

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОВЕДЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СОВРЕМЕННЫЕ
ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2014

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОВЕДЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СОВРЕМЕННЫЕ
ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по университетскому
политехническому образованию в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки
магистров “Прикладная механика”



Санкт-Петербург
2014

УДК 531.3(075.8)

С 56

Р е ц е н з е н т ы :

Доктор физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН *Е.А. Иванова*

Доктор физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН *А.В. Порубов*

Авторы:

И. Е. Беринский, А. М. Кривцов, А. М. Кударова, В. А. Кузькин, О. С. Лобода,

С. С. Хакало

Современные проблемы механики. Механические свойства ковалентных кристаллов : учеб. пособие /И. Е. Беринский [и др.]; под общ. ред. А. М. Кривцова, О. С. Лободы. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2014. — 160 с.

Учебное пособие соответствует содержанию федеральной дисциплины базового цикла М2 “Современные проблемы механики” государственных образовательных стандартов по направлениям подготовки магистров 01.04.03 “Механика и математическое моделирование”.

Учебное пособие содержит изложение основ многочастичного и моментного описания механических свойств ковалентных кристаллов, значительную часть которых составляют соединения на основе углерода. Пособие состоит из трех частей. Первая часть посвящена описанию графена, вторая — моментным моделям графена и графита, третья — моментным моделям алмаза, лонсдейлита и сфалеритов. Пособие содержит изложение хорошо известных подходов и методов, а также оригинальные результаты, полученные авторским коллективом в процессе исследований в данной области. Пособие сочетает в себе простоту изложения и возможность познакомиться с современным состоянием науки.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки магистров “Прикладная механика”, “Механика и математическое моделирование”, “Прикладные математика и физика”. Может быть использовано в системах непрерывного профессионального образования.

Табл. 10. Ил. 20. Библиогр.: 98 назв.

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

ISBN 978-5-7422-4460-8

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2014

Оглавление

Введение	6
I Графен 2D: многочастичное описание	11
1 Двухпараметрические модели	13
1.1 Методы механики для исследования гексагональных инженерных конструкций и кристаллических решеток	14
1.2 Линеаризованные молекулярно-механические модели графена	17
1.3 Выводы	25
2 Четырехпараметрическая модель	26
2.1 Общие сведения	26
2.2 Общий вид тензора жесткости двухатомной решетки	27
2.3 Вычисление упругих констант графена	33
2.4 Линеаризация потенциала Терзоффа на основе разложения в ряд по малым деформациям	34
2.5 Линеаризация семейства потенциалов Бреннера на основе разложения в ряд по малым деформациям	39
2.6 Расчет упругих характеристик графена на основе параметров потенциалов взаимодействия	42
2.7 Выводы	44

II Графен и графит: моментное описание	47
3 Стержневая модель решетки графена	49
3.1 Общие сведения	49
3.2 Описание межатомных взаимодействий на основе моментной теории	50
3.3 Основные уравнения линейной теории прямолинейных стержней	54
3.4 Связь между дискретным и континуальным подходами	59
3.5 Определение параметров стержневой модели решетки графена	63
3.6 Модели на основе трехмерной теории упругости	65
3.7 Выводы	68
4 Изгиб графена	69
4.1 Общие сведения	69
4.2 Дискретная механическая модель решетки графена	70
4.3 Потенциальная энергия системы частиц	72
4.4 Эквивалентная пластина	73
4.5 Упругие модули эквивалентной пластины	74
4.6 Выводы	77
5 Сильное деформирование и разрушение графена	78
5.1 Парное потенциальное взаимодействие частиц с вращательными степенями свободы	78
5.2 Объективный моментный потенциал общего вида	82
5.3 Моментный потенциал для sp^2 -углерода	84
5.4 Связь параметров потенциала и характеристик межатомной связи	89
5.5 Описание упругих и прочностных характеристик графена	91
5.6 Выводы	101
6 Упругие свойства графита	103
6.1 Описание модели решетки α -графита при моментном взаимодействии	103
6.2 Вычисление микропараметров с использованием экспериментальных данных	108

6.3 Выводы	110
III Алмаз, лонсдейлит и сфалериты: моментное описание	111
7 Кристаллы со структурой алмаза и сфалерита	113
7.1 Основные сведения	113
7.2 Тензор жесткости двухатомной решетки	114
7.3 Решетка алмаза	119
7.4 Определение параметров межатомных связей	122
7.5 Выводы	126
8 Лонсдейлит	127
8.1 Общие сведения	127
8.2 Описание модели решетки лонсдейлита	128
8.3 Сравнение упругих характеристик лонсдейлита и алмаза	133
8.4 Выводы	138
Заключение	141
Библиографический список	143
Приложение. Некоторые соотношения для определения деформаций межатомных связей и компонент тензора жесткости	154

Введение

Данное пособие является логическим продолжением темы пособий [4] и [29], в которых рассматриваются модели для описания упругих и тепловых свойств кристаллических твердых тел на основе их атомистического представления. В данном случае в центре внимания оказался большой класс ковалентных кристаллов, значительную часть которого составляют соединения на основе углерода.

Углерод — чрезвычайно важный химический элемент. Соединения углерода составляют основу жизни, а их свойства во многом определяют спектр условий, в которых подобные формы жизни могут существовать. Углерод образует множество аллотропных модификаций с сильно различающимися физическими свойствами. Основными и хорошо изученными модификациями являются графит и алмаз. С развитием технологий были открыты такие формы углерода, как фуллерены, углеродные нанотрубки и графен, уникальные механические свойства которых открывают широкие перспективы их практического использования в различных областях науки и техники. Особую актуальность в этой связи приобретает разработка моделей, позволяющих адекватно и с единых позиций описывать механические свойства углерода, его модификаций и соединений.

Разнообразие форм углерода обусловлено его способностью образовывать химические связи разного типа. Электронные орбитали атома углерода могут иметь различную геометрию в зависимости от гибридизации электронных орбиталей. Во всех случаях связь является направленной (ковалентной), поэтому простейшая модель, где атомы представляются материальными точками, связанными парным силовым взаимодействием, некорректно описывает механические свойства углерода.

В пособии для описания ковалентных связей между атомами используются две основные модели: парное моментное и многочастичное взаимодействия. Моментная модель дополнительно учитывает помимо парного силового еще и парное моментное взаимодействие между частицами — потенциалы зависят от относительных положений и поворотов двух взаимодействующих частиц. Это приводит к тому, что силы взаимодействия между атомами перестают быть центральными: наряду с усилием вдоль связи появляется поперечное усилие, что позволяет учесть направленность связей в ковалентных структурах. Моментной модели межатомного взаимодействия при использовании ряда упрощающих предположений можно поставить в соответствие безмоментную модель упругого тела на макроуровне.

Модель многочастичного взаимодействия учитывает коллективное (непарное) взаимодействие атомов. В простейших случаях эти два способа описания межатомного взаимодействия дают сходные результаты. Однако с усложнением модели кристаллической решетки (например, при учете следующих координационных сфер) сложность моментного описания возрастает линейно, а сложность многочастичного описания — по степенному закону.

Пособие состоит из трех частей. Первая часть посвящена описанию 2D-графена, вторая — моментным моделям графена и графита, третья — моментным моделям алмаза, лонсдейлита и сфалеритов.

Графен (монослой графита) состоит из атомов углерода, находящихся в трехвалентном состоянии, и может рассматриваться как двумерный кристалл и как наноструктура. В первой части приводится обзор методов описания механических свойств графена, рассматриваются различные двумерные модели его кристаллической решетки на основе многочастичного описания ковалентного взаимодействия между частицами. Предлагается подход, позволивший в рамках линейного упругого деформирования однозначно связать упругие характеристики графена с параметрами ряда распространенных потенциалов взаимодействия.

Во второй части представлены модели графена и графита на основе моментного взаимодействия. Предлагается подход, позволяющий

связать дискретное описание решетки графена с континуальной теорией стержней, определяется связь между параметрами стержневой модели и значениями продольной и поперечной жесткостей межатомной связи. Дополнительный учет изгибных деформаций и кручения позволяет рассмотреть графен как трехмерную наноструктуру, описать изгиб и определить изгибную жесткость графенового листа. На примере sp^2 -углерода рассматривается общий подход к построению парных моментных потенциалов для описания механических свойств кристаллических твердых тел, состоящих из частиц с вращательными степенями свободы. Выводятся формулы, связывающие силы и моменты межчастичного взаимодействия с потенциальной энергией. Определяется связь параметров потенциала с характеристиками межатомной связи. Параметры потенциала калибруются с использованием известных экспериментальных данных для графена. Описывается серия компьютерных молекулярно-динамических экспериментов по моделированию деформирования и разрушения графена. Также с учетом моментного взаимодействия между частицами рассматривается модель решетки α -графита.

В третьей части рассматривается трехмерная механическая модель двухатомной кристаллической решетки при учете силового и моментного взаимодействия. В рамках предложенной модели рассмотрены кристаллы с решетками алмаза, лонсдейлита и сфалерита. В структуре алмаза и лонсдейлита углерод четырехвалентен. Кристаллы сфалерита имеют структуру алмаза, однако решетка содержит атомы двух типов. Показано, что модель обладает значительной универсальностью, позволяя достаточно точно описывать упругие свойства большого класса ковалентных кристаллов.

Для всех рассмотренных моделей получены соотношения, связывающие макроскопические модули упругости с микропараметрами продольной и поперечной жесткости межатомных связей.

Данное пособие — результат работы коллектива авторов, сотрудников кафедры “Теоретическая механика” Санкт-Петербургского политехнического университета и лаборатории “Дискретные модели механики” Института проблем машиноведения Российской академии наук.

Личное участие авторов: И. Е. Беринский — главы 1–3, А. М. Кривцов — Введение, главы 1–8, Заключение, А. М. Кударова — глава 4, В. А. Кузькин — глава 5, О. С. Лобода — Введение, глава 7, Заключение, С. С. Хакало — главы 6–8.

Основополагающими по динамике кристаллической решетки считаются работы М. Борна и др. [7]. В них, в частности, получены линейные соотношения упругости для идеального кристалла на основе развитого Борном метода длинных волн. Впоследствии механика кристаллических решеток исследовалась многими авторами [24, 25, 28, 33, 36].

В пособии используется язык прямого тензорного исчисления [10, 15, 16, 26, 35, 42]. В сжатой форме, но достаточно полно основы прямого тензорного исчисления изложены в книгах А. И. Лурье [37, 38] и П. А. Жилина [16, 17].

Описание механики деформируемого твердого тела основывается на работах П. А. Жилина, А. И. Лурье, В. А. Пальмова [19, 38, 40, 41]; описание деформирования твердых тел с микроструктурой — на монографии [28] и учебном пособии [29].

Использованию моментного взаимодействия для описания кристаллических структур посвящены работы [21, 30]. Отметим также работы [6, 11], в которых обсуждаются вопросы описания механических свойств углеродных структур.

За неизменную научную поддержку и ценные советы авторы благодарны Е. А. Ивановой, Д. А. Индейцеву, Н. Ф. Морозову и В. А. Пальмову. Ряд исследований, отраженных в пособии, проводился при поддержке РФФИ (гранты 11-01-00809а, 12-01-31459, 13-01-90718) и программы фундаментальных исследований № 25 Президиума РАН.

Часть I

Графен 2D: многочастичное описание

Глава 1

Двухпараметрические модели

Модели для графеноподобных структур возникли задолго до того, как этот материал удалось получить в стабильном состоянии. Это обусловлено тем, что интерес к механическим свойствам структур типа “пчелиные соты” связан с двумя главными направлениями. Во-первых, плоские периодические конструкции такого типа активно используются в инженерном деле, особенно — в самолетостроении. Во-вторых, подобные конструкции нередко встречаются в природе, и в частности — именно такова внутренняя структура графита и его производных: графенов, углеродных нанотрубок (УНТ), фуллеренов и т. д. В связи с этим описание механических свойств таких конструкций представляется важным и для фундаментальной, и для прикладной науки, а применяемые подходы можно условно разделить на “макроскопические” (изначально применяемые для инженерных конструкций) и “микроскопические” (изначально применяемые для кристаллических решеток). Условность определений заключается в том, что, как показано далее, эти две группы подходов активно используются на всех масштабных уровнях, а не только на тех, к которым применялись изначально. В данной главе приведен краткий обзор одного из существующих подходов к моделированию упругих свойств графена в базисной плоскости, а именно — моделирование решетки графена с использованием двухпараметрических многочастичных моделей. Следующие главы посвящены другим подходам: многочастичному четырехпараметрическому, а также линейному и нелинейному моментному взаимодействию.

1.1. Методы механики для исследования гексагональных инженерных конструкций и кристаллических решеток

Структуры в виде пчелиных сот используются для инженерных приложений, например, чтобы сделать авиационные материалы и конструкции более легкими и в то же время жесткими и прочными. Анализ плоских свойств гексагональных структур представлен в [43]. В частности, там исследуются эффективные упругие модули и коэффициенты Пуассона в плоскости конструкции под действием нагружения в двух ортогональных направлениях, а также некоторые пластические свойства таких конструкций. Соединения между “узлами сот” моделировались гибкими стержнями, для которых изгиб описывается моделью балки Бернулли–Эйлера. Позднее такие структуры исследовались в [58] и [59], где рассматривались линейные и нелинейные упругие и пластические свойства “пчелиных сот” и проводилось сравнение с экспериментом. В [75] использованные ранее модели существенно развиты: если ранее соединения работали только на упругий изгиб, то теперь к ним добавились сжатие–растяжение и шарнирное опирание. Все модели показали изотропию гексагональных структур при линейной упругости. К тому же выводу можно прийти, используя рассматриваемую далее молекулярно-механическую модель [60], в которой соединения моделируются упругими пружинами. Это неудивительно: изотропия гексагональной структуры есть следствие ее симметрии [47], а потому любая модель (пружинная, стержневая или более сложная) должна приводить к такому результату. В [70, 87] было предложено объединить “молекулярную механику” (ММ) и механику структур с целью моделирования однослойных углеродных нанотрубок (УНТ). Сначала использовался ММ-подход. Для упрощения использовались квадратичные упругие потенциалы, описывающие изменение энергии связи в зависимости от изменения положений ближайших атомов углерода и углов направлений ковалентных связей:

$$\begin{aligned} U_r &= \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2 = \frac{1}{2}k_r(\Delta r)^2, & U_\tau &= \frac{1}{2}k_\tau(\Delta\varphi)^2, \\ U_\theta &= \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2 = \frac{1}{2}k_\theta(\Delta\theta)^2, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где k_r , k_θ и k_τ — константы сопротивления связи растяжению, изгибу и кручению, соответственно; Δr , $\Delta\theta$ и $\Delta\varphi$ — изменение длины связи, угла между смежными связями и “кручение” связи, соответственно; U_r , U_θ , U_τ — соответствующие гармонические (квадратичные) потенциалы.

В углеродных нанотрубках, как и в графене, атомы соединены ковалентными связями, формирующими стенки трубы или плоские графеновые слои из гексагональных структур. Было предложено считать такие связи упругими стержнями. В соответствии с классической теорией [86] энергия деформации однородного стержня L под действием силы N , направленной вдоль оси стержня, выражается как

$$U_A = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{N^2}{EA} dx = \frac{1}{2} \frac{N^2 L}{EA} = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2, \quad (1.2)$$

где ΔL — осевая растягивающая деформация; A — площадь сечения; E — модуль Юнга.

Энергия деформации однородного стержня под действием чистого изгибающего момента M :

$$U_M = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{M^2}{EI} dx = 2 \frac{EI}{L} \alpha^2 = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2\alpha)^2, \quad (1.3)$$

где α — суммарный угол поворота концов стержня; I — момент инерции сечения.

Энергия деформации чистого кручения под действием крутящего момента T :

$$U_T = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{T^2}{GJ} dx = \frac{1}{2} \frac{T^2 L}{GJ} = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\Delta\beta)^2, \quad (1.4)$$

где $\Delta\beta$ — относительное кручение концов стержня; J — полярный момент инерции; G — модуль сдвига.

Из сравнения уравнений (1.1)–(1.4) было предложено прямое соответствие между “макропараметрами” EA , EI и GJ и “микропараметрами” k_r , k_θ и k_τ :

$$\frac{EA}{L} = k_r, \quad \frac{EI}{L} = k_\theta, \quad \frac{GJ}{L} = k_\tau. \quad (1.5)$$

При этом константам жесткости связей стали соответствовать коэффициенты, определяемые свойствами материала стержня, а изменению угла межатомной связи — суммарный угол поворота концов стержня под действием изгибающих моментов на концах. Подразумевается, что стержень имеет постоянное круглое сечение с радиусом R .

Известно, что в равновесном положении длина углеродной связи в графенах и УНТ составляет $L = 0,142$ нм. Силовые константы определены для потенциалов взаимодействия на основе экспериментальных данных [55]:

$$\frac{k_r}{2} = 469 \text{ \AA}^{-2} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad \frac{k_\theta}{2} = 63 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{рад}^2} \quad \text{и} \quad \frac{k_\tau}{2} = 20 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{рад}^2}.$$

Подобные модели и производные от них часто используются для описания упругих свойств графенов и углеродных нанотрубок (см., например, [88, 89]). Однако они имеют существенные недостатки. Прежде всего ковалентная связь моделируется упругим стержнем, у которого в процессе изгиба появляются сжатые и растянутые волокна. С другой стороны, известно, что ковалентная sp^2 -связь между двумя атомами углерода представляет собой перекрытие их электронных облаков, направленных так, чтобы обеспечить максимальную электронную плотность вдоль линии, соединяющей эти атомы. Таким образом, модель стержня предполагает, что при изгибе связи должна происходить “деформация” электронных облаков. Но трудно предположить, что это на самом деле происходит.

Другая проблема связана с радиусом стержня. Оценим его размер для стержня круглого сечения со следующими моментами инерции, площадью сечения и модулем сдвига, используя модель Бернулли – Эйлера [86]:

$$I = \frac{\pi R^4}{4}, \quad J = \frac{\pi R^4}{2}, \quad A = \pi R^2, \quad G = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (1.6)$$

Если рассматриваются свойства материала в плоскости, то модуль сдвига (и связанный с ним коэффициент Пуассона) не входит в список необходимых параметров. Свойства модели в этом случае определяются только двумя параметрами стержня — модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν .

Используя приведенные формулы, получим

$$\frac{k_r}{k_\theta} = \frac{A}{I} = \frac{4}{R^2}. \quad (1.7)$$

Подставляя приведенные выше значения силовых констант, получим

$$R^2 = 4 \frac{63}{469} \text{ \AA}^2, \quad (1.8)$$

$$R = 0,73 \text{ \AA}, \quad D = 2R = 1,46 \text{ \AA}. \quad (1.9)$$

Следовательно, характерное соотношение для стержня $L/D \sim 1$, что означает, что модель Бернулли–Эйлера может давать слишком грубую оценку. В большей степени это должно проявляться в задачах, связанных с изгибом и поперечным сдвигом стержней, в меньшей — в задачах, связанных со сжатием–растяжением. Если использовать модель балки Тимошенко, то появляется дополнительный параметр (“коэффициент Пуассона” углеродной связи), однако и его использование не позволяет получить малый диаметр стержня. Тем не менее ввиду простоты данной двухпараметрической (плоской) модели, ее ясного физического смысла, а также возможности использования в программных пакетах, основанных на методе конечных элементов, она имеет широкое распространение. В частности, стержневые модели для описания упругих свойств графена можно использовать на базе не только многочастичного описания, но и моментного. Такой подход рассматривается в главе 3 данного пособия.

1.2. Линеаризованные молекулярно-механические модели графена

Вопрос о числе параметров, необходимых для моделирования механических свойств графеновой решетки, нетривиален. В [29] показано, что

графеновый слой нельзя моделировать с использованием одной упругой константы. Действительно, если моделировать связи исключительно с использованием центральных (т. е. соединяющих центры атомов) пружин, структура превращается в механизм, который под действием односторонней нагрузки может “схлопнуться”, т. е. допускает большие деформации без удлинения связей. Если при этом зафиксировать углы между связями, чтобы избежать “схлопывания”, то растяжение в одном направлении приведет к аналогичному расширению в других, т. е. получившийся коэффициент Пуассона будет равен -1 , что, очевидно, не удовлетворяет эксперименту. Если использовать другую однопараметрическую модель, при которой связи считаются нерастяжимыми, а изменению углов между связями противодействует угловая пружина постоянной жесткости, то коэффициент Пуассона примет значение $\nu = 1$, что теоретически возможно для подобной двумерной конструкции, однако опять же не удовлетворяет экспериментальным данным для графена. При этом, очевидно, модуль объемного сжатия устремится в бесконечность. Таким образом, число необходимых параметров для описания упругих свойств решетки графена должно быть не менее двух. Далее рассматриваются двухпараметрические и четырехпараметрические (см. главу 3) модели, которые учитывают и центральное и нецентральное взаимодействие между атомами.

Трудно отследить, кто первым предложил использовать двухпараметрические модели для углеродных структур. В частности, подобная модель была предложена Китингом [67] для описания алмаза, кремния и германия. Сравнительно недавно эта модель была использована в [56] для оценки упругих констант графена. Но, по-видимому, первая двухпараметрическая модель для описания графенового слоя (точнее, для описания свойств графита в базисной плоскости) была предложена в 1984 году Гиллисом [60]. Взаимодействие атомов углерода в плоскости описывалось двумя независимыми силовыми константами, отвечающими за удлинение связи и изменение валентного угла. Таким образом, упругая связь моделируется с помощью линейной и угловой пружин, имеющих жесткости c и k , соответственно. Гексагональное кольцо на рис. 1.1

представляет часть графеновой решетки (где a — недеформированное состояние; b — деформированное состояние). В равновесном положении сторона шестиугольника составляет $a = 1,42 \text{ \AA}$, а угол между двумя сторонами $\alpha = 120^\circ$.

