычисл. мех. сплош. сред. 2008. Т. 1, № 3. С. 76-84.
3. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов: учебное пособие // Под ред. Кривцова А.М., СПб. Изд-во СПбГПУ, 2009. - 144 с.
4. Кузькин В.А., Михалюк Д.С. Применение численного моделирования для идентификации параметров модели Джонсона-Кука при высокоскоростном деформировании алюминия // Вычисл. мех. сплош. сред. Т.3, №1, 2010. С. 32-43.
5. Kuzkin V.A. Interatomic force in systems with multibody interactions // Phys. Rev. E 82, 016704 (2010).
6. Кривцов А.М., Кузькин В.А. Получение уравнений состояния идеальных кристаллов простой структуры // Известия РАН. Механика твердого тела, No. 3, 2011, с. 67-82.
7. Kovalev O.O., Kuzkin V.A. Analytical expressions for bulk moduli and frequencies of volumetrical vibrations of fullerenes C₂₀ and C₆₀ // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2011, 2 (2), pp. 65-70.
8. Кузькин В.А., Кривцов А.М. Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы // ДАН, 2011, том 440, № 4 [направлено в печать]

б) Другие публикации:

1. Кузькин В.А., Кривцов А.М.. Получение уравнений состояния идеальных кристаллов // XXXV Неделя науки СПбГПУ, 20-25 ноября 2006. Материалы межвузовской научной конференции. 2006. С. 108-110.
2. Kuzkin V.A. Equation of state for the particle in the potential well // Proc. of XXXIV Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics". St. Petersburg. 2006. pp. 323-329.
3. Kuzkin V.A., Tikhonova M.S. Equation of state for Gaussian chain // Proc. of XXXVI Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics". St. Petersburg. 2008. pp. 401-409.

4. Kuzkin V.A. Comparison of approaches based on statistical physics and particle dynamics for equations of state derivation // Proc. of XXXVI Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics". St. Petersburg. 2008. P. 409-419.
5. Kuzkin V.A., Krivtsov A.M. Microscopic Derivation of the Equation of State for Perfect Crystals // Proceedings of the Sixth International Conference on Engineering Computational Technology, M. Papadrakakis, and B.H.V. Topping (Editors), Civil-Comp Press, Stirlingshire, Scotland, paper 145, 2008.
6. Кузькин В.А., Тихонова М.С., Кривцов А.М. К выводу уравнений состояния одномерной цепочки // XXXVII Неделя науки СПбГПУ, 2008. Материалы межвузовской научной конференции, 2008.
7. Kuzkin V.A. Equivalent thermo-mechanical parameters for perfect crystals with arbitrary multibody potential // Proc. of XXXVII Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics". St. Petersburg. 2009.
8. Kuzkin V.A., Krivtsov A.M. Thermo-mechanical effects in perfect crystals with arbitrary multibody potential // Proc. of Joint U.S. Russia conference on Advances in Material Science, Prague, 2009, II, pp. 30-34.
9. Тан Ч.З., Кузькин В.А. Исследование зависимости коэффициента Грюнайзена от вида деформирования // XXXVIII Неделя науки СПбГПУ, 2009. Материалы межвузовской научной конференции, 2009, с. 108-110.
10. Kuzkin V.A. Comment on the calculation of forces for multibody interatomic potentials // arXiv:1003.5267v1 [cond-mat.mtrl-sci]
11. Kuzkin V.A., Krivtsov A.M. Thermo-mechanical effects in perfect crystals // Proc. of IUTAM Symposium on The Vibration Analysis of Structures with Uncertainties, 2009, pp. 403-416.
12. Kuzkin V.A., Krivtsov A.M. Equivalent thermo-mechanical parameters for perfect crystals // arXiv:1004.3008 [cond-mat.mtrl-sci]
13. Ковалев О.О., Кузькин В.А. вычисление модулей объемного сжатия фуллеренов C₂₀ и C₆₀ // XXXIX Неделя науки СПбГПУ, 2010. Материалы межвузовской научной конференции, 2010. С. 107-109.
14. Wolff M.F.H., Salikov V., Antonyuk S., Heinrich S., Kuzkin V.A., Schneider G.A. Discrete Element Modelling of ceramic/polymer composites // Proc. of Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics". St. Petersburg. 2011, pp. 522-531