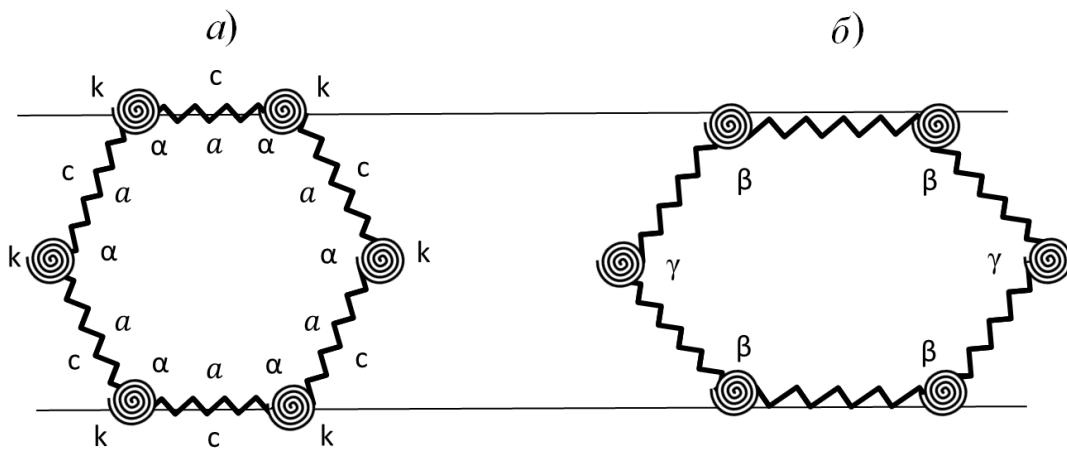


Рис. 1.1. Двухпараметрическая модель кристаллической решетки графита

Для объяснения модели Гиллиса рассмотрим две вспомогательные задачи. Первая задача — удлинение линейной пружины, зафиксированной на одном конце, под действием внешней силы F , приложенной к другому ее концу, в направлении y (рис. 1.2). Проекция силы F на ось пружины есть $F_c = F \cos \alpha$. С другой стороны, $F_c = c\delta l$, где c — жесткость пружины и δl — ее удлинение. Используя это, можно получить проекции перемещения на оси x и y :

$$\delta x = \delta l \sin \alpha = \frac{F}{c} \sin \alpha \cos \alpha, \quad \delta y = \delta l \cos \alpha = \frac{F}{c} \cos^2 \alpha. \quad (1.10)$$

Далее рассмотрим другую задачу. Допустим, что T это момент, приложенный к угловой пружине жесткости k , как показано на рис. 1.3. Так как $T = k\delta\alpha$, где $\delta\alpha$ — кручение угловой пружины, то единицей измерения k является Н·м. Соединим угловую пружину с нерастяжимым стержнем длины a . Тогда момент, создаваемый силой F , направленной вдоль оси y , составит (см. рис. 1.3):

$$T = F_\gamma a = aF \cos \beta. \quad (1.11)$$

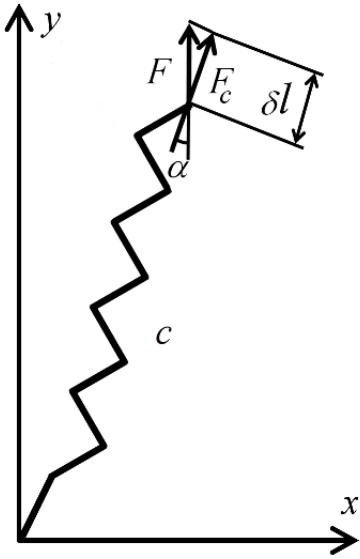


Рис. 1.2. Линейная пружина под действием силы

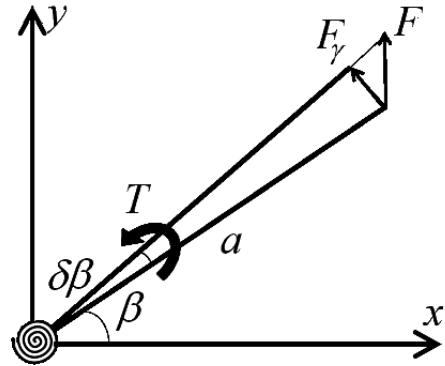


Рис. 1.3. Угловая пружина под действием силы

Следовательно, смещение края стержня может быть записано как

$$\delta x = a\delta\beta \sin \beta, \quad \delta y = a\delta\beta \cos \beta. \quad (1.12)$$

Рассмотрим гексагон (шестиугольное кольцо), которое моделирует часть решетки, составленной из указанных выше элементов. Все линейные и угловые пружины имеют жесткости c и k , соответственно (см. рис. 1.1) и моделируют межатомные связи. Начальная длина стороны гексагона соответствует длине связи в равновесном положении $a = 1,42 \text{ \AA}$, угол между связями $\alpha = 120^\circ$. Если кольцо вытягивается в одну сторону (см. рис. 1.1), полное изменение углов составит $4\delta\alpha - 2(2\delta\alpha) = 0$. Можно показать, что в такой конфигурации

$$\delta\alpha = \frac{T}{6k}. \quad (1.13)$$

Чтобы найти упругие модули в направлении оси y , рассмотрим характерный повторяющийся элемент на рис. 1.4. Под воздействием показанной на рисунке нагрузки, нижняя связь в направлении оси y растягивается на $\delta y_1 = 2F/c$. В соответствии с (1.10) две другие связи растя-

гиваются за счет растяжения линейных пружин:

$$\delta y_2 = \frac{F}{c} \cos^2 60^\circ. \quad (1.14)$$

В то же время возникает дополнительное удлинение этих связей, вызванное изменением валентного угла. Используя (1.11)–(1.13), получим

$$\delta y_3 = \frac{Fa^2 \cos^2 30^\circ}{6k}. \quad (1.15)$$

Таким образом, компонента деформации вдоль оси y может быть найдена как

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\delta y_1 + \delta y_2 + \delta y_3}{3a/2} = \frac{F}{12a} \left(\frac{18}{c} + \frac{a^2}{k} \right). \quad (1.16)$$

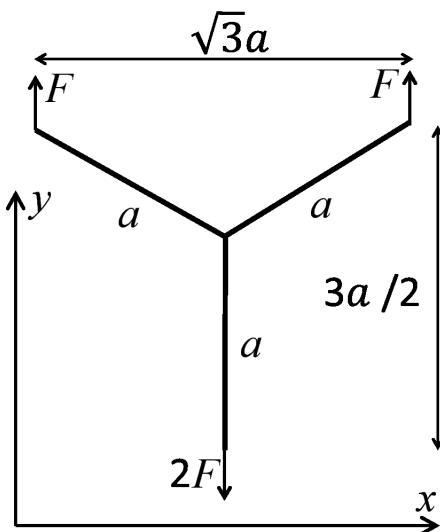


Рис. 1.4. Элемент решетки, растянутый в направлении оси y

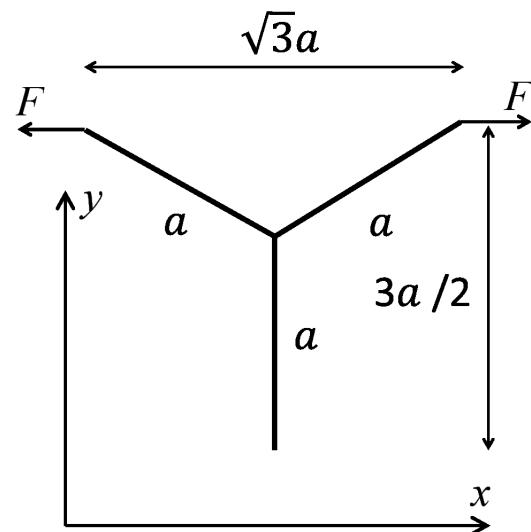


Рис. 1.5. Элемент решетки, растянутый в направлении оси x

Теперь определим соответствующую компоненту напряжения σ_{yy} . Гиллис обозначает компоненты напряжений, используя классическое определение, т. е. как силы, отнесенные к некой площади. В нашем случае эта площадь составляет $A = (h/2)(2\sqrt{3}/2)a$, где $h/2$ — половина постоянной решетки, принятая Гиллисом равной толщине одного графенового слоя в графите. Для графита $h = 0,68$ нм. Далее имеем

$$\sigma_{Gillis} = \frac{2F}{A} = \frac{4\sqrt{3}F}{3ah}. \quad (1.17)$$

В наши дни, однако, продолжается дискуссия, что лучше считать толщиной листа графена (т. е. его размер в направлении, ортогональном базисной плоскости). Чтобы избежать неопределенности, вводится другой подход. Упругий модуль для графена и однослойных УНТ определяется как произведение общепринятого понятия модуля Юнга на толщину слоя (см. например [5, 6, 45, 53, 97]). Таким образом, упругие модули E_x и E_y будут иметь физическую размерность Н/м. Под действием нагрузки в направлении y получим

$$\sigma_{yy} = \frac{2F}{\sqrt{3}a} = \frac{2\sqrt{3}F}{3a}. \quad (1.18)$$

Для упругого модуля в направлении y

$$E_y = \frac{\sigma_{yy}}{\varepsilon_{yy}} = \frac{8\sqrt{3}ck}{18k + ca^2}. \quad (1.19)$$

Коэффициент Пуассона определим как

$$\nu_{xy} = -\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{22}}, \quad \varepsilon_{11} = \frac{\delta x_1}{\sqrt{3}a}. \quad (1.20)$$

Используя (1.10), (1.11), получим

$$\delta x_1 = 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2} \frac{F}{c} - \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{Fa^2}{6k} \right). \quad (1.21)$$

Далее, из (1.20), (1.21) следует

$$\nu_{xy} = \frac{ca^2 - 6k}{ca^2 + 18k}. \quad (1.22)$$

Теперь рассмотрим другое напряженное состояние (см. рис. 1.5). В этом случае мы должны заменить (1.10), (1.11) на схожие формулы для горизонтального направления приложенной нагрузки, чтобы получить смещение, которое отвечает данному напряженному состоянию. Тогда $\delta x = \delta x_1 + \delta x_2$, где

$$\delta x_1 = 2 \left(\frac{F}{c} \cos^2 30^\circ \right), \quad \delta x_2 = 2a\delta\alpha \sin 30^\circ = \frac{Fa^2}{6k} \sin^2 30^\circ. \quad (1.23)$$

Используя эти формулы, определим компоненты напряжений и деформаций:

$$\sigma_{xx} = \frac{2F}{3a}, \quad \varepsilon_{xx} = \frac{\delta x}{\sqrt{3}a} = \frac{\sqrt{3}}{36} F \left(\frac{18}{c} + \frac{a^2}{k} \right). \quad (1.24)$$

Упругий модуль в направлении x вычисляется как

$$E_x = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{8\sqrt{3}ck}{18k + ca^2}. \quad (1.25)$$

Последняя формула совпадает с (1.19). Это означает, что $E_x = E_y$. Используя тот же подход для рассмотрения нагружения в направлении y , получим выражение для коэффициента Пуассона:

$$\nu_{yx} = \frac{ca^2 - 6k}{ca^2 + 18k}. \quad (1.26)$$

Это выражение совпадает с (1.22), что соответствует требованиям симметрии кристалла графена, а именно — его изотропии в базисной плоскости.

В связи с простотой этой модели она и ей подобные часто используются для моделированияnanoструктур. Чан и Гао [53] применили схожие молекулярно-механические подходы, чтобы найти упругие свойства УНТ. Они определили аналитическую зависимость упругих свойств хиральных нанотрубок как функцию их диаметров. Тот же подход для определения упругих свойств однослойных УНТ как функций размеров трубы в терминах хиральных индексов (n, m) использован в [76]. В [5, 46] представлены модели, эквивалентные модели Гиллиса, но вычисленные там упругие характеристики не используют понятие “толщина слоя”.

Упомянем еще одну двухпараметрическую модель, предложенную в [81]. Она предполагает, что взаимодействие между атомами осуществляется посредством линейных пружин двух типов с разными жесткостями. Как показано на рис. 1.6, ближние атомы соединены пружинами типа A с жесткостями c_A , а дальние соседи — пружинами типа B с жесткостями c_B . В статье Одегарда [81] и последующих статьях [13, 88] эти пружины

называют “стержни”, что может вводить в заблуждение, так как изгиб этих стержней в модели не учитывается. В монографии [29] показано, что упругие константы могут быть вычислены как

$$E = 2\sqrt{3}c_B \frac{c_A + 6c_B}{c_A + 9c_B}, \quad \nu = \frac{c_A + 3c_B}{c_A + 9c_B}. \quad (1.27)$$

Связав эти формулы с экспериментальными данными для модуля Юнга и коэффициента Пуассона из [48] (см. табл. 2.1), можно получить, что $c_A = -305,9$ Н/м и $c_B = 172,7$ Н/м. Этот результат приводит к противоречию. Действительно, параметр c_A отвечает не просто за соединение двух соседних атомов, а за соединение двух подрешеток в графене. Но если значение c_A оказывается отрицательным, то сколь угодно малые возмущения приводят к бесконечным смещениям подрешеток из положения равновесия. Это означает неустойчивость решетки при таких параметрах. С другой стороны, если значение c_A считать положительным, то коэффициент Пуассона будет принимать значения $1/3 < \nu < 1$ [29], что не согласуется с экспериментальным значением 0,17. Нельзя не отметить также, что стержни типа B являются лишь удобной математической абстракцией и их физический смысл не очевиден.

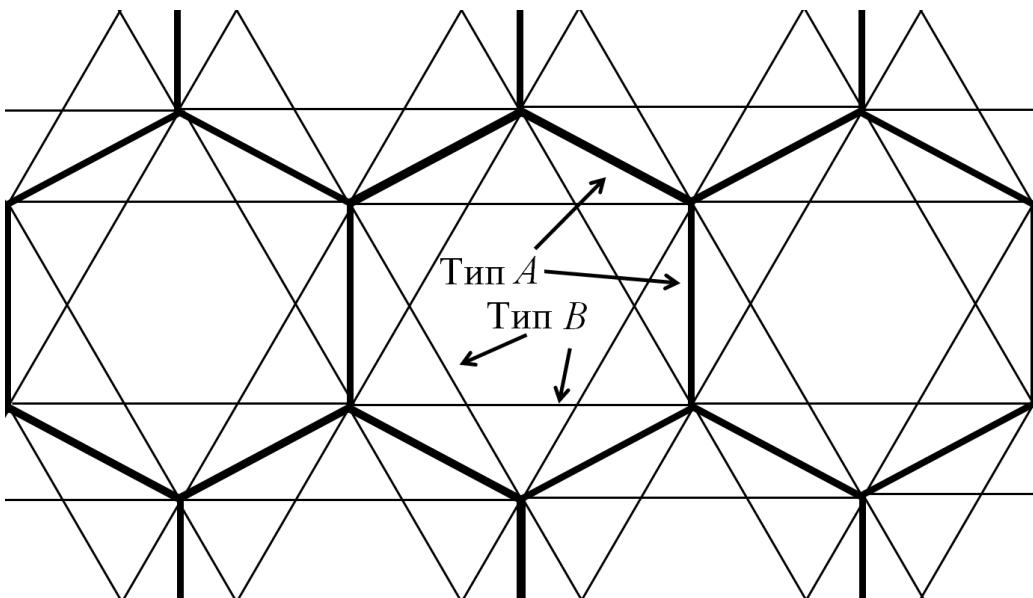


Рис. 1.6. Модель с двумя типами пружин, соединяющих ближних и дальних соседей

1.3. Выводы

В данной главе приведен краткий обзор некоторых подходов к моделированию упругих свойств графена в базисной плоскости. Показано, что, к сожалению, не все популярные структурные модели могут удовлетворить экспериментальным данным. В то же время показано, что детально рассмотренная двухпараметрическая модель Гиллиса [60] может хорошо описывать упругие характеристики решетки графена для малых деформаций. К тому же данная модель имеет простой физический смысл.

Модель Гиллиса может использоваться только для описания линейных деформаций материала в плоскости. В этом она проигрывает моментному описанию, которое в линейном плоском случае также ограничивается двумя параметрами [29], однако может быть естественным образом обобщено и на случай больших деформаций. Строго говоря, многочастичные модели также могут использоваться при больших деформациях, но при этом в них добавляется множество параметров, физический смысл которых сложнее для понимания, чем параметры моментного взаимодействия. Тем не менее оба подхода успешно используются. Многочастичному взаимодействию графена посвящена глава 2, а моментному — главы 3–5 данного пособия. Стоит отметить, что существуют и другие оригинальные молекулярно-механические подходы (см., например [2]), которые не вошли в обзор, но, безусловно, заслуживают внимания читателя.

Глава 2

Четырехпараметрическая модель

В предыдущей главе рассмотрены двухпараметрические многочастичные модели и предложен подход, способный описать упругие свойства графена в случае малых деформаций. В случае больших деформаций приходится использовать более сложные подходы: например, вводя нелинейные потенциалы взаимодействия между атомами углерода. В данной главе предложен подход, позволяющий вычислять упругие характеристики графена на основе параметров межатомного взаимодействия, заданного в виде нелинейных многочастичных потенциалов, т. е. потенциалов, учитывающих влияние на взаимодействие пары атомов их окружения. В качестве примеров используются потенциалы Терзоффа и Бреннера. Приводится общий вид многочастичного взаимодействия 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 решетки графена определяется, насколько адекватно эти потенциалы описывают упругие характеристики кристаллов.

2.1. Общие сведения

Знание упругих характеристик кристаллов необходимо для расчета материалов, систем и конструкций на наноуровне. 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 хорошо описывают некоторые физические свойства твердых тел, однако не подходят для описания механических свойств. В данной главе рассматривается подход, позволяющий в рамках линейного деформирования связать упругие характеристики некоторых кристаллов, используя их микропараметры. Такие микропараметры могут быть найдены в результате структурного анализа или извлечены из широкого класса эмпирических потенциалов взаимодействия.

2.2. Общий вид тензора жесткости двухатомной решетки

Рассмотрим идеальную (бездефектную) сложную кристаллическую решетку. Сложной называется решетка, для которой существуют такие узлы, что перемещение на вектор, их соединяющий, не является тождественным преобразованием. Решетка графена является сложной, при этом ее элементарная ячейка содержит два атома. Этую решетку можно представить как совокупность двух простых подрешеток, сдвинутых относительно друг друга (рис. 2.1). Будем рассматривать взаимодействие

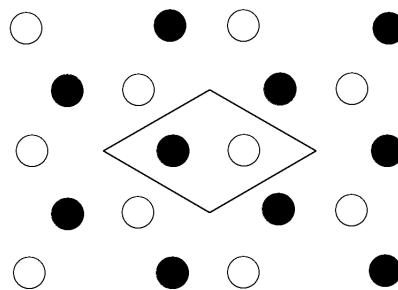


Рис. 2.1. Решетка графена как совокупность двух простых подрешеток

только с ближайшими соседями и смежными связями. Обозначим ближайших соседей данного атома и соответствующие связи индексами α , β и γ . Ограничимся случаем малого линейного деформирования.

Представим энергию, приходящуюся на один атом, в виде

$$W = \frac{1}{V_0} \left(G_1 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + G_2 \sum'_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha \beta}^2 + G_3 \sum'_{\alpha, \beta} (\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta}) \xi_{\alpha \beta} + G_4 \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} \xi_{\alpha \beta} \xi_{\alpha \gamma} \right). \quad (2.1)$$

Здесь V_0 — объем элементарной ячейки; κ_{α} и κ_{β} — деформации связей α и β ; $\xi_{\alpha \beta}$ — 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 (2.1), 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 [5], что и форма, содержащая только два параметра (два первых слагаемых в (2.1)), удовлетворяет некоторым используемым для моделирования силовым полям. Однако двух параметров недостаточно для сопоставления формы энергии межатомного взаимодействия с семейством широко используемых для моделирования углеродных соединений потенциалов Терзоффа–Бреннера. Поэтому (2.1) 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 показано, что эта форма полностью удовлетворяет классу потенциалов Терзоффа–Бреннера, в связи с чем кажется излишним добавление в (2.1) дополнительных слагаемых, например вида $\kappa_{\alpha} \kappa_{\beta}$.

Если взаимодействие осуществляется линейными пружинами жесткости c и угловыми пружинами жесткости γ , то

$$G_1 = \frac{1}{2} c a^2, \quad G_2 = \frac{1}{2} \gamma, \quad G_3 = 0, \quad G_4 = 0, \quad (2.2)$$

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 равновесная, но будет стремиться к положению равновесия за счет сдвига одной подрешетки относительно другой на некоторый вектор невязки ζ . Следовательно, энергия деформации, являясь, с одной стороны, квадратичной формой тензора деформации, может быть также представлена как квадратичная форма тензора деформации и вектора невязки (см. подробнее в [29]):

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot {}^4\mathbf{C}_* \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\zeta} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta} + \boldsymbol{\zeta} \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.3)$$

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

$$\frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\zeta}} = 0 \Rightarrow \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta} + {}^3\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0 \Rightarrow \boldsymbol{\zeta} = -\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.4)$$

Используя последнее соотношение, можем выразить тензор жесткости:

$${}^4\mathbf{C} = {}^4\mathbf{C}_* - {}^3\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}. \quad (2.5)$$

С помощью формул из Приложения (П.1)–(П.10) показано, что деформации связей и углов могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \kappa_\alpha &= \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{n}_\alpha \cdot \boldsymbol{\zeta}, \quad \kappa_{\alpha\beta} = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}(\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\beta) \cdot \boldsymbol{\zeta}, \\ \xi_{\alpha\beta} &= \frac{(\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \cos \phi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \phi}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Подставим формулы (2.6) в (2.1). При соотнесении с (2.3) и выполненному суммированию по трем индексам можем определить тензоры жесткости различных рангов, которые представим в виде двух слагаемых:

$${}^4\mathbf{C}_* = {}^4\tilde{\mathbf{C}}_* + {}^4\hat{\mathbf{C}}_*, \quad {}^3\mathbf{C} = {}^3\tilde{\mathbf{C}} + {}^3\hat{\mathbf{C}}, \quad {}^2\mathbf{C} = {}^2\tilde{\mathbf{C}} + {}^2\hat{\mathbf{C}}. \quad (2.7)$$

Здесь слагаемые, помеченные знаком \sim , отвечают вкладу в общий тензор жесткости первых трех слагаемых из (2.1), а слагаемые со знаком $\hat{}$ отвечают вкладу смежных углов, т. е. последнего слагаемого из

(2.1). Используя (П.12)–(П.19), получим

$$\begin{aligned} {}^4\tilde{\mathbf{C}}_* &= \frac{2}{V_0} \left(H_1 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + H_2 \sum_{\alpha, \beta} ' \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} + \right. \\ &\quad \left. + H_3 \sum_{\alpha, \beta} ' (\mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\alpha} + \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta}) \right), \\ {}^3\tilde{\mathbf{C}}_* &= \frac{1}{V_0} H_4 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \quad {}^2\tilde{\mathbf{C}}_* = \frac{2}{V_0} H_5 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где постоянные коэффициенты H_k имеют вид

$$\begin{aligned} H_1 &= G_1 - 6M_1 G_2 \operatorname{ctg}^2 \phi - 2M_1 G_3 \operatorname{ctg} \phi, \\ H_2 &= 2G_2 \operatorname{ctg}^2 \phi + 2G_3 \operatorname{ctg} \phi, \quad H_3 = 2G_2(1 + \operatorname{ctg}^2 \phi), \\ H_4 &= 2G_1 + 4G_2 M_1 \frac{\operatorname{ctg} \phi}{\sin \phi} (1 - \cos \phi)^2 + 2G_3 M_1 \frac{1}{\sin \phi} (\cos 2\phi - \cos \phi), \\ H_5 &= G_1 + 2G_2 M_1 (1 - \cos \phi) - 2G_3 M_1 \sin \phi. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Введем обозначения:

$$P = \cos^2 \phi - \frac{\sin^2 \phi}{d-1}, \quad \tilde{P} = \cos^2 \phi + \frac{\sin^2 \phi}{d-1}, \quad Q = \frac{M_1 M \sin^2 \phi}{d(d-1)}, \quad (2.10)$$

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

$${}^4\hat{\mathbf{C}}_* = \frac{2}{V_0} G_4 \left(R \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + T \mathbf{J}_1 + U (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \right), \quad (2.11)$$

$${}^3\hat{\mathbf{C}} = \frac{1}{V_0} G_4 W \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \quad {}^2\hat{\mathbf{C}} = \frac{2}{V_0} G_4 V \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha},$$

где $R = M_1 \left((M_1 - 1)(1 + 3P) \operatorname{ctg}^2 \phi + 4P \frac{\operatorname{ctg} \phi}{\sin \phi} + 4\tilde{P} \frac{1}{\sin^2 \phi} \right)$,

$$T = Q \left(3(M_1 - 1) \operatorname{ctg}^2 \phi + 4 \frac{\operatorname{ctg} \phi}{\sin \phi} \right), \quad U = -\frac{2Q}{\sin^2 \phi}, \quad (2.12)$$

$$W = M_1(M_1 - 1)[2 + 3(P + \cos \phi)] \operatorname{ctg}^2 \phi - 2(M_1 - 1)(M_1 P + 1) \frac{\operatorname{ctg} \phi}{\sin \phi} + \frac{4}{\sin^2 \phi},$$

$$V = M_1(M_1 - 1)(1 + 3 \cos \phi) \operatorname{ctg}^2 \phi + (3M_1 - 2) \frac{\operatorname{ctg} \phi}{\sin \phi}.$$

Изотропные тензоры четвертого ранга обозначены \mathbf{J}_k :

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n = \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n, \quad (2.13)$$

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

При получении (2.11), (2.12) учитывалось, что и для графена, и для алмаза выполняются равенства

$$M_1 \cos \phi = M_1 P = -1. \quad (2.14)$$

При получении (2.8)–(2.12) были использованы формулы (П.26)–(П.31). С учетом (П.16) и (П.19), можем получить

$$\begin{aligned} {}^2\mathbf{C} &= \frac{2M(H_5 + G_4 V)}{V_0 d} \mathbf{E}, \\ {}^3\mathbf{C}^T \cdot {}^3\mathbf{C} &= \frac{(H_4 + G_4 W)^2}{V_0^2} \left(\frac{d+1}{d} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{M^2}{d^3} \mathbf{J}_1 \right), \\ {}^4\mathbf{C}_* &= \frac{2}{V_0} \left((H_1 + M_1 P(H_2 + 2H_3) + RG_4) \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + \right. \\ &\quad \left. + (H_2 Q + TG_4) \mathbf{J}_1 + (H_3 Q + UG_4) (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3) \right). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Подставляя формулы (2.15) в (2.5), получим выражение для тензора жесткости сложной решетки:

$${}^4\mathbf{C} = \kappa' \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + \lambda' \mathbf{J}_1 + \mu' (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3), \quad (2.16)$$

где

$$\begin{aligned} \kappa' &= \frac{2}{V_0} (H_1 + M_1 P (H_2 + 2H_3) + RG_4) - \frac{1}{2(H_5 + VG_4)} \frac{(H_4 + WG_4)^2}{V_0}, \\ \lambda' &= \frac{2}{V_0} (QH_2 + TG_4) + \frac{(d+1)(H_4 + WG_4)^2}{2d^2(H_5 + VG_4)V_0}, \quad \mu' = \frac{2}{V_0} (QH_3 + UG_4). \end{aligned} \quad (2.17)$$

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 [29]

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = M_{\kappa} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + M_{\mu} (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3), \quad (2.18)$$

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

$$M_{\kappa} = 2 \frac{1 - \eta_c}{d(d\eta_c + 2)} M, \quad M_{\mu} = \frac{\eta_c}{d(d\eta_c + 2)} M, \quad (2.19)$$

где η_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

$$\begin{aligned} {}^4\mathbf{C} &= \kappa \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + \lambda \mathbf{J}_1 + \mu (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3), \\ \kappa &= \kappa' M_{\kappa}, \quad \lambda = \kappa' M_{\mu} + \lambda', \quad \mu = \kappa' M_{\mu} + \mu', \end{aligned} \quad (2.20)$$

где κ , λ , μ — обобщенные коэффициенты Ляме.

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

$${}^4\mathbf{C} = \lambda \mathbf{J}_1 + \mu (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3). \quad (2.21)$$

Коэффициенты Ляме при этом принимают вид

$$\lambda = \frac{M}{d(d+2)} \kappa' + \lambda', \quad \mu = \frac{M}{d(d+2)} \kappa' + \mu'. \quad (2.22)$$

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 разделе.

2.3. Вычисление упругих констант графена

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

$$d = 2, \quad M = 3, \quad M_\kappa = 0, \quad M_\mu = \frac{3}{8}, \quad \eta_c = 1, \quad V_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2. \quad (2.23)$$

В этом случае упругие характеристики вычисляют по формулам

$$\begin{aligned} C_{11} &= \lambda + 2\mu, & C_{12} &= \lambda, & C_{44} &= \mu, \\ K &= \lambda + \mu, & E &= \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu}, & \nu &= \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Подставим формулы (2.17) и (2.22) в (2.24) и определим упругие характеристики решетки графена:

$$\begin{aligned} E &= \frac{36G_1(2G_1G_2 - G_1G_4 - G_3^2)}{V_0(G_1^2 + 18G_1G_2 - 9G_1G_4 - 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3)}, \\ \nu &= \frac{G_1^2 - 6G_1G_2 + 3G_1G_4 + 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3}{G_1^2 + 18G_1G_2 - 9G_1G_4 - 6G_3^2 - 2\sqrt{3}G_1G_3}, \\ K &= \frac{3G_1}{2V_0}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Переход к двухпараметрической модели может быть легко произведен, если положить, что взаимодействие осуществляется в соответствии с (2.2). В этом случае, при использовании обозначения $c_\gamma = \gamma/a^2$, для графена двухпараметрическая модель дает

$$E = 8\sqrt{3}\frac{cc_\gamma}{c + 18c_\gamma}, \quad \nu = \frac{c - 6c_\gamma}{c + 18c_\gamma}, \quad K = \frac{\sqrt{3}}{6}c. \quad (2.26)$$

Пример использования модели с двумя параметрами для моделирования графена приведен в первой главе.

2.4. Линеаризация потенциала Терзоффа на основе разложения в ряд по малым деформациям

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

$$E = \sum_i V_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Pi_{ij}, \quad (2.27)$$

где суммирование ведется по всем атомам системы; V_i — энергия взаимодействия, приходящаяся на каждый атом системы; Π_{ij} — энергия межатомной связи. Коэффициент $1/2$ учитывает, что каждая связь соединяет два атома.

Джерри Терзофф в 1988 году предложил следующий вид для энергии связи [84]:

$$\Pi_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})]. \quad (2.28)$$

Индексы i и j пробегают все взаимодействующие атомы. Здесь

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r). \quad (2.29)$$

В соответствии с [85] будем считать, что для атомов углерода, взаимодействующих на расстояниях менее $1,8 \text{ \AA}$, выполняется $f_C \equiv 1$, $a_{ij} \equiv 1$. Это условие выполняется и для графена, и для алмаза. Функция b_{ij} имеет вид

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad (2.30)$$

где

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} G(\Theta_{ijk}) \exp [\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \quad G(\Theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \Theta)^2}. \quad (2.31)$$

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

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

$$h(x) = \exp(\lambda_3^3 x^3) \Rightarrow \exp(\lambda_3^3(r_{ij} - r_{ik})^3) = h(r_{ij} - r_{ik}). \quad (2.32)$$

Пронумеруем атомы следующим образом. Данному атому присвоим индекс 0, а ближайшим соседям — α . Очевидно, α 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

$$\zeta_{01} = \sum_{\beta=2}^M G(\Theta_{01\beta})h(r_{01} - r_{0\beta}). \quad (2.33)$$

Для упрощения записи можем отказаться от первого индекса конкретного атома. Тогда

$$\zeta_1 = \sum_{\beta=2}^M G(\Theta_{1\beta})h(r_1 - r_\beta). \quad (2.34)$$

Таким образом, можем перейти к новому способу обозначений:

$$\zeta_{ij} \rightarrow \zeta_\alpha, \quad \zeta_\alpha = \sum_{\beta} G(\Theta_{\alpha\beta})h(r_\alpha - r_\beta), \quad b_{ij} \rightarrow b_\alpha \equiv b(\zeta_\alpha^n). \quad (2.35)$$

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

Таким образом, энергия связи α для любого i -го атома равна

$$\Pi_\alpha^i = f_R(r_\alpha) + b_\alpha f_A(r_\alpha). \quad (2.36)$$

В новых обозначениях (2.27) приобретает вид

$$V_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \Pi_\alpha^i, \quad E = \sum_i V_i. \quad (2.37)$$

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

взаимодействия:

$$W = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \Pi_{\alpha}. \quad (2.38)$$

Рассмотрим разность

$$r_{\alpha} - r_{\beta} = a(\kappa_{\alpha} - \kappa_{\beta}), \quad (2.39)$$

где a — начальная длина связи; κ_{α} и κ_{β} — деформации соответствующих связей. Разность деформаций есть величина первого порядка малости. Разложим функцию h из (2.32) в ряд по этой малой величине:

$$h(r_{\alpha} - r_{\beta}) \simeq 1 + \lambda_3^3 a^3 (\kappa_{\alpha} - \kappa_{\beta})^3. \quad (2.40)$$

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

$$h(r_{\alpha} - r_{\beta}) \equiv 1, \quad \zeta_{\alpha} = \sum_{\beta} G(\Theta_{\alpha\beta}). \quad (2.41)$$

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

$$\zeta_{\alpha} = \sum_{\beta} g[\cos(\Theta_{\alpha\beta})] = \sum_{\beta=2}^M g[\cos(\Theta_0 + \xi_{\alpha\beta})], \quad (2.42)$$

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

Воспользуемся (2.38), чтобы определить энергию, приходящуюся на каждый атом системы:

$$\begin{aligned} W_i = & \frac{1}{V_0} \left(u_0 + u_1 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} + u_2 \sum_{\alpha,\beta} ' \xi_{\alpha\beta} + G_1 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + G_2 \sum_{\alpha,\beta} ' \xi_{\alpha\beta}^2 + \right. \\ & \left. + G_3 \sum_{\alpha,\beta} ' (\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta}) \xi_{\alpha\beta} + G_4 \sum_{\alpha,\beta,\gamma} ' \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} \right), \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Здесь было использовано то, что энергия каждой связи атома (например — первой) может быть разложена в ряд по малым деформациям

с сохранением величин до второго порядка малости:

$$\begin{aligned}
 \Pi_1(r_1, \Theta_{1\alpha}) &= \Pi_1(a + a\kappa_1, \Theta_0 + \xi_{1\alpha}) = \\
 &= \Pi_1(a, \Theta_0) + \frac{\partial \Pi_1}{\partial r_1} a\kappa_1 + \frac{\partial \Pi_1}{\partial \Theta_{12}} \sum_{\alpha} \xi_{1\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1^2} a^2 \kappa_1^2 + \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1 \partial \Theta_{12}} a\kappa_1 \sum_{\alpha} \xi_{1\alpha} + \\
 &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \Theta_{12}^2} \sum_{\alpha} \xi_{1\alpha}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \Theta_{1\alpha} \partial \Theta_{1\beta}} \sum_{\alpha, \beta} \xi_{1\alpha} \xi_{1\beta}, \quad \alpha \neq \beta; \alpha, \beta = \overline{2, M}.
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Здесь учтено, что функциональная зависимость Π_1 от Θ_{α} одинакова для всех α , и предполагается, что все производные вычисляются при $r_1 = a, \Theta_{\alpha} = \Theta_0$. Аналогично можно провести разложение функций Π_{α} , где α меняется от 2 до M . С учетом (2.38) и (2.43) получим

$$\begin{aligned}
 u_0 &= M\Pi_1(a, \Theta_0, \Theta_0), \\
 G_1 &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1^2} a^2, \quad G_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2^2} \sin^2 \Theta_0 - \frac{\partial \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2} \cos \Theta_0 \right), \\
 G_3 &= -\frac{1}{2} a \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial r_1 \partial \cos \Theta_2} \sin \Theta_0, \quad G_4 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2 \cos \Theta_3} \sin^2 \Theta_0, \\
 u_1 &= \frac{\partial \Pi_1}{\partial r_1} a, \quad u_2 = -\frac{1}{2} \frac{\partial \Pi_1}{\partial \cos \Theta_2} \sin \Theta_0.
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

Для вычисления этих коэффициентов используем параметры потенциала, предложенные в [85]:

$$\begin{aligned}
 A &= 1393,6 \text{ эВ}, B = 346,74 \text{ эВ}, \lambda_1 = 3,4879 \text{ } \text{\AA}^{-1}, \lambda_2 = 2,2119 \text{ } \text{\AA}^{-1}, \\
 \beta &= 1,5724 \cdot 10^{-7}, n = 0,72751, c = 38049, d = 4,3484, h = -0,57058
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

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, важен 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 деформироваться. Поскольку все атомы равноправны,

углы между связями измениться не должны. Отсюда следует, что единственная возможность обеспечения минимума энергии, т. е. перехода к равновесной конфигурации — объемное сжатие или расширение решетки вдоль межатомных связей. Нетрудно получить условие вычисления равновесной длины связи:

$$\frac{\partial \Pi_1}{\partial r_1} \Big|_{r_1=a, \Theta_{2,3}=\Theta_0} = 0. \quad (2.47)$$

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

$$\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} = 0, \quad (2.48)$$

т. е. при коэффициенте u_2 всегда будет нулевой множитель.

Из условий (2.47) и (2.48) следует, что энергия взаимодействия (2.43) 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, форма (2.43) при использовании потенциалов типа Терзоффа–Бреннера приводится к виду (2.1). Для графена (gr) условие (2.47) дает значение длины связи

$$a_{\text{gr}} = 1,46051 \text{ \AA}, \quad (2.49)$$

что отличается от экспериментального значения $a_{\text{gr}} = 1,42 \text{ \AA}$.

С помощью (2.45) с учетом (2.46) и (2.49) получим значения интересующих нас коэффициентов для графена:

$$\begin{aligned} G_1 &= 40,568 \text{ эВ}, & G_2 &= 9,2607 \text{ эВ}, \\ G_3 &= 3,2795 \text{ эВ}, & G_4 &= -3,7687 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

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 $G_1 — G_4$, которые будут использоваться в последующих разделах для вычисления упругих характеристик кристаллической решетки.

2.5. Линеаризация семейства потенциалов Бреннера на основе разложения в ряд по малым деформациям

В 1990 году, взяв за основу потенциал Терзоффа, Бреннер предложил свой потенциал для расчета углеродных и углеводородных соединений [51]. 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 [52]. В западной литературе он получил название “потенциал Бреннера второго поколения” в отличие от предыдущего потенциала первого поколения. На данный момент в основном исследователями используется потенциал второго поколения. Оба потенциала позволяют представить энергию связи между i -м и j -м атомами в виде

$$\Pi_{ij} = f_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij}f_A(r_{ij}). \quad (2.51)$$

Функции, отвечающие за притяжение и отталкивание атомов, для потенциала первого поколения имеют вид

$$f_R(r_{ij}) = \frac{D_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r_{ij} - R_{ij})}, \quad f_A(r_{ij}) = \frac{D_{ij}S_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{\frac{2}{S_{ij}}}\beta_{ij}(r_{ij} - R_{ij})}. \quad (2.52)$$

Для потенциала второго поколения

$$f_R(r_{ij}) = f_C(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q}{r_{ij}}\right) A e^{-\alpha r_{ij}}, \quad f_A(r_{ij}) = f_C(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r_{ij}}. \quad (2.53)$$

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

$$\bar{B}_{ij} = \frac{(B_{ij} + B_{ji})}{2}. \quad (2.54)$$

Множитель B_{ij} для потенциала первого поколения имеет вид

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq (i,j)} G_i(\Theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) e^{\lambda_{ijk} [(r_{ij} - R_{ij}) - (r_{ik} - R_{ik})]}\right)^{-\delta}, \quad (2.55)$$

где

$$G(\Theta) = a \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (1 + \cos \Theta)^2}\right). \quad (2.56)$$

Для потенциала второго поколения

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq (i,j)} G_i(\Theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) e^{\lambda_{ijk}}\right)^{-1/2}, \quad (2.57)$$

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 [52]:

$$\begin{aligned} G_{\text{gr}}(\cos \Theta) &= 0,05280, & \frac{dG_{\text{gr}}}{d(\cos \Theta)} &= 0,17000, & \frac{d^2G_{\text{gr}}}{d(\cos \Theta)^2} &= 0,37000, \\ G_{\text{diam}}(\cos \Theta) &= 0,09733, & \frac{dG_{\text{diam}}}{d(\cos \Theta)} &= 0,40000, & \frac{d^2G_{\text{diam}}}{d(\cos \Theta)^2} &= 1,98000. \end{aligned} \quad (2.58)$$

В приведенных выше формулах $D_{ij}, S_{ij}, R_{ij}, A, Q, B_n, a, c, d, \alpha$ и β_n , а также $f_C, \lambda_{ijk}, f_{ik}$ — параметры потенциала, которые зависят от исследуемого материала. В соответствии с [51, 52] 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 все углы между связями одинаковы, поэтому функция G_{ijk} эквивалентна для любых k , откуда $\bar{B}_{ij} = B_{ij}$. Применяя метод, предложенный в предыдущем разделе, перейдем от подсчета величин, приходящихся на связь, к подсчету величин, приходящихся на атом системы. Тогда по аналогии с (2.36)–(2.38) получим

$$\Pi_\alpha = f_R(r_\alpha) - \bar{B}_\alpha f_A(r_\alpha), \quad V_i = \frac{1}{2} \sum_\alpha \Pi_\alpha, \quad E = \sum_i V_i. \quad (2.59)$$

Для вычисления числовых значений коэффициентов G_i в разложении (2.43) с помощью потенциала Бреннера первого поколения используем параметры потенциала, предложенные в [51] для атомов углерода:

$$R_{CC} = 1,315 \text{ \AA}, \quad D_{CC} = 6,325, \quad S_{CC} = 1,29, \quad \beta_{CC} = 1,5 \text{ \AA}^{-1}, \quad (2.60)$$

$$\delta_{CC} = 0,80469, \quad a = 0,011304, \quad c^2 = 19^2, \quad d^2 = 2,5^2.$$

Условие (2.47) дает нам значение равновесной длины связи

$$a_{\text{gr}} = 1,45068 \text{ \AA}, \quad (2.61)$$

которое, как и для потенциала Терзоффа, отличается от экспериментального значения для графена. Подставляя (2.60), (2.61) в (2.43), получаем

$$G_1 = 45,634 \text{ эВ}, \quad G_2 = 1,5905 \text{ эВ}, \quad (2.62)$$

$$G_3 = 3,1089 \text{ эВ}, \quad G_4 = -0,13979 \text{ эВ}.$$

Вычислим те же коэффициенты, используя параметры потенциала Бреннера второго поколения, приведенные в [52]:

$$B_1 = 12388,8 \text{ эВ}, \quad \beta_1 = 4,72045 \text{ \AA}^{-1},$$

$$B_2 = 17,5674 \text{ эВ}, \quad \beta_2 = 1,43321 \text{ \AA}^{-1},$$

$$B_3 = 30,7149 \text{ эВ}, \quad \beta_3 = 1,38269 \text{ \AA}^{-1}, \quad (2.63)$$

$$Q = 0,313460 \text{ \AA}^{-1}, \quad A = 10953,5 \text{ эВ},$$

$$\alpha = 4,74654 \text{ \AA}^{-1}.$$

При этих параметрах условие (2.47) дает нам значение равновесной длины связи

$$a_{\text{gr}} = 1,42038 \text{ \AA}. \quad (2.64)$$

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

$$\begin{aligned} G_1 &= 43,945 \text{ эВ}, & G_2 &= 1,5601 \text{ эВ}, \\ G_3 &= 3,6373 \text{ эВ}, & G_4 &= -0,13773 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Таким образом показано, что формулы, выведенные в предыдущем разделе на основе потенциала Терзоффа, 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 разделе найдем связь этих параметров с упругими характеристиками графена.

2.6. Расчет упругих характеристик графена на основе параметров потенциалов взаимодействия

На основании формул, полученных в разделе 2.5, вычислим упругие характеристики для решеток графена и алмаза, используя параметры потенциалов Терзоффа и Бреннера. Для этого найденные в предыдущих разделах коэффициенты G_k подставим в (2.25). Результаты вычислений упругих модулей графена приведены в табл. 2.1. Напомним, они соответствуют двумерной теории, т. е. модуль Юнга E измеряется в Н/м, в то время как экспериментально определенные значения жесткостей графита соответствуют трехмерной теории, а следовательно, измеряются в Па = Н/м². Поэтому экспериментальные характеристики 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 произве-

дению h на объем двумерной элементарной ячейки графенового слоя). В табл. 2.1 приняты обозначения: ПТ — потенциал Терзоффа, ПБ-1 — потенциал Бреннера 1-го поколения, ПБ-2 — потенциал Бреннера 2-го поколения.

Как следует из данных, представленных в таблице, расхождение между экспериментальными и теоретическими данными весьма существенно. Парадоксален тот факт, что потенциал Терзоффа дает отрицательное значение коэффициента Пуассона. Гораздо лучше с экспериментальными данными сходятся модуль Юнга E и коэффициент объемного сжатия k . Последний составляет для потенциала Терзоффа 176 Н/м. Для потенциалов Бреннера 1-го и 2-го рода модули объемного сжатия составляют 201 Н/м, т. е. тоже гораздо ближе к наиболее современным экспериментальным значениям, чем другие модули, приведенные в таблице. Заметим, что данные по потенциалам Бреннера полностью совпадали с аналогичными данными, приведенными в работе [45], 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 специальном учете внутренних степеней свободы на микроуровне. Отметим, что в [83]

Таблица 2.1. Значения упругих констант графена

k , Н/м	E , Н/м	ν	Способ получения	Источник сведений
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 [45]
194	227	0,416	ПБ-2, 2002	C.D. Reddy et al., 2006 [83]
201	243	0,397	ПБ-2, 2002	Данная работа
201	243	0,397	ПБ-2, 2002	M. Arroyo et al., 2004 [45]
240	360	0,249	Эксперимент	J.C. Bowman et al., 1958 [50]
211	350	0,170	Эксперимент	O.L. Blakslee et al., 1970 [48]
212	371	0,125	Эксперимент	A. Bosak at al., 2007 [49]

с помощью компьютерного моделирования графена с использованием потенциала Бреннера второго поколения получены значения $E = 227$ Н/м и $\nu = 0,416$, что близко сходится с данными, приведенными авторами этой статьи, а также с данными [45]. При этом в [83] 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. 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 [45] 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 (2.5) второе слагаемое равным нулю.

На основании изложенного становится ясно, что для более адекватного описания упругих характеристик кристаллов требуется или доработать существующие потенциалы, или использовать другие подходы, например с применением моментного взаимодействия, параметры которого имеют наглядный механический смысл, что позволяет легче обеспечить соответствие механическим характеристикам кристаллов [3, 4, 23, 29].

2.7. Выводы

Предложен подход, позволивший в рамках линейного упругого деформирования однозначно связать упругие характеристики графена с параметрами ряда распространенных потенциалов взаимодействия. Вычисленные упругие модули существенно отличаются от экспериментальных значений. Возможных причин этого расхождения может быть несколько. Первая состоит в сложности параметризации потенциалов: часто невозможно подобрать параметры так, чтобы они с большой точностью удовлетворяли разным материалам, таким как графит (графен). Для некоторых потенциалов при задании параметров учитывалась лишь часть из упругих модулей. Вторая причина состоит в том, что, по всей видимости, авторами рассмотренных потенциалов не был произведен корректный учет внутренних степеней свободы (сдвиг подрешеток) при проведе-

нии модельных расчетов, что в конечном счете привело к неправильной оценке параметров. Безусловно, это не умаляет значимости работ Терзоффа, Бреннера и их коллег, так как чрезвычайно сложно построить универсальный потенциал, удовлетворяющий как механическим, так и физическим свойствам кристаллов. Кроме того, точное определение механических параметров сложных решеток — это весьма нетривиальная задача. Прорыв в области вычислительной физики, вызванный появлением этих потенциалов, весьма значителен, однако следует с большой осторожностью относиться к количественным оценкам механических характеристик, полученных с их помощью.

Предложенный подход разрабатывался в рамках рассмотрения смежных связей. Для решетки графена, у которого 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 разделе, если в выражении для тензора жесткости опустить слагаемое, связанное с внутренними степенями свободы, то рассматриваемые методы могут применяться для расчета упругих свойств простых решеток.

Часть II

Графен и графит: моментное описание

Глава 3

Стержневая модель решетки графена

Рассматривается модель решетки графена, в которой межатомные связи моделируются линейно-упругими цилиндрическими стержнями. Предложен подход, позволяющий связать дискретное описание взаимодействия частиц, моделирующих атомы решетки, и континуальное описание с помощью классической теории стержней. Определены параметры модели, соответствующие экспериментальным данным графена.

3.1. Общие сведения

В данной главе предлагается подход, позволяющий связать дискретное описание взаимодействия частиц, моделирующих атомы решетки, и континуальное описание с помощью классической теории стержней. Подобные подходы предлагались и ранее. Так, по отношению к наноструктурам подобный подход был предложен Одегардом [81]. При этом была введена парная силовая модель с различными законами взаимодействия для первой и второй координационных сфер. Использовался простейший (линейный) закон взаимодействия, т. е. фактически межатомные связи заменялись линейными пружинами различной жесткости.

Другая структурная модель для наноструктур, в которой межатомные связи представляются стержнями, обладающими жесткостью на растяжение и изгиб, была предложена в [70]. Такая связь может быть описана потенциалом межатомного взаимодействия, который выражается квадратичной формой межатомных расстояний и углов между связями.

Сравнивая энергию растяжения и изгиба стержня с энергией растяжения связи и энергией изменения угла между связями соответственно [55, 57], вычисляют по эмпирическим коэффициентам, задающим потенциал, необходимые параметры стержней. Далее строится конечно-элементная модель, с помощью которой определяются упругие характеристики нанотрубок. Подобный подход развивался позже в работах [71, 87, 94].

В данной главе рассматривается подход, схожий с предложенным в [70], в частности, для моделирования межатомной связи также используются гибкие стержни. Различие состоит в том, что в качестве альтернативного описания межатомной связи используется не эмпирический потенциал взаимодействия, а квадратичная форма векторов, описывающих положение частиц-атомов. Эта квадратичная форма является следствием учета моментного вклада в дополнение к силовому при описании взаимодействия между частицами. В [23] определена связь между упругими характеристиками некоторых материалов с микропараметрами моментной модели, а именно — со значениями продольной и поперечной жесткостей межатомной связи. Цель — получение соотношений, связывающих эти жесткости с параметрами стержневой модели, и вычисление их на основе экспериментальных данных для графита.

3.2. Описание межатомных взаимодействий на основе моментной теории

Приведем сводку уравнений, служащих для описания системы телочек, составленных на основе [21, 23]. Рассмотрим систему из двух частиц и приведем решения некоторых задач.

Телом-точкой называют материальный объект, занимающий нулевой объем в пространстве, положение и ориентация которого определены, если заданы его вектор положения и тензор поворота. Взаимодействие между телами-точками характеризуется вектором силы и вектором момента. Рассмотрим систему из двух тел-точек, моделирующих атомы кристаллической решетки. В актуальной конфигурации их

положение задается радиус-векторами \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 , а ориентация — векторами поворотов ϕ_1 и ϕ_2 . В равновесном положении $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_0$, $\phi_1 = 0$, $\phi_2 = 0$. Вводятся обозначения: \mathbf{F}_1 , \mathbf{M}_1 — сила и момент, действующие на тело-точку 1 со стороны тела-точки 2; \mathbf{F}_2 , \mathbf{M}_2 — сила и момент, действующие на тело-точку 2 со стороны тела-точки 1. Справедливы соотношения

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= \mathbf{F}_1 = -\mathbf{F}_2, \\ \mathbf{M} &= \mathbf{M}_1 + \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times \mathbf{F}_1 = -\mathbf{M}_2 - \frac{1}{2}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \times \mathbf{F}_2.\end{aligned}\quad (3.1)$$

Рассматривая линейное упругое деформирование, для энергии решетки можно принять аппроксимацию

$$U = \mathbf{F}^0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{M}^0 \cdot \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\kappa}. \quad (3.2)$$

Коэффициенты \mathbf{A} , \mathbf{B} и \mathbf{C} называются тензорами жесткости, а векторы \mathbf{F}^0 и \mathbf{M}^0 — это начальные усилия. В линейной теории тензоры жесткости — постоянные величины, причем тензоры \mathbf{A} и \mathbf{C} — симметричные, а \mathbf{B} — произвольный. На векторах $\boldsymbol{\varepsilon}$ и $\boldsymbol{\kappa}$, называемых векторами деформации, совершают работу векторы силы и момента:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^0 + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\kappa}, \quad \mathbf{M} = \mathbf{M}^0 + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\kappa}. \quad (3.3)$$

При получении этих соотношений использовался момент взаимодействия \mathbf{M} , вычисленный относительно середины отрезка, соединяющего тело-точки. При этом тензоры жесткости \mathbf{B} и \mathbf{C} также были вычислены относительно этой точки. Векторы деформации в этом случае имеют вид

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{r}_0 \times (\phi_1 + \phi_2), \quad \boldsymbol{\kappa} = \phi_2 - \phi_1, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (3.4)$$

Уравнения в виде (3.3), (3.4) удобны для определения структуры тензоров жесткости. В частности, если рассматривается плоская система частиц, имеющая две ортогональные плоскости симметрии, то тензоры жесткости имеют вид

$$\mathbf{A} = c_A \mathbf{i} \mathbf{i} + c_D \mathbf{j} \mathbf{j}, \quad \mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{C} = c_z \mathbf{k} \mathbf{k}, \quad (3.5)$$

где \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} — векторы ортонормированного базиса, при этом \mathbf{i} и \mathbf{j} лежат в плоскости частиц, \mathbf{k} — ортогонален этой плоскости.

Однако часто при решении конкретных задач удобнее использовать моменты взаимодействия, вычисленные относительно тел-точек. При этом новые векторы деформации приобретают вид

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 + \mathbf{r}_0 \times \boldsymbol{\phi}_2, \quad \boldsymbol{\kappa}_1 = \boldsymbol{\phi}_2 - \boldsymbol{\phi}_1, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad (3.6)$$

векторы силы и момента в этом случае могут быть представлены в виде

$$\mathbf{F}_1 = \tilde{\mathbf{F}}^0 + \tilde{\mathbf{A}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_1 + \tilde{\mathbf{B}} \cdot \boldsymbol{\kappa}_1, \quad \mathbf{M}_1 = \tilde{\mathbf{M}}^0 + \boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \tilde{\mathbf{B}} + \tilde{\mathbf{C}} \cdot \boldsymbol{\kappa}_1. \quad (3.7)$$

Начальные усилия $\tilde{\mathbf{F}}^0$ и $\tilde{\mathbf{M}}^0$ отличаются от начальных усилий \mathbf{F}^0 и \mathbf{M}^0 , а тензоры жесткости $\tilde{\mathbf{A}}$, $\tilde{\mathbf{B}}$, и $\tilde{\mathbf{C}}$ отличаются от тензоров \mathbf{A} , \mathbf{B} и \mathbf{C} . При этом верны соотношения

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{A}} &= \mathbf{A}, & \tilde{\mathbf{B}} &= \mathbf{B} - \frac{1}{2}\mathbf{A} \times \mathbf{r}_0, \\ \tilde{\mathbf{C}} &= \mathbf{C} + \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 \times \mathbf{B} - \mathbf{B}^T \times \mathbf{r}_0) - \frac{1}{4}\mathbf{r}_0 \times \mathbf{A} \times \mathbf{r}_0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Соотношения (3.6)–(3.8) используем далее при рассмотрении систем частиц, находящихся под действием внешних усилий. В дальнейшем начальные усилия $\tilde{\mathbf{F}}^0$ и $\tilde{\mathbf{M}}^0$ будем считать равными нулю.

Смещение и поворот частицы под действием приложенных к ней внешних усилий

Рассмотрим систему из двух частиц, одна из которых жестко закреплена, а другая смещается под действием поперечной силы $\mathbf{Q}_y = Q_y \mathbf{j}$ на расстояние u . При этом запретим повороты частиц. Тогда векторы деформации принимают значения

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = u\mathbf{j}, \quad \boldsymbol{\kappa}_1 = 0, \quad (3.9)$$

а соотношения упругости (3.7), (3.8) позволяют получить соотношения

$$Q = c_D u, \quad M = \frac{1}{2}r_0 c_D u. \quad (3.10)$$

Обратим внимание, что модуль c_D в данном случае является коэффициентом пропорциональности между поперечными силой и смещением. Таким образом, c_D имеет физический смысл поперечной жесткости связи, соединяющей две частицы. Решив задачу о продольном смещении одной из частиц под действием силы, направленной по оси, соединяющей центры частиц, нетрудно убедиться, что коэффициент c_A имеет смысл продольной жесткости связи.

Теперь рассмотрим ту же задачу в предположении, что вторая частица может свободно поворачиваться на угол ϕ . Тогда

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = (u - r_0\phi)\mathbf{j}, \quad \boldsymbol{\kappa}_1 = \phi\mathbf{k}, \quad (3.11)$$

Уравнения статики, записанные относительно частицы, к которой приложена сила, могут быть записаны в форме

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{Q}, \quad \mathbf{M}_2 = 0. \quad (3.12)$$

Соотношения (3.7), (3.8) и (3.11) позволяют получить из (3.12) систему уравнений

$$\begin{aligned} c_D - \frac{1}{2}r_0c_D\phi &= Q, \\ c_z\phi + \frac{1}{4}r_0^2\phi c_D - \frac{1}{2}r_0c_Du &= 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Исключим ϕ из второго уравнения системы. В результате находим связь между силой и смещением:

$$Q = \frac{4c_zc_D}{4c_z + c_Dr_0^2}u. \quad (3.14)$$

Сравнение с (3.10) показывает, что в случае, когда разрешен поворот одной из частиц, важную роль играет модуль c_z . Наиболее же полно физический смысл модуля c_z проявляется, если мы рассмотрим следующую задачу. Запретим перемещения частиц, разрешая только поворот одной из них (для определенности — второй) на угол ϕ под действием внешнего момента $\mathbf{M}^e = M^e\mathbf{k}$, вычисленного относительно середины отрезка, соединяющего частицы. Уравнение баланса момента для этой частицы $\mathbf{M} = \mathbf{M}^e$ с учетом выражений для деформаций $\boldsymbol{\varepsilon} = 0$ и $\boldsymbol{\kappa} = \phi\mathbf{k}$ позволяет получить соотношение

$$M = c_z\phi, \quad (3.15)$$

откуда следует, что коэффициент c_z играет роль коэффициента пропорциональности между моментом, действующим на частицу 1 со стороны частицы 2, вычисленным относительно середины отрезка, соединяющего частицы, и углом поворота частицы. Назовем этот коэффициент изгибной жесткостью.

Нетрудно убедиться, что решая ту же задачу, но вычисляя внешний момент $\tilde{\mathbf{M}}^e$ относительно точки 2, мы получили бы вместо (3.15) другое соотношение:

$$\tilde{M}^e = -(c_z + \frac{1}{4}r_0^2 c_D)\phi, \quad (3.16)$$

которое показывает связь поперечной и изгибной жесткостей в задачах изгиба.

3.3. Основные уравнения линейной теории прямолинейных стержней

В данной главе выполнена сводка основных уравнений линейной теории прямолинейных стержней, составленная на основе [18], а также приведено несколько задач, решения которых понадобятся в дальнейшем. Представим, что смещения точек стержня описываются уравнениями

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= u\mathbf{t} + \mathbf{w}, & \mathbf{t} \cdot \mathbf{w} &= 0, \\ \psi &= \psi\mathbf{t} + \mathbf{t} \times \Theta, & \Theta \cdot \mathbf{t} &= 0, \end{aligned} \quad (3.17)$$

где u — продольные смещения точек стержня; \mathbf{w} — вектор поперечных смещений; ψ — кручение; \mathbf{t} — единичный вектор касательной. Векторы деформации задаются соотношениями

$$\mathbf{e} = \varepsilon\mathbf{t} + \boldsymbol{\gamma}, \quad \varepsilon = u', \quad \boldsymbol{\gamma} = \mathbf{w}' - \Theta, \quad \Phi \simeq \psi'\mathbf{t} + \mathbf{t} \times \boldsymbol{\Theta}'. \quad (3.18)$$

Здесь ε — относительное удлинение стержня; $\boldsymbol{\gamma}$ — вектор деформации поперечного сдвига; ψ' — относительное закручивание стержня; $\boldsymbol{\Theta}$ — вектор изгибных деформаций.

В линейной теории стержней без учета естественной крутки соотношения упругости для действующих в стержне усилий и моментов при-

нимают вид

$$\begin{aligned}\mathbf{N} &= \mathcal{A} \cdot \mathbf{e}, & \mathbf{M} &= \mathcal{C} \cdot \Phi, \\ \mathbf{N} &= T\mathbf{t} + \mathbf{Q}, & \mathbf{t} \cdot \mathbf{Q} &= 0, \\ \mathbf{M} &= H\mathbf{t} + \mathbf{t} \times \mathbf{L}, & \mathbf{t} \cdot \mathbf{L} &= 0.\end{aligned}\tag{3.19}$$

Здесь T — продольное усилие в стержне; H — крутящий момент; \mathbf{Q} — вектор поперечных усилий; \mathbf{L} — вектор изгибающих моментов. Тензоры напряжений \mathcal{A} и \mathcal{C} строятся следующим образом:

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= ESt\mathbf{t} + kGS(\mathbf{E} - t\mathbf{t}), & \mathcal{C} &= GJ_r\mathbf{tt} + Ec, \\ \mathbf{c} &= J_1\mathbf{d}_1\mathbf{d}_1 + J_2\mathbf{d}_2\mathbf{d}_2, & k &= \frac{\pi^2}{12}.\end{aligned}\tag{3.20}$$

В приведенных формулах E — модуль Юнга; S — площадь поперечного сечения стержня; G — модуль сдвига; k — коэффициент поперечного сдвига; \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 — векторы нормали и бинормали, J_1 и J_2 — соответствующие моменты инерции поперечного сечения стержня. Геометрическая жесткость на кручение обозначена J_r , причем для эллиптического в сечении стержня она равна полярному моменту инерции J_p .

С учетом используемых обозначений без учета внешних распределенных сил и моментов уравнения равновесия стержня примут вид

$$\mathbf{N}'(s) = 0, \quad \mathbf{M}'(s) + \mathbf{t} \times \mathbf{N}(s) = 0, \tag{3.21}$$

где s — естественная координата стержня.

Уравнения (3.17)–(3.21) позволяют решать широкий класс задач. Продемонстрируем это на примерах.

Растяжение стержня под действием продольной силы

При продольном растяжении стержня вектор деформации преобразуется:

$$\mathbf{e} = \varepsilon\mathbf{t}, \quad \varepsilon = u'. \tag{3.22}$$

Подставляя (3.22) в (3.19), (3.20), получим усилие в стержне

$$\mathbf{N} = ES\varepsilon\mathbf{t}. \tag{3.23}$$

Отсюда следует, что жесткость стержня на растяжение определяется величиной $\frac{ES}{l}$.

Кручение стержня вокруг собственной оси симметрии

Рассмотрим кручение стержня под действием крутящего момента H_1 , приложенного к концу стержня. Так как изгиб оси стержня наблюдаться не будет ($L = 0, \Theta = 0$), соотношение упругости для момента из (3.19) дает

$$\mathbf{M} = GJ_r\psi'\mathbf{t}, \quad H = GJ_r\psi'. \quad (3.24)$$

Уравнение равновесия для крутящего момента из (3.21) позволяет нам поставить краевую задачу угла кручения:

$$\psi'' = 0, \quad \psi|_{s=0} = 0, \quad \psi'|_{s=l} = \frac{H_1}{GJ_r}. \quad (3.25)$$

Решение этой задачи дает известную формулу, связывающую угол закручивания конца стержня с приложенным к нему моментом:

$$\psi|_l = \frac{H_1 l}{GJ_r}, \quad (3.26)$$

значит, жесткость на кручение определяется выражением $\frac{GJ_r}{l}$.

Задача об изгибе стержня

Представим, что стержень подвержен изгибу в той или иной плоскости под действием поперечной силы или изгибающего момента, при этом продольные и крутящие усилия равны нулю. В этом случае уравнения равновесия принимают вид

$$\mathbf{Q}' = 0, \quad \mathbf{L}' + \mathbf{Q} = 0. \quad (3.27)$$

Соотношения упругости позволяют получить соотношения для вектора поперечных усилий и вектора изгибающих моментов:

$$\mathbf{Q} = kGS(\mathbf{w}' - \boldsymbol{\Theta}), \quad \mathbf{L} = E\mathbf{c}^* \cdot \boldsymbol{\Theta}', \quad (3.28)$$

где

$$\mathbf{c}^* = \mathbf{t} \times \mathbf{c} \times \mathbf{t} = J_2 \mathbf{d}_1 \mathbf{d}_1 + J_1 \mathbf{d}_2 \mathbf{d}_2. \quad (3.29)$$

Задача об изгибе стержня допускает упрощения, одно из которых — использование модели Бернулли–Эйлера. Согласно этой модели, предполагается, что жесткость балки на поперечный сдвиг бесконечно велика, но при этом поперечная сила остается ограниченной:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} |\mathbf{Q}| < \infty \Rightarrow \mathbf{w}' = \Theta. \quad (3.30)$$

В этом случае уравнения (3.27), (3.28) упрощаются.

Рассмотрим стержень, левый конец которого закреплен, а к правому приложена поперечная сила Q_0 , действующая в вертикальной плоскости. При этом запретим поворот сечения правого конца стержня. Система (3.27) при использовании ограничений (3.30) сводится к дифференциальному уравнению для прогиба оси стержня w :

$$EJ_2 w^{IV} = 0. \quad (3.31)$$

Границные условия в терминах поперечного смещения w примут вид

$$\begin{aligned} w|_{s=0} &= 0, & EJ_2 w'''|_{s=l} &= Q_0, \\ w'|_{s=0} &= 0, & w'|_{s=l} &= 0. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Решение этой системы позволяет определить связь между прогибом и силой Q_0 :

$$Q_0 = -c_D w|_{s=l}, \quad c_D = 12 \frac{EJ_2}{l^3}. \quad (3.33)$$

Назовем условно коэффициент пропорциональности c_D поперечной жесткостью.

Для сравнения приведем решение задачи об изгибе стержня со свободным правым концом под действием поперечной силы. В этом случае изменится одно из граничных условий на правом конце:

$$\mathbf{M}|_{s=l} = 0 \rightarrow w''|_{s=l} = 0. \quad (3.34)$$

Решая задачу при таких граничных условиях, получим выражение для поперечной силы:

$$|Q_0| = 3 \frac{EJ_2}{l^2}. \quad (3.35)$$

Как видно из сравнения с (3.33), в этом случае прогиб будет в четыре раза больше, чем при закрепленном правом конце.

Балка Бернулли–Эйлера достаточно хорошо моделирует относительно медленные процессы в тонких стержнях. Если же стержень не очень тонкий или необходимо рассматривать высокочастотные воздействия на стержень (например, ударные воздействия), то лучше использовать полную систему (3.27), (3.28), учитывающую как деформацию поперечного сдвига, так и инерцию вращения. Модель прямолинейного стержня, учитывающую деформацию поперечного сдвига, принято называть балкой Тимошенко [18].

Решим задачу о действии поперечной силы для модели балки Тимошенко. Уравнения равновесия сведутся к виду

$$\Theta''' = 0, \quad \Theta'' + \frac{kS}{2(1+\nu)J_2}(w' - \Theta) = 0. \quad (3.36)$$

Соответствующие граничные условия определяются из условия, что на левом конце прогиб и угол отсутствуют:

$$\Theta|_{s=0} = 0, \quad w|_{s=0} = 0. \quad (3.37)$$

На правом конце тоже запрещен поворот (так как сечение должно оставаться вертикальным) и приложена поперечная сила, что дает

$$\Theta|_{s=l} = 0, \quad kGS(w'|_{s=l} - \Theta|_{s=l}) = -Q_0. \quad (3.38)$$

Решая задачу при таких граничных условиях, получим выражение для прогиба:

$$w|_{s=l} = -\frac{Q_0}{12EJ_2}l^3 - \frac{Q_0l}{kGS}. \quad (3.39)$$

Последнее слагаемое в (3.39) отличает выражение прогиба, полученное по модели Тимошенко, от прогиба, полученного по модели Бернулли–Эйлера. Очевидно, что это различие тем менее значительно, чем больше длина стержня. Значение для поперечной жесткости при решении по Тимошенко составляет

$$c_D = \frac{12kSJ_2E}{kSl^3 + 24J_2(1+\nu)l}, \quad (3.40)$$

т. е. коэффициент Пуассона входит в нее как независимый параметр.

Воспользуемся моделью Бернулли–Эйлера для решения задачи о действии момента M^e на правом конце. Границные условия задаются соотношениями

$$\begin{aligned} w|_{s=0} &= 0, & w'|_{s=0} &= 0, \\ w'''|_{s=l} &= 0, & w''|_{s=l} &= \frac{M^e}{EJ_2}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Решение уравнения (3.31) при таких граничных условиях позволяет получить соотношение между прогибом и действующим моментом:

$$M^e = 2\frac{EJ_2}{l^2}w|_{s=l}. \quad (3.42)$$

Момент и угол наклона правого сечения при этом связаны соотношением

$$M^e = \frac{EJ_2}{l}\Theta|_{s=l}. \quad (3.43)$$

Коэффициент при угле наклона сечения назовем изгибной жесткостью стержня.

3.4. Связь между дискретным и континуальным подходами

Несомненным плюсом стержневых моделей является то, что математический аппарат механической теории стержней хорошо развит, а сама модель интуитивно понятна. Кроме того, стержневые модели вошли во все стандартные конечно-элементные компьютерные пакеты, что позволяет строить сложные конструкции на их основе. Таким образом, важна возможность использования их для моделирования наносистем и наноматериалов.

Представим, что взаимодействие между двумя атомами углерода осуществляется посредством упругого стержня, работающего на сжатие–растяжение, изгиб и кручение. Подобным стержнем моделируется взаимодействие электронных облаков, которые формируют направленную ковалентную химическую связь. Ясно, что упругие характеристики этого стержня должны быть подобраны так, чтобы полученная в результате

модель удовлетворяла экспериментальным значениям упругих характеристик исследуемого кристалла. В главе 4 показано, что эта же связь может быть описана с помощью моментного подхода, причем характеристики моментного взаимодействия можно определить для графена и алмаза. Цель данной работы — исследование связи моментного и стержневого подходов и определение необходимых характеристик стержней по известным значениям моментных характеристик.

Рассмотрим систему из двух частиц, одна из которых жестко закреплена, а вторая сместилась относительно первой на вектор \mathbf{u}_* и совершила поворот, заданный вектором поворота ϕ_* . Согласно моментному подходу, между частицами начали действовать сила и момент взаимодействия (3.3), которые характеризуются компонентами c_A , c_D и c_z . С другой стороны, можно представить, что рассматриваемые частицы соединены упругим стержнем, левый конец которого закреплен, а правый смещен из положения равновесия на вектор \mathbf{u}_* и повернут на угол ϕ_* . В результате в стержне возникают усилия, зависящие от \mathbf{u}_* и ϕ_* . Уравнения статики (3.21) для них дают

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}_0 = \text{const}, \quad \mathbf{M} = \mathbf{M}_0 - \mathbf{t} \times \mathbf{N}_0 s. \quad (3.44)$$

На основании (3.44) введем обозначения для силы и момента, вычисленных на конце стержня:

$$\mathbf{N}_* = \mathbf{N}_0 = \text{const}, \quad \mathbf{M}_* = \mathbf{M}_0 - \mathbf{t} \times \mathbf{N}_0 l. \quad (3.45)$$

С другой стороны, согласно (3.19),

$$\mathbf{N} = \mathcal{A} \cdot \mathbf{u}' + \mathbf{t} \times \phi, \quad \mathbf{M} = \mathcal{C} \cdot \phi'. \quad (3.46)$$

Решая совместно системы (3.44) и (3.46), получаем выражения для векторов смещения и поворота:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \mathcal{A}^{-1} \cdot \mathbf{N}_0 s - \mathbf{t} \times \left[\mathcal{C}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{2} \mathbf{M}_0 s^2 - \frac{1}{6} \mathbf{t} \times \mathbf{N}_0 s^3 \right) + \phi_0 s \right] + \mathbf{u}_0, \\ \phi &= \mathcal{C}^{-1} \cdot \left(\mathbf{M}_0 s - \frac{1}{2} \mathbf{t} \times \mathbf{N}_0 s^2 \right) + \phi_0. \end{aligned} \quad (3.47)$$

С учетом граничных условий

$$\begin{aligned} \mathbf{u}|_{s=0} &= 0, & \boldsymbol{\phi}|_{s=0} &= 0, \\ \mathbf{u}|_{s=l} &= \mathbf{u}_*, & \boldsymbol{\phi}|_{s=l} &= \boldsymbol{\phi}_* \end{aligned} \quad (3.48)$$

находим

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_0 &= 0, & \boldsymbol{\phi}_0 &= 0, \\ \boldsymbol{\phi}_* &= \mathcal{C}^{-1} \cdot \left(\mathbf{M}_0 l - \frac{1}{2} \mathbf{t} \times \mathbf{N}_0 l^2 \right), \\ \mathbf{u}_* &= \mathcal{A}^{-1} \cdot \mathbf{N}_0 l - \mathbf{t} \times \left[\mathcal{C}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{2} \mathbf{M}_0 l^2 - \frac{1}{6} \mathbf{t} \times \mathbf{N}_0 l^3 \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Разрешим системы (3.45) и (3.49) относительно \mathbf{u}_* и $\boldsymbol{\phi}_*$. В результате действующую на конце стержня силу можно привести к виду

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_* &= \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_*, & \boldsymbol{\varepsilon}_* &= \mathbf{u}_* + \frac{1}{2} \mathbf{t} \times \boldsymbol{\phi}_* l, \\ \mathbf{A} &= \left[\mathcal{A}^{-1} l - \frac{1}{12} (\mathbf{t} \times \mathcal{C}^{-1} \times \mathbf{t}) l^3 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Сравнивая последние соотношения с (3.3)–(3.5), видим, что нам удалось получить силу взаимодействия в той же форме, в какой она была получена при использовании дискретного подхода. Для определения компонент тензора \mathbf{A} используем следующее свойство: пусть некий тензор второго ранга представляется в виде

$$\Lambda = \lambda_1 \mathbf{t} \mathbf{t} + \lambda_2 \mathbf{d}_1 \mathbf{d}_1 + \lambda_3 \mathbf{d}_2 \mathbf{d}_2. \quad (3.51)$$

Обратный тензор в этом случае имеет вид

$$\Lambda^{-1} = \frac{1}{\lambda_1} \mathbf{t} \mathbf{t} + \frac{1}{\lambda_2} \mathbf{d}_1 \mathbf{d}_1 + \frac{1}{\lambda_3} \mathbf{d}_2 \mathbf{d}_2. \quad (3.52)$$

Используя это и подставляя выражения (3.20), найдем интересующие нас жесткости:

$$c_A = \mathbf{t} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{t} = \frac{ES}{l}, \quad c_D = \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{d}_1 = \frac{12kEJ_2S}{kSl^3 + 24J_2(1+\nu)l}. \quad (3.53)$$

Момент, вычисленный на конце стержня, можно представить в виде, аналогичном (3.7):

$$\mathbf{M}_* = \boldsymbol{\varepsilon}_{1*} \cdot \tilde{\mathbf{B}} + \tilde{\mathbf{C}} \cdot \boldsymbol{\kappa}_{1*}, \quad (3.54)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{B}} &= -\frac{1}{2}\mathbf{t} \times \mathbf{A}l, & \tilde{\mathbf{C}} &= \frac{1}{l}\mathbf{C} - \frac{1}{4}\mathbf{t} \times \mathbf{A} \times \mathbf{t}l^2, \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{1*} &= \mathbf{u} + (\mathbf{t} \times \boldsymbol{\phi}_*)l, & \boldsymbol{\kappa}_{1*} &= \boldsymbol{\phi}_*. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Используя (3.7), изгибная жесткость c_z может быть найдена по формуле

$$c_z = \frac{1}{l}\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{d}_2 = \frac{EJ_2}{l}. \quad (3.56)$$

Отметим, что из выражений (3.55) легко также получить жесткость на кручение упругого стержня вокруг своей оси, аналога которой нет в рассматриваемой нами моментной постановке:

$$c_\tau = \frac{1}{l}\mathbf{t} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{t} = \frac{GJ_r}{l}. \quad (3.57)$$

Значения коэффициентов, полученных в этой части из общих соображений, совпадают с коэффициентами, имеющими аналогичный физический смысл, полученными ранее на основании решения серии модельных задач. Так, продольная и поперечная жесткости совпадают с модулями (3.53), а жесткость на изгиб из (3.43) — с (3.56). Заметим, что, как и следовало ожидать, общий подход дал соответствие “дискретной” поперечной жесткости и жесткости, полученной в результате решения задачи об изгибе стержня при использовании модели Тимошенко. Однако очевидно, что поперечной жесткости из (3.53) с целью упрощения при необходимости можно поставить в соответствие коэффициент из (3.33), который получается при использовании модели Эйлера.

Найденные коэффициенты позволяют использовать аналогию подходов для решения необходимых задач. Продемонстрируем это на примере. Рассмотрим задачу о смещении одной из частиц при неподвижной второй частице под действием постоянной силы. Связь между силой и смещением для этой задачи определяется соотношением (3.14). В континуальной

постановке этой задаче соответствует задача об изгибе стержня силой, приложенной на одном из концов, при закрепленном втором конце. Воспользуемся аналогией и подставим (3.33) и (3.56) в (3.14). В результате, как и следовало ожидать, получим (3.35).

3.5. Определение параметров стержневой модели решетки графена

Представим себе, что связь между двумя атомами в кристаллической решетке моделируется линейно-упругими круглыми в сечении стержнями постоянного диаметра с длиной, равной длине межатомной связи. Тогда площадь, момент инерции сечения и геометрическая жесткость на кручение (полярный момент) примут вид, соответственно,

$$S = \frac{\pi d^2}{4}, \quad J_2 = \frac{\pi d^4}{64}, \quad J_r = J_p = \frac{\pi d^4}{64}. \quad (3.58)$$

Воспользуемся моделью Эйлера для определения упругих характеристик стержня. Из (3.53) и (3.33) с учетом (3.58) получим выражения для модуля Юнга и диаметра через значения продольной и поперечной жесткостей связи:

$$E = \frac{3c_A^2}{\pi l C_D}, \quad d = \frac{2\sqrt{3}}{3} \sqrt{\frac{c_D}{c_A}} l, \quad (3.59)$$

которые полностью определяют поведение стержня для данной модели.

Подставляя (3.58), (3.59) в (3.56) и (3.57), можем получить выражение для изгибной и крутильной жесткостей:

$$c_z = \frac{c_D l^2}{12}, \quad c_\tau = \frac{c_D l^2}{12(1 + \nu)}. \quad (3.60)$$

Параметры c_A и c_D могут быть однозначно определены из упругих характеристик материала. В частности, в [23] показано, как определить такие характеристики для графена. Из (3.60) следует, что изгибная жесткость также может быть однозначно определена. При этом крутильная жесткость содержит независимый параметр — коэффициент Пуассона, который, вообще говоря, остается неопределенным для данного стержня.

Воспользуемся данными для жесткостей связи графена, полученных в [23] на основе экспериментальных данных из [48]:

$$c_A = 730,2 \text{ Н/м}, \quad c_D = 401,6 \text{ Н/м}, \quad l = 0,142 \text{ нм}. \quad (3.61)$$

Подставляя эти данные в (3.59), получим

$$E = 8,928 \text{ ТПа}, \quad d = 0,122 \text{ нм}. \quad (3.62)$$

Таким образом, нам удалось определить параметры стержня Бернулли–Эйлера, которые могут быть использованы для моделирования упругих свойств графена. Параметры модели Тимошенко не могут быть определены однозначно без дополнительного условия на коэффициент Пуассона, который входит в выражение для поперечной жесткости в (3.53). Однако, используя (3.61), можно выразить диаметр стержня и из условия его положительности получить область возможных значений коэффициента Пуассона:

$$-1 < \nu < -0,252. \quad (3.63)$$

Заметим, что при $\nu \rightarrow -0,252$ диаметр стержня неограниченно возрастает, а при $\nu \rightarrow -1$ выражение для изгибной жесткости становится равным полученному ранее с помощью модели Бернулли–Эйлера и дает значение $d = 0,122 \text{ нм}$.

Для проверки полученных значений модуля Юнга и диаметра стержня по модели Бернулли–Эйлера была решена задача об одноосном растяжении графенового слоя с помощью метода конечных элементов. С учетом симметрии по двум направлениям рассмотрена четверть слоя размером приблизительно $1,8 \times 1,0 \text{ нм}^2$. Полученный модуль Юнга графена составил $345\text{--}370 \text{ Н/м}$, что довольно близко к теоретическому значению (погрешность менее 6 %). Таким образом, модель балки Бернулли–Эйлера дает хорошее приближение к эксперименту при решении задач о малом растяжении графенового листа. Однако если стержни, составляющие конструкцию, вынуждены работать на изгиб, следует ожидать худшего совпадения с теоретическими результатами.

3.6. Модели на основе трехмерной теории упругости

Из (3.61), (3.62) следует, что при использовании стержневых моделей минимальный диаметр стержня получается соразмерным межатомному расстоянию. Очевидно, это не соответствует границам применения теории тонких стержней, поэтому стержневые модели с найденными параметрами могут давать большую погрешность при описании межатомного взаимодействия, особенно в задачах, связанных со сдвигом и изгибом межатомных связей. Более разумным представляется использование моделирования межатомных связей толстыми стержнями, описание которых осуществляется в рамках классической линейной теории упругости.

Рассмотрим изотропную пластину, имеющую в одном направлении (вдоль оси x) толщину l , а по двум другим осям уходящую в бесконечность (рис. 3.1).

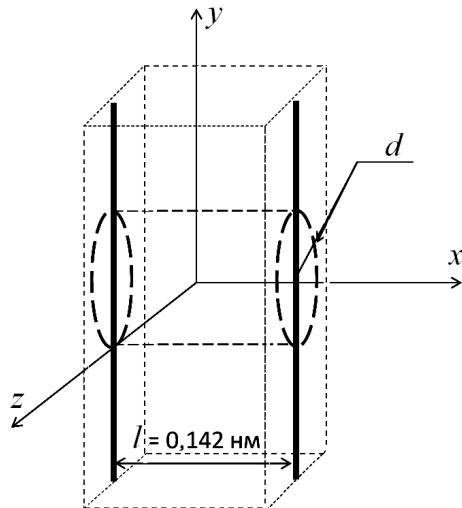


Рис. 3.1. Трехмерная модель межатомной связи

Пластина находится в равновесии, и на нее не действуют внешние объемные силы. Уравнение равновесия имеет вид [37]

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} &= 0, & \boldsymbol{\tau} &= \lambda \operatorname{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} + 2G\boldsymbol{\varepsilon}, \\ \boldsymbol{\varepsilon} &= \frac{1}{2} (\nabla u + (\nabla u)^T), & \lambda &= K - \frac{2}{3}G, \end{aligned} \quad (3.64)$$

где \mathbf{E} — единичный тензор в трехмерном пространстве; K — модуль объемного сжатия; G — модуль сдвига.

Сначала рассмотрим растяжение пластины вдоль оси x с граничными условиями

$$u|_{x=0} = 0, \quad u|_{x=l} = u_* = \text{const.} \quad (3.65)$$

Будем искать решение системы уравнений (3.64) в виде

$$\mathbf{u} = \alpha x \mathbf{i}, \quad (3.66)$$

где \mathbf{i} — орт, направленный вдоль оси x ; α — неизвестный параметр.

Решение в таком виде позволяет вычислить тензор напряжений

$$\boldsymbol{\tau}_* = \lambda \alpha \mathbf{E} + 2G\alpha \mathbf{i}\mathbf{i}. \quad (3.67)$$

Рассмотрим эквивалентную силу, порожденную возникшим в результате растяжения напряжением, действующую на круге с диаметром d в направлении оси x :

$$\mathbf{F} = \frac{\pi d^2}{4} \mathbf{i} \cdot \boldsymbol{\tau}_*. \quad (3.68)$$

Используя граничные условия, можем вычислить неизвестный параметр α и определить жесткость, которая в нашем случае соответствует продольной жесткости межатомной связи:

$$c_A = \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{i}}{u_*} = \frac{\pi d^2}{4l} \left(K + \frac{4}{3}G \right). \quad (3.69)$$

Для определения поперечной жесткости связи рассмотрим задачу чистого сдвига, реализованного в пластине. Решение будем искать в виде

$$\mathbf{u} = \beta x \mathbf{j}, \quad (3.70)$$

где \mathbf{j} — орт, направленный вдоль оси y ; β — неизвестный параметр, который находится из граничных условий, аналогичных (3.65). Нетрудно убедиться, что тензор напряжений принимает вид

$$\boldsymbol{\tau}_{**} = G\beta(\mathbf{i}\mathbf{j} + \mathbf{j}\mathbf{i}). \quad (3.71)$$

Эквивалентная сила, действующая вдоль оси y на круглом сечении диаметром d , вычисляется по формуле

$$\mathbf{F} = \frac{\pi d^2}{4} \mathbf{j} \cdot \boldsymbol{\tau}_{**}, \quad (3.72)$$

откуда может быть найдена поперечная жесткость

$$c_D = \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{j}}{u_*} = \frac{\pi d^2 G}{4l}. \quad (3.73)$$

Используя связь между упругими характеристиками [37]

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad G = \frac{E}{2(1 + \nu)}, \quad (3.74)$$

получаем из (3.69) и (3.73) систему уравнений относительно E , ν и d . Так как отношение c_A и c_D является функцией лишь одного параметра — коэффициента Пуассона, он может быть определен однозначно:

$$\nu = -0,111. \quad (3.75)$$

Оставшиеся параметры — модуль Юнга материала и диаметр сечения — не могут быть определены одновременно. Необходимо задание дополнительного соотношения. В качестве такого соотношения может выступать значение модуля Юнга из (3.62). Тогда

$$E = 8,928 \text{ ТПа}, \quad d = 0,120 \text{ нм}. \quad (3.76)$$

Если же задать в качестве дополнительного соотношения значения диаметра сечения из (3.62), получим

$$E = 8,674 \text{ ТПа}, \quad d = 0,122 \text{ нм}. \quad (3.77)$$

В заключение сведем в табл. 3.1 основные параметры трех рассмотренных в этой главе моделей.

Фактически модель Бернулли – Эйлера представляет собой предельный случай модели, построенной применением теории упругости, который получается в предположении, что диаметр стержня мал по сравнению с его длиной.

Таблица 3.1. Значения параметров моделей: МБЭ — модель Бернулли–Эйлера, МТ — модель Тимошенко, МТС1/МТС2 — модель толстого стержня с первым/вторым набором параметров

Модель	c_A	c_D	E , ТПа	ν	d , нм
МБЭ	$\frac{E\pi d^2}{4l}$	$\frac{3}{16} \frac{E\pi d^4}{l^3}$	8,928	—	0,122
МТ	$\frac{E\pi d^2}{4l}$	$\frac{3}{16} \frac{E\pi^3 d^4}{\pi^2 l^3 + 18d^2(1+\nu)l}$	< 8,928	$[-1; -0,252]$	$> 0,122$
МТС1	$\frac{E\pi d^2}{4l} \frac{1-\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}$	$\frac{E\pi d^2}{8l(1+\nu)}$	8,928	-0,111	0,120
МТС2	$\frac{E\pi d^2}{4l} \frac{1-\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}$	$\frac{E\pi d^2}{8l(1+\nu)}$	8,674	-0,111	0,122

Из данных, представленных в таблице, следует, что разница между упругими характеристиками стержней, полученных по этим двум моделям, составляет не более 3 %. Это означает, что краевой эффект, которым мы пренебрегли, рассматривая задачу теории упругости для бесконечной пластины, вносит незначительный вклад в решение.

3.7. Выводы

Предложен подход, позволяющий связать дискретное описание взаимодействия частиц, моделирующих атомы решетки, и континуальное описание с помощью классической теории стержней. Соотношения, полученные в результате применения этого подхода для продольной и изгибной жесткости стержня, совпадают с полученными ранее в [71, 87]. Однако в этих работах параметры стержней определяются, в частности, из сравнения энергии изгиба стержня с энергией изменения угла между атомными связями. Предложено сравнивать поперечную жесткость стержня с поперечной жесткостью связи, определенной на основании моментной теории. В результате определены параметры стержней, соответствующие кристаллической решетке графена.

Глава 4

Изгиб графена

Рассматриваются дискретная механическая и эквивалентная континуальная модели графенового листа. Из сопоставления моделей определяется связь между свойствами материала на макроуровне и параметрами связи на микроуровне. Определяется изгибная жесткость графенового листа.

4.1. Общие сведения

В недеформированном состоянии графеновый лист представляет собой двумерную гексагональную структуру, где атомы углерода, находящиеся в узлах шестиугольников, связаны с соседними атомами ковалентной связью. Для описания механического поведения такой системы используются различные подходы. Широко распространен подход с использованием многочастичных межатомных потенциалов, разработанных для углеродных структур (например, [51, 52, 84, 85]). При таком подходе потенциальная энергия рассматриваемой системы записывается как функция положений N частиц, которые считаются материальными точками. Чем больше частиц участвует во взаимодействии, тем больше требуется параметров.

Обычно многочастичные потенциалы содержат большое число параметров, физический смысл которых не всегда ясен. Для моделирования механических свойств материала также используются более наглядные модели, где связь между частицами в узлах решетки описывается механическими элементами, такими как пружины и стержни. Свойства этих

элементов связаны со свойствами связи между атомами углерода. Если свойства связи известны, например, из экспериментальных исследований на микроуровне, можно использовать их как параметры той или иной дискретной механической модели. Также можно сопоставить дискретной модели эквивалентную континуальную и установить связь между свойствами материала на макроуровне и параметрами связи на микроуровне. Таким образом можно решить и обратную задачу: по известным из экспериментальных данных свойствам материала определить параметры связи на микроуровне.

В данной главе рассматривается дискретная модель решетки графена, где учитывается взаимодействие ближайших частиц. Это взаимодействие описывается четырьмя жесткостями связи: на растяжение, кручение, изгиб и сдвиговые деформации. Рассматриваются только линейные деформации. Связь между упругими модулями на макроуровне и параметрами на микроуровне выводится на основе сравнения потенциальной энергии, приходящейся на элементарную ячейку решетки вблизи положения равновесия, с энергией эквивалентной континуальной среды, которую будем называть эквивалентной пластиной. Рассмотренная модель позволяет определить не только упругие модули, отвечающие за растяжение, эффект Пуассона и сдвиговые деформации в плоскости пластины, но и модули, отвечающие за кручение и изгиб. Получена связь между изгибной жесткостью графенового листа и жесткостями связи на микроуровне. Таким образом, используя результаты предыдущей главы (значения жесткостей связи), можно оценить изгибную жесткость графена.

4.2. Дискретная механическая модель решетки графена

Представим дискретную структуру решетки графена как набор частиц, обладающих тремя вращательными и тремя трансляционными степенями свободы. В недеформированном состоянии все частицы лежат в одной плоскости, в узлах правильных шестиугольников. Элементарная

ячейка такой структуры содержит две частицы, каждая из которых связана с тремя ближайшими соседними частицами (рис. 4.1).

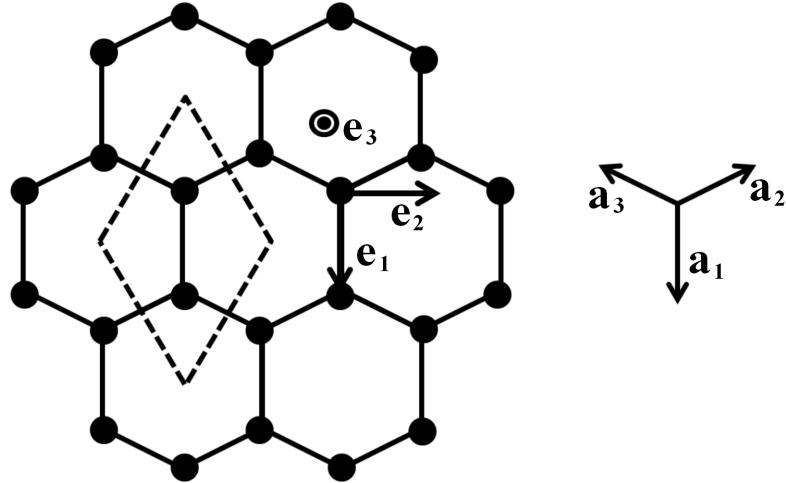


Рис. 4.1. Кристаллическая решетка графена. Показаны базисные векторы и элементарная ячейка

Для упрощения будем считать связи между частицами трансверсально-изотропными и учитывать взаимодействие только ближайших соседей. В данной модели деформацию связи описывают четыре силовые константы: A_1 описывает растяжение связи, A_2 — сдвиговые деформации, C_1 — кручение, C_2 — изгиб связи. Таким образом, учитываются силовые и моментные взаимодействия.

Введем ортонормированный базис $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$, где векторы \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 лежат в плоскости решетки, а вектор \mathbf{e}_3 перпендикулярен ей. Обозначим сонаправленные с векторами $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ оси x, y и z , соответственно. Тогда векторы направления связей можно представить как

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{a}_2 = -\frac{1}{2}\mathbf{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_2, \quad \mathbf{a}_3 = -\frac{1}{2}\mathbf{e}_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_2. \quad (4.1)$$

Смещения и повороты частиц также можно разложить по базису:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= u^x(x, y)\mathbf{e}_1 + u^y(x, y)\mathbf{e}_2 + u^z(x, y)\mathbf{e}_3, \\ \boldsymbol{\varphi} &= \varphi^x(x, y)\mathbf{e}_1 + \varphi^y(x, y)\mathbf{e}_2 + \varphi^z(x, y)\mathbf{e}_3, \end{aligned} \quad (4.2)$$

Пусть длина связи в недеформированном состоянии равна a . Тогда объем элементарной ячейки в этом состоянии будет равен $V_0 = 3\sqrt{3}a^2/2$.

4.3. Потенциальная энергия системы частиц

Потенциальная энергия упругого деформирования кристаллической решетки, приходящаяся на элементарную ячейку решетки, может быть представлена как сумма потенциальных энергий деформирования связей между некоторой отсчетной частицей и ее ближайшими соседями:

$$W = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \Pi_{\alpha}, \quad (4.3)$$

где Π_{α} — потенциальная энергия взаимодействия частицы в ячейке и соседней частицы с индексом α ; V_0 — объем элементарной ячейки.

В рассматриваемом случае индекс α меняется от 1 до 3. Потенциальная энергия Π_{α} может быть представлена как квадратичная форма векторов деформации и тензоров жесткости связи:

$$\Pi_{\alpha} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} \cdot \mathbf{B}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\kappa}_{\alpha} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa}_{\alpha} \cdot \mathbf{C}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\kappa}_{\alpha}. \quad (4.4)$$

где \mathbf{A}_{α} , \mathbf{B}_{α} , \mathbf{C}_{α} — тензоры жесткости связи α , которые содержат информацию о деформировании связи в разных направлениях:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\alpha} &= A_1 \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + A_2 (\mathbf{E} - \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}), \\ \mathbf{C}_{\alpha} &= C_1 \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + C_2 (\mathbf{E} - \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}), \quad a \mathbf{n}_{\alpha} = \mathbf{a}_{\alpha}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

Здесь \mathbf{E} — единичный тензор; вектор $n_{\alpha} = a_{\alpha}/a$, где a — длина связи, \mathbf{a}_{α} соединяет две соседние частицы. Тензор \mathbf{B} равен нулю, если решетка имеет две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, что верно для решетки графена. Векторы деформаций можно представить в виде

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} = \mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u} + \frac{1}{2} \mathbf{a}_{\alpha} \times (\boldsymbol{\varphi}_{\alpha} + \boldsymbol{\varphi}), \quad \boldsymbol{\kappa}_{\alpha} = \boldsymbol{\varphi}_{\alpha} - \boldsymbol{\varphi}. \quad (4.6)$$

Здесь \mathbf{u}_{α} , \mathbf{u} — смещения частицы с индексом α и отсчетной частицы; $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}$, $\boldsymbol{\varphi}$ — их повороты.

Уравнения (4.4) – (4.6) можно подставить в (4.3), и таким образом будет получена потенциальная энергия системы частиц в зависимости от их положения \mathbf{u} , \mathbf{u}_{α} , ориентации $\boldsymbol{\varphi}$, $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}$, геометрии начальной конфигурации \mathbf{a}_{α} и силовых констант взаимодействия A_1 , A_2 , C_1 , C_2 .

4.4. Эквивалентная пластина

Для вывода эквивалентной пластины используем подход, предложенный в [20, 23]. Сопоставим смещениям и поворотам частицы смещения и повороты элемента сплошной среды: $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r})$, $\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — радиус-вектор в начальной конфигурации. Тогда смещения и повороты соседних частиц можно представить в виде $\mathbf{u}_\alpha = \mathbf{u}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_\alpha)$, $\boldsymbol{\varphi}_\alpha = \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_\alpha)$. Воспользуемся длинноволновым приближением, которое состоит в том, что рассматриваемые длины волн значительно превосходят начальное межатомное расстояние между ближайшими соседями a_α , принимаемое малым параметром. Тогда смещения и повороты можно представить в виде разложения

$$\mathbf{u}_\alpha = \mathbf{u} + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u} + \eta \boldsymbol{\zeta}, \quad \boldsymbol{\varphi}_\alpha = \boldsymbol{\varphi} + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \boldsymbol{\varphi} + \eta \boldsymbol{\psi}. \quad (4.7)$$

Здесь ∇ — дифференциальный набла-оператор. Параметр η равен единице, если в элементарной ячейке решетки содержатся две частицы, если одна частица — он равен нулю. Векторы $\boldsymbol{\zeta}$, $\boldsymbol{\psi}$ обозначают относительные смещения и повороты частиц из разных подрешеток, составляющих полную решетку. Выражения (4.7) могут быть подставлены в (4.3). Затем необходимо найти векторы $\boldsymbol{\zeta}$, $\boldsymbol{\psi}$ из условия обеспечения ими сдвига одной подрешетки относительно другой, соответствующего минимуму энергии деформирования:

$$\frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\zeta}} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\psi}} = 0. \quad (4.8)$$

После получения выражения для векторов $\boldsymbol{\zeta}$, $\boldsymbol{\psi}$ из условия (4.8) плотность энергии эквивалентной пластины W будет иметь вид

$$W = W(\nabla \mathbf{u}, \nabla \boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\varphi}, A_1, A_2, C_1, C_2). \quad (4.9)$$

Она также может быть представлена в виде квадратичной формы тензоров жесткости четвертого ранга и тензоров деформаций:

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^4 \mathbf{A} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^4 \mathbf{B} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa} \cdot \cdot {}^4 \mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\kappa}. \quad (4.10)$$

Тензоры деформаций имеют вид

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \nabla \mathbf{u} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi}, \quad \boldsymbol{\kappa} = \nabla \boldsymbol{\varphi}. \quad (4.11)$$

Для получения соотношений между силовыми константами взаимодействий на микроуровне и компонентами тензоров жесткости необходимо сравнить выражения для энергий (4.10) и (4.11).

4.5. Упругие модули эквивалентной пластины

Последовательность описанных выше действий позволяет получить выражение для энергии (4.9) в развернутой форме. Для проведения последующих сравнений полученного выражения с выражением для энергии пластины (4.10) с учетом (4.11) удобнее работать с покомпонентной записью. Нужно приравнять множители перед производными по пространственным координатам компонент вектора смещений и вектора поворота, а также перед компонентами вектора поворота в выражениях (4.9) и (4.10). Таким образом можно получить связь между параметрами дискретной модели и упругими модулями (компонентами тензоров жесткости) эквивалентной пластины для решетки любого вида. В данном случае для решетки графена соотношения между компонентами тензоров жесткости ${}^4\mathbf{A}$ и ${}^4\mathbf{C}$ и параметрами взаимодействия на микроуровне A_1, A_2, C_1, C_2 получаются следующие:

$$\begin{aligned} A_{1111} &= A_{2222} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{A_1(A_1+3A_2)}{A_1+A_2}, & C_{1111} &= C_{2222} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{C_1(C_1+3C_2)}{C_1+C_2}; \\ A_{1122} &= A_{2211} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{A_1(A_1-A_2)}{A_1+A_2}, & C_{1122} &= C_{2211} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{C_1(C_1-C_2)}{C_1+C_2}; \\ A_{1212} &= A_{2121} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{A_2(A_2+3A_1)}{A_1+A_2}, & C_{1212} &= C_{2121} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{C_2(C_2+3C_1)}{C_1+C_2}; \\ A_{1221} &= A_{2112} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{A_2(A_1-A_2)}{A_1+A_2}, & C_{1221} &= C_{2112} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{C_2(C_1-C_2)}{C_1+C_2}; \\ A_{3131} &= A_{3232} = \frac{\sqrt{3}}{3} A_2, & C_{3131} &= C_{3232} = \frac{\sqrt{3}}{3} C_2. \end{aligned} \quad (4.12)$$

В левой колонке (4.12) представлены ненулевые компоненты тензора ${}^4\mathbf{A}$, в правой — тензора ${}^4\mathbf{C}$. Эквивалентная решетка графена пластина обладает двумя плоскостями симметрии (базисными плоскостями), а также симметрией вращения (инвариантна относительно поворотов вокруг нормали \mathbf{e}_3). Тензоры жесткости должны иметь такую же симметрию согласно принципу Кюри, что отражено в (4.12): только такой набор ненулевых компонент и равенство нулю тензора ${}^4\mathbf{B}$ обеспечивают указанную симметрию. Компоненты из (4.12) не являются независимыми, можно выразить некоторые из них через другие:

$$A_{1212} + A_{1221} = A_{1111} - A_{1122}, \quad C_{1212} + C_{1221} = C_{1111} - C_{1122}. \quad (4.13)$$

Еще одно соотношение может быть получено из системы уравнений (4.12):

$$A_{3131} = \frac{A_{1111}^2 - A_{1122}^2}{3A_{1122} + A_{1111}}, \quad C_{1221} = \frac{C_{1122}(C_{1111} - C_{1122})}{3C_{1122} + C_{1111}}. \quad (4.14)$$

Для того чтобы понять, какие компоненты отвечают за ту или иную деформацию, запишем соотношения упругости в покомпонентной записи. Тензор ${}^4\mathbf{A}$ связывает тензор силовых напряжений \mathbf{T} и тензор деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}$, а тензор ${}^4\mathbf{C}$ — тензор моментных напряжений \mathbf{M} и тензор деформаций $\boldsymbol{\kappa}$:

$$\begin{aligned} T_{11} &= A_{1111}\varepsilon_{11} + A_{1122}\varepsilon_{22}, & T_{22} &= A_{2211}\varepsilon_{11} + A_{2222}\varepsilon_{22}, \\ T_{21} &= A_{1221}\varepsilon_{12} + A_{1212}\varepsilon_{21}, & T_{12} &= A_{2121}\varepsilon_{12} + A_{2112}\varepsilon_{21}, \\ T_{13} &= A_{3131}\varepsilon_{13}, & T_{23} &= A_{3232}\varepsilon_{23}, \\ M_{11} &= C_{1111}\kappa_{11} + C_{1122}\kappa_{22}, & M_{22} &= C_{2211}\kappa_{11} + C_{2222}\kappa_{22}, \\ M_{21} &= C_{1221}\kappa_{12} + C_{1212}\kappa_{21}, & M_{12} &= C_{2121}\kappa_{12} + C_{2112}\kappa_{21}, \\ M_{13} &= C_{3131}\kappa_{13}, & M_{32} &= C_{3232}\kappa_{23}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Компоненты тензоров деформации $\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\kappa}$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= u_{,x}^x, \quad \varepsilon_{12} = u_{,x}^y - \varphi^z, \quad \varepsilon_{13} = u_{,x}^z + \varphi^y, \quad \varepsilon_{21} = u_{,y}^x + \varphi^z, \\ \varepsilon_{22} &= u_{,y}^y, \quad \varepsilon_{23} = u_{,y}^z - \varphi^x, \quad \kappa_{11} = \varphi_{,x}^x, \quad \kappa_{21} = \varphi_{,y}^x, \\ \kappa_{12} &= \varphi_{,x}^y, \quad \kappa_{22} = \varphi_{,y}^y, \quad \kappa_{13} = \varphi_{,x}^z, \quad \kappa_{23} = \varphi_{,y}^z. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Исходя из этих соотношений, можно определить физический смысл различных компонент тензоров жесткости. Коэффициент A_{1111} описывает свойства материала на растяжение, A_{1122} — эффект Пуассона, A_{1212} и A_{1221} связывают сдвиговые деформации и напряжения в плоскости векторов \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 , а A_{3131} — в ортогональной плоскости. C_{1111} описывает свойства материала на кручение, а C_{1221} — аналог эффекта Пуассона в случае кручений. Из выражений (4.12) следует, что эффект Пуассона исчезает, если $A_1 = A_2$. Подобный эффект происходит и при $C_1 = C_2$: нет скручивания материала в направлении, ортогональном направлению приложения крутящего момента.

На практике для определения всех упругих модулей зачастую не хватает экспериментальных данных, поэтому для определения параметров связи на микроуровне по известным упругим модулям материала на макроуровне необходимо рассмотреть упрощенную теорию. Это делается для того, чтобы сократить количество неизвестных модулей. Предположим, что в плоскости отсутствуют моментные напряжения. В рамках безмоментной теории упругости тензоры напряжений и деформаций симметричны [23]. Тогда, согласно (4.15), тензор жесткости ${}^4\mathbf{A}$ должен быть инвариантен по отношению к транспозиции пар индексов 12 и 21. По этой причине введем новую компоненту A_{1212}^* , соответствующую упрощенной теории, в виде $(A_{1212} + A_{1221})/2$:

$$A_{1212}^* = A_{1221}^* = A_{2121}^* = A_{2112}^* = \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2}. \quad (4.17)$$

Выражения, полученные для компонент тензора ${}^4\mathbf{A}$, соответствующих деформациям в плоскости (все, кроме A_{3131} и A_{3232}), полностью совпадают с результатами, опубликованными в [23].

Определим изгибную жесткость D как коэффициент между моментным напряжением в сечении, ортогональном \mathbf{e}_1 , и деформацией κ_{12} (или же \mathbf{e}_2 и κ_{21}). Тогда

$$D = C_{1212} = C_{2121} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{C_2(C_2 + 3C_1)}{C_1 + C_2}. \quad (4.18)$$

Таким образом, зная изгибную и крутильную жесткости ковалентной связи C_1 и C_2 , можем определить изгибную жесткость графенового

листа. Остается открытым вопрос, как определить жесткости C_1 и C_2 . Например, они могут быть определены через известные из экспериментальных данных [23] жесткости ковалентной связи на растяжение и сдвиг A_1 и A_2 с учетом стержневой модели, рассмотренной в главе 3. Используя соотношения (3.50), (3.51) и (3.53), оценим значения изгибной жесткости графена: $0,36 \leq D \leq 0,58 \text{ нН}\cdot\text{нм}$.

4.6. Выводы

Рассмотрена дискретная механическая модель решетки графена, учитывающая моментное взаимодействие, и эквивалентная ей в длинноволновом приближении континуальная модель, представляющая собой модель пластины. Взаимодействие частиц в дискретной модели описывается четырьмя параметрами — продольной, поперечной, изгибной и крутильной жесткостями углеродной связи. Устанавливается соответствие этих параметров упругим модулям эквивалентной пластины. Показано, что изгибная жесткость графенового листа является функцией исключительно крутильной и изгибной жесткостей связи. С использованием стержневой модели, рассмотренной в главе 3, можно выразить крутильную и изгибную жесткости через продольную и поперечную, а последние могут быть найдены из экспериментальных данных.

Глава 5

Сильное деформирование и разрушение графена

На примере графена рассматривается подход к построению парных моментных потенциалов для описания упругих и прочностных свойств кристаллических твердых тел, состоящих из частиц с вращательными степенями свободы. Выведены формулы, связывающие силы и моменты межчастичного взаимодействия с потенциальной энергией. Проводится построение моментного потенциала для sp^2 -углерода. Определяется связь параметров потенциала с характеристиками межатомной связи. Параметры потенциала калибруются с использованием известных экспериментальных данных для графена. Проводится молекулярно-динамическое моделирование деформирования и разрушения графена. Показано, что предлагаемый потенциал позволяет описать все упругие и прочностные характеристики графена в пределах погрешности известных экспериментальных данных.

5.1. Парное потенциальное взаимодействие частиц с вращательными степенями свободы

Один из подходов к описанию механических свойств кристаллов с неплотной упаковкой — использование парных моментных взаимодействий [3, 21, 22, 23, 32]. В рамках данного подхода в качестве модели атома в кристалле используется точечное твердое тело (или тело-точка [19]). В дальнейшем для краткости будем называть такие тела частицами. Каждая частица обладает трансляционными и вращательными степенями свободы. Взаимодействия между частицами осуществляются посред-

ством сил и моментов, зависящих от взаимного расположения и ориентации частиц. В предыдущих главах используется линейное моментное взаимодействие. Предполагается, что перемещения и повороты частиц являются малыми, что позволяет представить потенциальную энергию взаимодействия в виде квадратичной формы линейных векторов деформации. Определяется связь параметров взаимодействия с упругими модулями графена в случае малых деформаций. В данной главе рассматриваются сильное нелинейное деформирование и разрушение графена при растяжении. Предлагается подход к построению моментных потенциалов, применимых при больших относительных перемещениях и поворотах частиц. Проводится построение потенциала, описывающего все упругие и прочностные характеристики графена в пределах погрешности известных экспериментальных данных.

Рассмотрим парное моментное взаимодействие в системе тел-точек. Определим связь сил и моментов межчастичного взаимодействия с потенциальной энергией. При описании взаимодействий будем следовать идеям, изложенным в работах [19, 21, 32, 82]. Основные рассуждения проведем для системы, состоящей из двух тел-точек, помеченных индексами 1 и 2. Введем следующие обозначения: $\mathbf{F}_1, \mathbf{M}_1$ — сила и момент, действующие на частицу 1 со стороны частицы 2; $\mathbf{F}_2, \mathbf{M}_2$ — сила и момент, действующие на частицу 2 со стороны частицы 1. Моменты $\mathbf{M}_i, i = 1, 2$, вычислены относительно частиц. В общем случае парных моментных взаимодействий силы, моменты и внутренняя энергия взаимодействия U в системе двух тел-точек удовлетворяют соотношениям (см. например, [23])

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &\stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{F}_1 = -\mathbf{F}_2, & \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{r}_{12} \times \mathbf{F} &= 0, \\ \dot{U} &= \mathbf{F} \cdot \dot{\mathbf{r}}_{12} - \mathbf{M}_1 \cdot \boldsymbol{\omega}_1 - \mathbf{M}_2 \cdot \boldsymbol{\omega}_2, & \mathbf{r}_{12} &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \end{aligned} \tag{5.1}$$

где $\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\omega}_i$ — радиус-вектор и угловая скорость частицы i , соответственно.

Первые два уравнения системы (5.1) — третий закон Ньютона и его аналог для моментов, а третье — приведенное уравнение баланса энергии. Определим связь сил и моментов с внутренней энергией в случае потенциального взаимодействия частиц. Введем два множества единичных

векторов $\{\mathbf{n}_{1j}\}_{j \in \Lambda_1}$, $\{\mathbf{n}_{2k}\}_{k \in \Lambda_2}$, жестко связанных с соответствующими частицами, где Λ_1, Λ_2 — множества индексов. Будем считать, что введенные множества векторов такие, что с их помощью можно полностью задать ориентацию частиц. Очевидно, для этого они должны содержать как минимум по два неколлинеарных вектора. Максимальное число векторов при этом не ограничивается и не влияет на проводимые рассуждения. В силу определения для векторов \mathbf{n}_{ij} выполняется уравнение Пуассона

$$\dot{\mathbf{n}}_{ij} = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{n}_{ij}, \quad j \in \Lambda_i, \quad i = 1, 2. \quad (5.2)$$

В общем случае внутренняя энергия взаимодействия U зависит от относительного положения и ориентации частиц. Относительное положение определяется вектором $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. Ориентация частиц однозначно задается с помощью векторов $\{\mathbf{n}_{1j}\}_{j \in \Lambda_1}$, $\{\mathbf{n}_{2k}\}_{k \in \Lambda_2}$. Тогда можно записать формальное представление внутренней энергии:

$$U = U(\mathbf{r}_{12}, \{\mathbf{n}_{1j}\}_{j \in \Lambda_1}, \{\mathbf{n}_{2k}\}_{k \in \Lambda_2}). \quad (5.3)$$

Вычислим производную функции U по времени:

$$\dot{U} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_{12}} \cdot \dot{\mathbf{r}}_{12} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j \in \Lambda_i} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}_{ij}} \cdot \dot{\mathbf{n}}_{ij}. \quad (5.4)$$

С другой стороны, для \dot{U} выполняется система уравнений (5.1). Подставляя в формулу (5.4) уравнение Пуассона (5.2) и вычитая получившееся уравнение из последнего уравнения системы (5.1), получим

$$\left(\mathbf{F} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right) \cdot \dot{\mathbf{r}}_{12} - \sum_{i=1}^2 \left(\mathbf{M}_i - \sum_{j \in \Lambda_i} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}_{ij}} \times \mathbf{n}_{ij} \right) \cdot \boldsymbol{\omega}_i = 0. \quad (5.5)$$

Предположим, что величины, стоящие в скобках, не зависят от $\dot{\mathbf{r}}_{12}$, $\boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2$. Тогда в силу произвольности $\dot{\mathbf{r}}_{12}, \boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2$ получим выражения для вычисления сил и моментов:

$$\mathbf{F} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_{12}}, \quad \mathbf{M}_1 = \sum_{j \in \Lambda_1} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}_{1j}} \times \mathbf{n}_{1j}, \quad \mathbf{M}_2 = \sum_{k \in \Lambda_2} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}_{2k}} \times \mathbf{n}_{2k}. \quad (5.6)$$

Таким образом, при известной потенциальной энергии (5.3) формулы (5.6) служат для определения сил и моментов, действующих между частицами.

Формулы (5.6) впервые были получены в работе [82]. Однако их вывод, предложенный в работе [82], существенно отличается от приведенного выше. Для сравнения повторим часть вывода из работы [82], используя также обзорную статью [44]. Предположим, что потенциальная энергия системы двух частиц имеет вид (5.3). Рассмотрим поворот частицы 1 на угол φ вокруг вектора \mathbf{e}_k , принадлежащего к неподвижному ортонормированному базису. Для возникающего при этом момента \mathbf{M}_1 в работе [44] используется определение

$$\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{e}_k = -\frac{\partial U}{\partial \varphi}. \quad (5.7)$$

Вычисляя производную в правой части и учитывая, что при таком повороте $\mathbf{n}_{1j} = \mathbf{n}_{1j}(\varphi)$, получим

$$\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{e}_k = - \sum_{j \in \Lambda_1} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}_{1j}} \cdot \frac{\partial \mathbf{n}_{1j}}{\partial \varphi} = \mathbf{e}_k \cdot \sum_{j \in \Lambda_1} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}_{1j}} \times \mathbf{n}_{1j}. \quad (5.8)$$

Здесь использовано уравнение, являющееся следствием уравнения Пуассона:

$$\frac{\partial \mathbf{n}_{1j}}{\partial \varphi} = \mathbf{e}_k \times \mathbf{n}_{1j}. \quad (5.9)$$

Домножая обе части уравнения (5.8) на \mathbf{e}_k и суммируя по $k = 1, 2, 3$, получим выражение для момента, в точности совпадающее со второй из формул (5.6).

Таким образом, оба вывода приводят к одинаковым окончательным выражениям, связывающим силы и моменты с внутренней энергией. Однако при этом идеи, положенные в основу вывода, существенно отличаются. В настоящей работе формулы, связывающие усилия с внутренней энергией, получаются напрямую из уравнения баланса энергии. В работе [82] уравнение баланса энергии не рассматривается. Вместо этого постулируется формула (5.7).

5.2. Объективный моментный потенциал общего вида

Потенциальная энергия взаимодействия между телами-точками должна удовлетворять принципу материальной объективности, т. е. не должна меняться при повороте системы как твердого тела. Данный факт накладывает ограничение на величины, которые могут выступать в роли аргументов потенциальной энергии. Используя векторы $\{\mathbf{n}_{1j}\}_{j \in \Lambda_1}$, $\{\mathbf{n}_{2k}\}_{k \in \Lambda_2}$, связанные с частицами, и вектор \mathbf{r}_{12} , можно сконструировать, например, следующие объективные величины, которые в дальнейшем будем называть инвариантами:

$$r_{12}, \quad \mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}, \quad \mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{2k}, \quad \mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k}, \quad (5.10)$$

где $\mathbf{e}_{12} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$. Здесь и далее в рамках данного раздела $j \in \Lambda_1$, $k \in \Lambda_2$.

Далее приводятся соображения, позволяющие строить моментные потенциалы для моделирования поведения систем достаточно общего вида. Для того чтобы система частиц могла сопротивляться внешним нагрузкам, взаимодействия между частицами должны обладать следующими свойствами. Частицы должны отталкиваться при сближении и притягиваться при удалении, т. е. внутренняя энергия взаимодействия должна зависеть от расстояний r_{12} между частицами. Для устойчивости не плотноупакованных структур, таких как, например, кристаллические решетки графита и алмаза, необходимо, чтобы связи между частицами сопротивлялись не только растяжению/сжатию, но и сдвигу, изгибу и кручению. При сдвиге меняются расстояние r_{12} и углы между векторами \mathbf{n}_{1j} , \mathbf{n}_{2k} и вектором \mathbf{e}_{12} , направленным по связи (т. е. $\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}$, $\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{2k}$). Величины $\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}$, $\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{2k}$ меняются также при изгибе связи. Следовательно, для того чтобы связь между двумя частицами обладала жесткостями на растяжение/сжатие, сдвиг и изгиб, необходимо, чтобы внутренняя энергия системы имела вид

$$U = U(r_{12}, \mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}, \mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{2k}). \quad (5.11)$$

Приведенная форма потенциала обладает двумя важными свойствами. Во-первых, при использовании (5.11) связь обладает нулевой жест-

костью на кручение (поворот одной из частиц вокруг связи не меняет потенциальную энергию). Во-вторых, жесткости на сдвиг и изгиб оказываются связанными. Для того чтобы учесть кручение, необходимо, чтобы внутренняя энергия зависела от инвариантов $\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k}$, причем хотя бы некоторые из векторов $\mathbf{n}_{1j}, \mathbf{n}_{2k}$ не были коллинеарны \mathbf{e}_{12} . Величины $\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k}$ изменяются также при изгибе связи, но не реагируют на сдвиг. Совместное использование инвариантов $\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}, \mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{2k}, \mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k}$ позволяет сделать жесткости на сдвиг, изгиб и кручение независимыми. В результате достаточно общая форма парного моментного потенциала имеет вид

$$U = U(r_{12}, \mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}, \mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{2k}, \mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k}). \quad (5.12)$$

Подобная форма записи моментного потенциала впервые была предложена в работе [82] для моделирования взаимодействия макромолекул. В литературе формула (5.12) активно применяется, например, для моделирования жидких кристаллов [44]. В следующем разделе показано, что формула (5.12) может также использоваться при описании деформирования и разрушения твердых тел [32].

Ранее при выводе формулы (5.6) никак не использовался третий закон Ньютона для моментов. Покажем, что для его выполнения достаточно, чтобы внутренняя энергия удовлетворяла принципу объективности (не менялась при повороте системы как твердого тела). Рассмотрим поворот системы двух частиц как твердого тела на угол φ вокруг оси, имеющей орт \mathbf{e} . При таком повороте векторы $\mathbf{r}_{12}, \mathbf{n}_{1j}, \mathbf{n}_{2k}$ являются функциями φ . С другой стороны, в силу принципа материальной объективности внутренняя энергия не должна зависеть от угла φ , следовательно, выполняется соотношение

$$\frac{\partial U}{\partial \varphi} = 0. \quad (5.13)$$

Подставляя представление для внутренней энергии (5.3) в формулу (5.13) и вычисляя производную, получим

$$\frac{\partial U}{\partial \varphi} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_{12}} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_{12}}{\partial \varphi} + \sum_{j \in \Lambda_i, i=1,2} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}_{ij}} \cdot \frac{\partial \mathbf{n}_{ij}}{\partial \varphi} = \mathbf{e} \cdot (\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{F} - \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2) = 0. \quad (5.14)$$

Здесь при выводе использовано тождество (5.9). Равенство (5.14) должно выполняться для любого вектора \mathbf{e} . Следовательно, в случае объективности потенциальной энергии силы и моменты удовлетворяют второму из уравнений (5.1), что и требовалось доказать.

Таким образом, если внутренняя энергия является объективной функцией, то силы и моменты, вычисленные с использованием формул (5.6), автоматически удовлетворяют третьему закону Ньютона для моментов (5.1). Данный факт является частным случаем теоремы Нетер [77].

5.3. Моментный потенциал для sp^2 -углерода

Применим теорию, изложенную в предыдущем разделе, к описанию ковалентных взаимодействий в sp^2 -углероде. Рассуждения проведем на примере графена. Впервые это сделано в работе [32]. Будем искать потенциал межчастичного взаимодействия в виде (5.12). Для того чтобы добиться необходимой симметрии взаимодействий в графене, векторы, связанные с частицами, выбираются следующим образом. Пусть с частицей номер i связаны единичные векторы $\mathbf{n}_{ij}, j = 1, \dots, 4$. Векторы $\mathbf{n}_{i1}, \mathbf{n}_{i2}, \mathbf{n}_{i3}$ располагаются в одной плоскости под углами $2\pi/3$ друг к другу (рис. 5.1). Аналогично расположены связи в недеформированном графеновом листе.

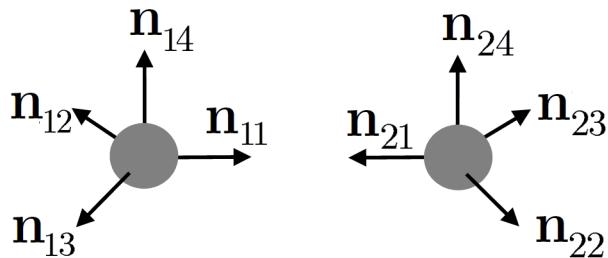


Рис. 5.1. Частицы 1 и 2 и связанные с ними векторы в недеформированном состоянии

Вектор \mathbf{n}_{i4} будем определять соотношением $\mathbf{n}_{i4} = 2\mathbf{n}_{i1} \times \mathbf{n}_{i2}/\sqrt{3}$. В силу симметрии потенциал не должен меняться при перестановке векторов $\mathbf{n}_{ij}, j = 1, 2, 3$, и замене $\mathbf{n}_{i4} \rightarrow -\mathbf{n}_{i4}$. Потребуем, чтобы связи в графене обладали жесткостями на растяжение/сжатие, сдвиг, изгиб и

кручение. Перечисленные виды деформации связи и соответствующее изменение векторов, связанных с частицами, схематично показаны на рис. 5.2.

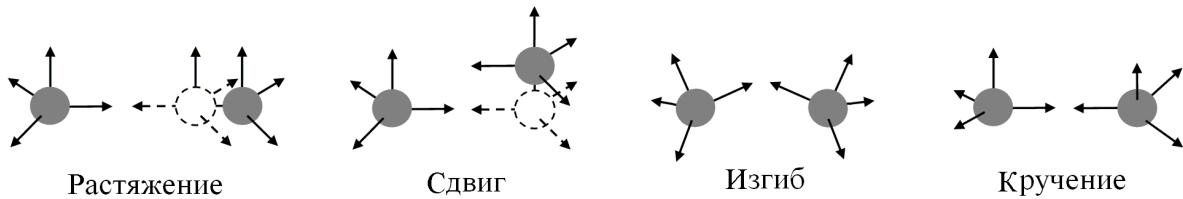


Рис. 5.2. Различные виды деформирования связи и соответствующее изменение векторов, связанных с частицами

Видно, что при растяжении меняется только первый аргумент внутренней энергии (5.12) — r_{12} . Величина $\mathbf{n}_{11} \cdot \mathbf{n}_{21}$ меняется только при изгибе и инвариантна к сдвигу и кручению. Величины $\mathbf{n}_{11} \cdot \mathbf{e}_{12}$, $\mathbf{n}_{21} \cdot \mathbf{e}_{21}$ меняются при изгибе и сдвиге, но инвариантны к кручению. Таким образом, для описания растяжения, сжатия, изгиба и сдвига связи достаточно, чтобы потенциал U был функцией r_{12} , $\mathbf{n}_{11} \cdot \mathbf{n}_{21}$, $\mathbf{n}_{11} \cdot \mathbf{e}_{12}$, $\mathbf{n}_{21} \cdot \mathbf{e}_{21}$. Для описания кручения необходимо дополнительно ввести зависимость U от $\mathbf{n}_{14} \cdot \mathbf{n}_{24}$. Руководствуясь изложенными общими соображениями, представим энергию взаимодействия частиц 1 и 2 в виде

$$\begin{aligned} U &= \varphi_R(r_{12}) + \varphi_A(r_{12})(U_B + U_T), \\ U_B &= \sum_{j,k=1}^3 \eta(\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k}) [\psi(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}) + \psi(\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{2k})], \\ U_T &= U_T(\mathbf{n}_{14} \cdot \mathbf{n}_{24}, \mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{14}, \mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{24}), \end{aligned} \quad (5.15)$$

где $\mathbf{e}_{12} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$. Функции φ_A, φ_R описывают притяжение/отталкивание между частицами; U_B, U_T обеспечивают сопротивление связи сдвигу, изгибу и кручению. Данная форма потенциала предложена в работе [32].

Вычислим силы и моменты, действующие между частицами, пользуясь формулами (5.6). Получим следующие выражения, необходимые,

в частности, для молекулярно-динамического моделирования:

$$\mathbf{F} = [\varphi'_R + \varphi'_A(U_B + U_T)] \mathbf{e}_{12} + \frac{\varphi_A}{r_{12}} \left[\sum_{j,k=1}^3 \eta_{jk} (\psi'_{1j} \tilde{\mathbf{n}}_{1j} - \psi'_{2k} \tilde{\mathbf{n}}_{2k}) + U_T^{(2)} \tilde{\mathbf{n}}_{14} - U_T^{(3)} \tilde{\mathbf{n}}_{24} \right],$$

$$\mathbf{M}_1 = \varphi_A \left[\sum_{j,k=1}^3 [\eta'_{jk} (\psi_{1j} + \psi_{2k}) \mathbf{n}_{2k} + \eta_{jk} \psi'_{1j} \mathbf{e}_{12}] \times \mathbf{n}_{1j} + (U_T^{(1)} \mathbf{n}_{24} + U_T^{(2)} \mathbf{e}_{12}) \times \mathbf{n}_{14} \right],$$

$$\tilde{\mathbf{n}}_{ij} = \mathbf{n}_{ij} \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{e}_{12} \mathbf{e}_{12}), \quad \psi_{1j} = \psi(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{1j}), \quad \eta_{jk} = \eta(\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k}),$$

$$U_T^{(i)}(s_1, s_2, s_3) = \frac{\partial U_T}{\partial s_i}. \quad (5.16)$$

Аналогичная формула может быть получена для момента \mathbf{M}_2 . Однако при моделировании эффективнее вычислять \mathbf{M}_2 , используя аналог третьего закона Ньютона для моментов — вторую из формул (5.1).

Подберем функции, входящие в формулу (5.15), таким образом, чтобы в точности удовлетворить следующим характеристикам межатомной связи: энергии связи D , продольной, поперечной (сдвиговой), изгибной и крутильной жесткостям c_A, c_D, c_B, c_T , критической длине связи* b и коэффициенту нелинейности $k_* \stackrel{\text{def}}{=} c_A(b-a)/f_*$, где f_* — прочность связи, a — равновесное расстояние. Данные величины в свою очередь могут быть определены на основе экспериментальных данных (см. раздел 5.5). Для упрощения дальнейших построений потребуем, чтобы функция φ_R была отлична от нуля только на промежутке от 0 до a , не влияла на характеристики связи и стремилась к бесконечности при $r_{12} \rightarrow 0$. Иными словами, функция φ_R должна удовлетворять соотношениям

$$\varphi_R(a) = 0, \quad \varphi'_R(a) = 0, \quad \varphi''_R(a) = 0, \quad \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \varphi_R(r_{12}) = \infty. \quad (5.17)$$

В данной работе предлагается выражение для φ_R , удовлетворяющее соотношениям (5.17):

$$\varphi_R(s) = B_2 B_4 \frac{a^{10}}{s^{12}} (s-a)^4, \quad s \in [0; a]. \quad (5.18)$$

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

Параметры B_2, B_4 будут определены далее. Рассмотрим теперь второе слагаемое в формуле для потенциала (5.15). Выберем функцию φ_A так, чтобы она удовлетворяла энергии, продольной жесткости, прочности и критической деформации связи. Для этого функции U_B и U_T должны быть безразмерными и в равновесном состоянии в сумме давать единицу. Кроме того, для упрощения молекулярно-динамического моделирования потребуем, чтобы функция $\varphi_A(r_{12})$ и ее первая производная обращались в ноль при $r_{12} \geq a_{cut}$, где a_{cut} — радиус обрезания. При этом должны выполняться соотношения

$$\begin{aligned}\varphi_A(a) &= -D, & \varphi'_A(a) &= 0, & \varphi''_A(a) &= c_A, & \varphi'_A(b) &= \frac{c_A(b-a)}{k_*}, \\ \varphi''_A(b) &= 0, & \varphi_A(a_{cut}) &= 0, & \varphi'_A(a_{cut}) &= 0.\end{aligned}\quad (5.19)$$

Функция, удовлетворяющая всем перечисленным выше требованиям, имеет вид

$$\varphi_A(s) = \begin{cases} B_1 + B_2(s-a)^2 \left(1 + B_3 \frac{s-a}{b-a} + B_4 \frac{(s-a)^2}{(b-a)^2} \right), & s \in [0; b], \\ B_5 + B_6(s-b) \left(1 - B_7 \left[4 \frac{(s-b)^2}{a^2} + \frac{(s^2-b^2)^6}{a^{12}} \right] \right), & s \in [b; a_{cut}], \end{cases} \quad (5.20)$$

Подставляя данное выражение в формулы (5.19), получаем связь энергии, продольной жесткости и коэффициента нелинейности связи с параметрами потенциала B_1, \dots, B_6 :

$$\begin{aligned}B_1 &= -D, & B_2 &= \frac{c_A}{2}, & B_3 &= \frac{2(3-2k_*)}{3k_*}, & B_4 &= \frac{k_*-2}{2k_*}, \\ B_5 &= -D + \frac{c_A(b-a)^2(k_*+6)}{12k_*}, & B_6 &= \frac{c_A(b-a)}{k_*}.\end{aligned}\quad (5.21)$$

Параметры B_7, a_{cut} , характеризующие дальнодействие потенциала, не являются независимыми, их находят из численного решения системы уравнений $\varphi_A(a_{cut}) = 0, \varphi'_A(a_{cut}) = 0$.

Рассмотрим теперь функции U_B и U_T , описывающие поведение системы при изгибе, сдвиге и кручении. Функции η, ψ , входящие в выражение

для U_B , выбираем, исходя из следующих соображений. Пусть функция $\psi(\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{e}_{12})$ и ее первая производная $\psi'(\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{e}_{12})$ отличны от нуля только при $0 < \mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{e}_{12} \leq 1$. Равенство функций ψ, ψ' нулю при $\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{e}_{12} = 0$ необходимо для непрерывности сил и моментов при взаимном повороте частиц. Аналогично потребуем, чтобы функция $\eta(\mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k})$ была отлична от нуля при $-1 \leq \mathbf{n}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{2k} < 0$. Такой способ задания функций η, ψ существенно сокращает трудоемкость вычисления сил и моментов, а следовательно, ускоряет процесс молекулярно-динамического моделирования. Например, при малых относительных поворотах частиц выражение (5.15) для U_B содержит только два ненулевых слагаемых. Наиболее простые функции, удовлетворяющие перечисленным требованиям:

$$\begin{aligned}\psi(s) &= s^2 \left(\frac{1}{2} + B_8(s - 1) \right), \quad s \in [0; 1], \\ \eta(s) &= s^2 (1 + B_9(s + 1)), \quad s \in [-1; 0].\end{aligned}\tag{5.22}$$

Выражения для параметров B_8, B_9 получены далее. Функцию U_T будем искать в виде $U_T = U_T(\mathbf{n}_{14} \cdot \mathbf{n}_{24}, \mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{n}_{14}, \mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{n}_{24})$. Потребуем, чтобы она не влияла на поперечную (сдвиговую) и изгибную жесткости связи. Для этого предлагается использовать выражение

$$U_T = B_{10} \left[(\mathbf{n}_{14} \cdot \mathbf{n}_{24} + \mathbf{n}_{14} \cdot \mathbf{e}_{12} \mathbf{n}_{24} \cdot \mathbf{e}_{21})^2 (1 + (\mathbf{n}_{14} \cdot \mathbf{e}_{12})^2) (1 + (\mathbf{n}_{24} \cdot \mathbf{e}_{21})^2) - 1 \right].\tag{5.23}$$

Функция (5.23) меняется при изгибе и сдвиге связи, однако не вносит вклад в поперечную и изгибную жесткости.

В заключение данного раздела приведем выражения для всех функций, входящих в потенциал (5.15):

$$\begin{aligned}\varphi_A(s) &= \begin{cases} B_1 + B_2(s - a)^2 \left(1 + B_3 \frac{s - a}{b - a} + B_4 \frac{(s - a)^2}{(b - a)^2} \right), & s \in [0; b], \\ B_5 + B_6(s - b) \left(1 - B_7 \left[4 \frac{(s - b)^2}{a^2} + \frac{(s^2 - b^2)^6}{a^{12}} \right] \right), & s \in [b; a_{cut}], \end{cases} \\ \varphi_R(s) &= B_2 B_4 \frac{a^{10}}{s^{12}} (s - a)^4, \quad s \in [0; a],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi(s) &= s^2 \left(\frac{1}{2} + B_8(s - 1) \right), \quad s \in [0; 1], \\ \eta(s) &= s^2 (1 + B_9(s + 1)), \quad s \in [-1; 0], \\ U_T(s_1, s_2, s_3) &= B_{10} [(s_1 + s_2 s_3)^2 (1 + s_2^2) (1 + s_3^2) - 1].\end{aligned}\tag{5.24}$$

Данные функции позволяют независимо задавать энергию связи, продольную, поперечную (сдвиговую), изгибную и крутильную жесткости, критическую деформацию и прочность связи.

5.4. Связь параметров потенциала и характеристик межатомной связи

Определим связь параметров потенциала с поперечной, изгибной и крутильной жесткостями связи. Рассмотрим задачу о сдвиге в системе двух частиц. Этот вид деформации схематично показан на рис. 5.2. Предположим, что изначально частицы находятся в равновесных положениях на расстоянии a друг от друга. Векторы \mathbf{n}_{11} и \mathbf{n}_{21} направлены вдоль связи, а векторы $\mathbf{n}_{14}, \mathbf{n}_{24}$ сонаправлены:

$$\mathbf{n}_{11} = \mathbf{e}_{12}, \quad \mathbf{n}_{21} = \mathbf{e}_{21}, \quad \mathbf{n}_{14} = \mathbf{n}_{24} = \mathbf{k},\tag{5.25}$$

где \mathbf{k} — орт плоскости, натянутой на $\mathbf{n}_{11}, \mathbf{n}_{12}$ в равновесном положении.

Зафиксируем ориентацию частиц и сообщим им смещения $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ из положения равновесия в плоскости, ортогональной связи. Запишем выражение для компоненты силы межатомного взаимодействия, лежащей в плоскости с нормалью \mathbf{e}_{12} . Сохраняя только слагаемые первого порядка малости, получим

$$\tilde{\mathbf{F}} \approx c_D (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2), \quad c_D = -2 \frac{\varphi_A \eta \psi'}{a^2},\tag{5.26}$$

где c_D — поперечная жесткость связи.

Здесь и далее функции φ_A, η, ψ' вычисляются в равновесном состоянии. Подставляя (5.20), (5.22) во вторую из формул (5.26), получим связь между поперечной жесткостью и параметром потенциала B_8 :

$$B_8 = \frac{c_D a^2}{2D} - 1.\tag{5.27}$$

Для определения связи продольной и поперечной жесткостей с параметрами потенциала рассмотрим следующую задачу. Повернем частицы, находящиеся в равновесном положении, с помощью векторов малого поворота $\boldsymbol{\theta}_1, \boldsymbol{\theta}_2$. При этом векторы \mathbf{n}_{ij} примут вид

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_{11} &\approx \mathbf{e}_{12} + \boldsymbol{\theta}_1 \times \mathbf{e}_{12}, & \mathbf{n}_{21} &\approx \mathbf{e}_{21} + \boldsymbol{\theta}_2 \times \mathbf{e}_{21}, \\ \mathbf{n}_{14} &\approx \mathbf{k} + \boldsymbol{\theta}_1 \times \mathbf{k}, & \mathbf{n}_{24} &\approx \mathbf{k} + \boldsymbol{\theta}_2 \times \mathbf{k}.\end{aligned}\tag{5.28}$$

Вычислим момент \mathbf{M}_1 , действующий на первую частицу. Подставляя выражения (5.28) в формулу (5.16) и проводя линеаризацию, получим

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_1 &\approx \varphi_A \left[\left(2\eta'\psi - \frac{1}{2}\eta\psi' \right) (\boldsymbol{\theta}_2 - \boldsymbol{\theta}_1) + \frac{1}{2}\eta\psi' (\boldsymbol{\theta}_1 + \boldsymbol{\theta}_2) \right] \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{e}_{12}\mathbf{e}_{12}) - \\ &- \varphi_A U_T^{(1)} (\boldsymbol{\theta}_2 - \boldsymbol{\theta}_1) \cdot \mathbf{e}_{12}\mathbf{e}_{12},\end{aligned}\tag{5.29}$$

где $U_T^{(1)}$ — производная по первому аргументу функции U_T ; функции $\varphi_A, \eta, \psi, \eta', \psi', U_T^{(1)}$ вычислены в равновесном состоянии. Пользуясь формулой (5.29), получаем следующие выражения для изгибной и крутильной жесткостей связи:

$$c_B = \varphi_A \left(2\eta'\psi - \frac{1}{2}\eta\psi' \right), \quad c_T = -\varphi_A U_T^{(1)}. \tag{5.30}$$

Видим, что функция U_T не влияет на изгибную жесткость связи. Подставляя в (5.30) конкретные выражения (5.22), (5.23) для функций η, ψ, U_T , получим формулы, связывающие изгибную и крутильную жесткости с параметрами потенциала:

$$B_9 = \frac{c_D a^2}{4D} - \frac{c_B}{D} + 2, \quad B_{10} = \frac{c_T}{2D}. \tag{5.31}$$

Таким образом, параметры потенциала (5.15), (5.24) связаны с характеристиками межатомной связи соотношениями

$$\begin{aligned}B_1 &= -D, & B_2 &= \frac{c_A}{2}, & B_3 &= \frac{2(3 - 2k_*)}{3k_*}, & B_4 &= \frac{k_* - 2}{2k_*}, \\ B_5 &= -D + \frac{c_A(b - a)^2(k_* + 6)}{12k_*}, & B_6 &= \frac{c_A(b - a)}{k_*}, & B_8 &= \frac{c_D a^2}{2D} - 1,\end{aligned}$$

$$B_9 = \frac{c_D a^2}{4D} - \frac{c_B}{D} + 2, \quad B_{10} = \frac{c_T}{2D}. \quad (5.32)$$

Видим, что подбором параметров потенциала (5.15), (5.24) 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 частности, в работе [23] и предыдущей главе данного пособия показано, что величины c_A , c_D , c_T , c_B однозначно определяют упругие модули графена (модуль Юнга, коэффициент Пуассона и изгибную жесткость). При этом в рамках предлагаемой модели жесткости связи c_B , c_D на изгиб и сдвиг являются независимыми. Величины k_* , b связаны с прочностью и критической деформацией графена при растяжении.

5.5. Описание упругих и прочностных характеристик графена

Проведем калибровку параметров потенциала (5.15), (5.24) так, чтобы описать следующие упругие и прочностные характеристики графена: модуль Юнга*, коэффициент Пуассона, прочность и критическую деформацию при растяжении в различных направлениях. В эксперименте данные величины определяются, как правило, при нормальных условиях (температуре 300 К) [48, 69], в то время как в литературе калибровка параметров потенциала часто проводится при отсутствии теплового движения [51, 61, 84]. Объясняется это тем, что в этих условиях сравнительно просто могут быть получены аналитические выражения, связанные, например, упругие модули с параметрами потенциала. При этом экспериментальные значения берутся при нормальных условиях. Такой способ калибровки вносит дополнительную ошибку, так как упругие и прочностные характеристики, вообще говоря, зависят от температуры. Поэтому в данном разделе использован другой подход к калибровке параметров потенциала. Сначала делается оценка параметров на

*В силу симметрии упругие свойства графена являются изотропными.

основе известных экспериментальных данных. Затем значения параметров уточняются в результате молекулярно-динамического моделирования [66] деформирования и разрушения графена при температуре 300 К.

Пользуясь известными аналитическими формулами, выведенными при отсутствии теплового движения, и экспериментальными данными, оценим параметры потенциала. Значения энергии связи D и равновесного расстояния a не зависят от теплового движения. В данном пособии используются значения [23, 52]

$$D = 0,7899 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad a = 0,1430 \text{ нм}. \quad (5.33)$$

Пользуясь формулой (5.33), определим соответствующий параметр потенциала:

$$B_1 = -D = -0,7899 \text{ нН}\cdot\text{нм}. \quad (5.34)$$

Для оценки продольной и поперечной жесткостей связи воспользуемся результатом работы [23]. В ней величины c_A, c_D выбирались из условия точного описания упругих модулей графена в плоскости листа. При этом были получены формулы, связывающие модуль Юнга и коэффициент Пуассона с жесткостями связи:

$$E = \frac{4\sqrt{3}c_A c_D}{3(c_A + 3c_D)}, \quad \nu = \frac{c_A - c_D}{c_A + 3c_D}. \quad (5.35)$$

Значения упругих модулей графена брали из работы [48]. В результате были получены значения продольной и поперечной жесткостей:

$$c_A = 730 \text{ Н}/\text{м}, \quad c_D = 402 \text{ Н}/\text{м}. \quad (5.36)$$

Используя формулы (5.36), вычислим значения параметров потенциала:

$$B_2 = 365 \text{ Н}/\text{м}, \quad B_8 = 4,2037. \quad (5.37)$$

Определим параметры потенциала, задающие жесткости связи на изгиб и кручение. В предыдущей главе показано, что данные жесткости связаны с изгибной жесткостью графенового листа K_B соотношением

$$K_B = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{c_B(c_B + 3c_T)}{c_T + c_B}. \quad (5.38)$$

Отметим, что в настоящее время не существует надежных экспериментальных данных по изгибной жесткости графена. Поэтому используем оценку изгибной жесткости, полученную в работе [73] на основе потенциала Бреннера 1-го поколения: $K_B = 0,225 \text{ нН}\cdot\text{нм}$. В работе [73] показано, что полученное значение изгибной жесткости согласуется с результатами квантово-механических расчетов [68]. Параметры c_B , c_T выбираем таким образом, чтобы они в точности удовлетворяли изгибной жесткости [73]. Кроме того, для упрощения положим $c_B = c_T$. Используя формулы (5.38), (5.39), получим значения величин c_B , c_T и соответствующих параметров потенциала B_9 , B_{10} :

$$c_B = c_T = 0,3902 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad B_9 = 4,1078, \quad B_{10} = 0,2470. \quad (5.39)$$

Оценка параметров, описывающих прочностные свойства графена, представляется намного более сложной задачей. Дело в том, что не существует аналитических формул, связывающих прочность графена с характеристиками углеродной связи при использовании моментных взаимодействий. Поэтому ограничимся лишь грубой оценкой. Экспериментально прочностные свойства графена были определены в работе [69]. Показано, что критическая деформация графена при одноосном растяжении составляет $\varepsilon_{cr} = 20 \pm 5 \%$, а прочность $\sigma_{cr} = 42 \pm 4 \text{ Н}/\text{м}$. При трактовке экспериментальных данных предполагалось, что прочностные свойства графена изотропны. На основе приведенных данных можно дать следующую качественную оценку параметров межатомной связи b , k_* :

$$b \approx \varepsilon_{cr} a \approx 1,2a, \quad k_* \approx \frac{E\varepsilon_{cr}}{\sigma_{cr}} \approx 1,7, \quad (5.40)$$

где $E = 350 \text{ Н}/\text{м}$ — модуль Юнга графена [48, 69]. Формулы (5.40) позволяют оценить параметры потенциала $B_3 - B_6$:

$$B_3 = -0,15686, \quad B_4 = -0,08823, \quad B_5 = -0,56449 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad B_6 = 12,281 \text{ нН}. \quad (5.41)$$

Приведем сводку значений параметров межатомной связи D , a , c_A , c_D , c_B , c_T , b , k_* , полученных в предположении об отсутствии теплового

движения:

$$\begin{aligned} D &= 0,7899 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad a = 0,1430 \text{ нм}, \quad b = 0,1716 \text{ нм}, \quad k_* = 1,7, \\ c_A &= 730 \text{ Н/м}, \quad c_D = 402 \text{ Н/м}, \quad c_B = c_T = 0,3902 \text{ нН}\cdot\text{нм}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Соответствующие значения параметров потенциала (5.15), (5.24) имеют вид

$$\begin{aligned} B_1 &= -0,7899 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad B_2 = 365 \text{ Н/м}, \quad B_3 = -0,1569, \quad B_4 = -0,0882, \\ B_5 &= -0,5645 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad B_6 = 12,281 \text{ нН}, \quad B_8 = 4,2036, \quad B_9 = 4,1078, \\ B_{10} &= 0,2470. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Формулы (5.43) выступают в качестве первого приближения для параметров потенциала (5.15), (5.24).

Проведем более точную калибровку при температуре 300 К, используя молекуларно-динамическое моделирование [66]. При моделировании численно решается следующая система уравнений движений частиц:

$$m\dot{\mathbf{v}}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}, \quad J\dot{\boldsymbol{\omega}}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{M}_{ij}, \quad (5.44)$$

где m , $J = 0,01ma^2$ — масса и момент инерции частицы (для упрощения предполагалось, что частицы имеют шаровой тензор инерции*). Силы и моменты \mathbf{F}_{ij} , \mathbf{M}_{ij} , действующие на частицу i со стороны частицы j , рассчитываются на основе потенциала (5.15), (5.24) по формулам (5.16). Для численного интегрирования уравнений (5.44) используется алгоритм “leap-frog” [93]. Кинематика вращательного движения частиц описывается посредством кватернионов [1].

Для калибровки параметров потенциала проведем две серии компьютерных экспериментов. Рассмотрим сначала общие вопросы, связанные с заданием начальных условий. В качестве испытуемого компьютерного

* Момент инерции частицы — дополнительный параметр модели, который может оказывать существенное влияние на свойства графена при конечном тепловом движении. Исследование влияния этого параметра выходит за рамки данного пособия.

“образца” берется прямоугольный графеновый лист (рис. 5.3). В начальный момент частицам сообщаются случайные линейные и угловые скорости. Скорости задаются так, чтобы средний импульс и момент импульса образца равнялись нулю, а температура в установившемся режиме равнялась 300 К. Для определения температуры используется формула, являющаяся следствием теоремы о равномерном распределении по степеням свободы [34]:

$$3k_B T = \frac{1}{2}m\langle \tilde{\mathbf{v}}^2 \rangle + \frac{1}{2}J\langle \tilde{\boldsymbol{\omega}}^2 \rangle, \quad (5.45)$$

где волна обозначает тепловую компоненту линейной и угловой скоростей.

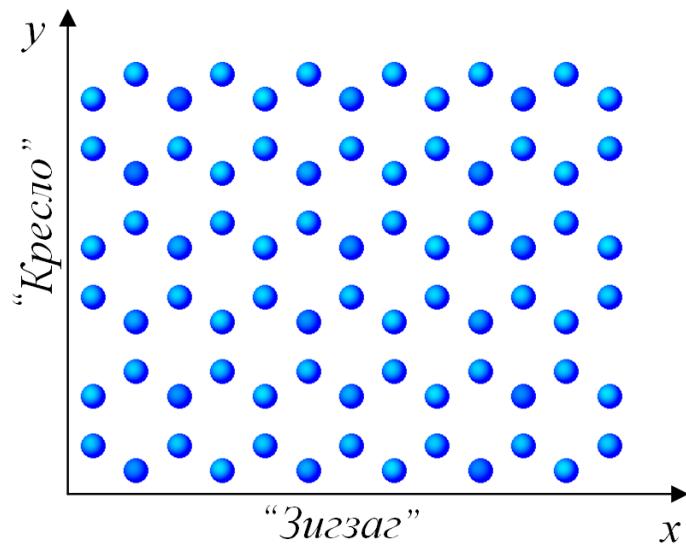


Рис. 5.3. Фрагмент недеформированного листа графена

Рассмотрим первую серию экспериментов по калибровке параметров потенциала (5.15), (5.24), описывающих упругие свойства графена. При отсутствии теплового движения для определения упругих модулей методом молекулярной динамики достаточно рассмотреть деформированное состояние графена в случае малых деформаций и вычислить соответствующие напряжения. При этом можно ограничиться статической постановкой. Добавление теплового движения существенно усложняет задачу. Во-первых, состояние графена, в котором расстояние между

ближайшими соседями равно a , уже не является равновесным в силу наличия теплового сжатия [91]. Следовательно, необходимы как минимум два компьютерных эксперимента при разных значениях деформации. Во-вторых, наличие теплового движения существенно влияет на процесс вычисления напряжений. Для достижения приемлемой точности приходится осреднять напряжения по достаточно большому времени*, что делает процесс моделирования ресурсоемким. В данном пособии для определения упругих модулей проводятся два молекулярно-динамических расчета. Деформирование выполняется в направлении оси x (“зигзаг”).

В начале каждого из расчетов на образец накладывается однородная афинная деформация, равная $\varepsilon_{xx}^{(1)} = 0,001$ и $\varepsilon_{xx}^{(2)} = 0,005$, соответственно. Отметим, что в данном диапазоне деформаций графен можно считать изотропным линейно-упругим материалом [69]. Используются периодические граничные условия в направлениях x и y . В ходе моделирования вычисляются напряжения, возникающие в образце. Для вычисления нормальных напряжений используется классическое определение:

$$\sigma_{xx} = \frac{\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{F}_x}{L_y}, \quad \sigma_{yy} = \frac{\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{F}_y}{L_x}. \quad (5.46)$$

где \mathbf{F}_x , \mathbf{F}_y — суммарные силы, действующие в сечениях образца плоскостями, ортогональными осям x и y , соответственно; L_x , L_y — размеры образца.

Для повышения точности силы \mathbf{F}_x , \mathbf{F}_y осредняются по промежутку времени T_{av} и по всем сечениям образца в соответствующих направлениях. Для устранения масштабного эффекта [31] при вычислении напряжений размеры образца в направлениях “зигзаг” (x) и “кресло” (y) в недеформированном состоянии рассчитываются по формулам $L_x = \sqrt{3}n_x a$, $L_y = 3n_y a/2$, где n_x , n_y — число частиц в одной подрешетке в направлениях x и y , соответственно. На основе полученных данных определяются модули упругости C_{11} и C_{12} . Для этого используются формулы

$$C_{11} = \frac{\sigma_{xx}^{(2)} - \sigma_{xx}^{(1)}}{\varepsilon_{xx}^{(2)} - \varepsilon_{xx}^{(1)}}, \quad C_{12} = \frac{\sigma_{yy}^{(2)} - \sigma_{yy}^{(1)}}{\varepsilon_{xx}^{(2)} - \varepsilon_{xx}^{(1)}}, \quad (5.47)$$

* Для графена время осреднения должно быть существенно больше, чем в аналогичных экспериментах с трехмерными кристаллами.

где $\sigma_{xx}^{(i)}, \sigma_{yy}^{(i)}, \varepsilon_{xx}^{(i)}, \varepsilon_{yy}^{(i)}$ — значения напряжений и деформаций в i -м расчете.

Для уменьшения погрешности вычисления напряжений проводится серия из 40 экспериментов с различными значениями случайных начальных скоростей частиц. В каждом эксперименте определяются значения упругих модулей. Затем проводится осреднение по всему ансамблю. Значения основных параметров, используемых в первом эксперименте:

Число расчетов	N	ε_{x1}	ε_{x2}	T_{av}/T_0	$\Delta t/T_0$
40	10000	0,001	0,05	400	0,02

Здесь N — приблизительное число частиц; Δt — шаг интегрирования;

$$T_0 = 2\pi\sqrt{m/c_A}.$$

Для калибровки параметров потенциала, описывающих прочностные свойства графена, проводится молекулярно-динамическое моделирование одноосного нагружения. В ходе моделирования на образец через промежутки времени $T_{av} = 400 T_0$, где $T_0 = 2\pi\sqrt{m/c_A}$, накладывается однородная афинная деформация $\Delta\varepsilon = 0,001$. При этом напряжения вычисляются по формулам (5.46), проводится осреднение по времени и пространству (по сечениям). В данном случае периодические граничные условия используются только в направлении нагружения. Деформирование проводится в направлениях “кресло” и “зигзаг”. Для каждого направления проводится серия из 20 расчетов. Основные характеристики молекулярно-динамических экспериментов по калибровке параметров потенциала (5.15), (5.24), описывающих прочностные свойства графена:

Число расчетов	N	$\Delta\varepsilon$	T_{av}/T_0	$\Delta t/T_0$
20	10^4	10^{-3}	400	$2 \cdot 10^{-2}$

В результате с помощью моделирования получены значения параметров потенциала (5.15):

$$B_1 = -0,7899 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad B_2 = 400 \text{ Н/м}, \quad B_3 = -0,6882, \quad B_4 = 0,1774,$$

$$B_5 = -0,4297 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad B_6 = 11,07 \text{ нН}, \quad B_7 = 0,1421, \quad B_8 = 4,1260,$$

$$B_9 = 4,0689, \quad B_{10} = 0,2470, \quad a_{cut} = 0,2325 \text{ нм}. \quad (5.48)$$

Параметры B_7 , a_{cut} , характеризующие дальнодействие потенциала, находили из решения системы уравнений $\varphi_A(a_{cut}) = 0$, $\varphi'_A(a_{cut}) = 0$. Данным значениям параметров потенциала соответствуют значения характеристик связи:

$$D = 0,7899 \text{ нН}\cdot\text{нм}, \quad a = 0,1430 \text{ нм}, \quad b = 0,1859 \text{ нм}, \quad k_* = 3,1,$$

$$c_A = 800 \text{ Н/м}, \quad c_D = 396 \text{ Н/м}, \quad c_B = c_T = 0,3902 \text{ нН}\cdot\text{нм}. \quad (5.49)$$

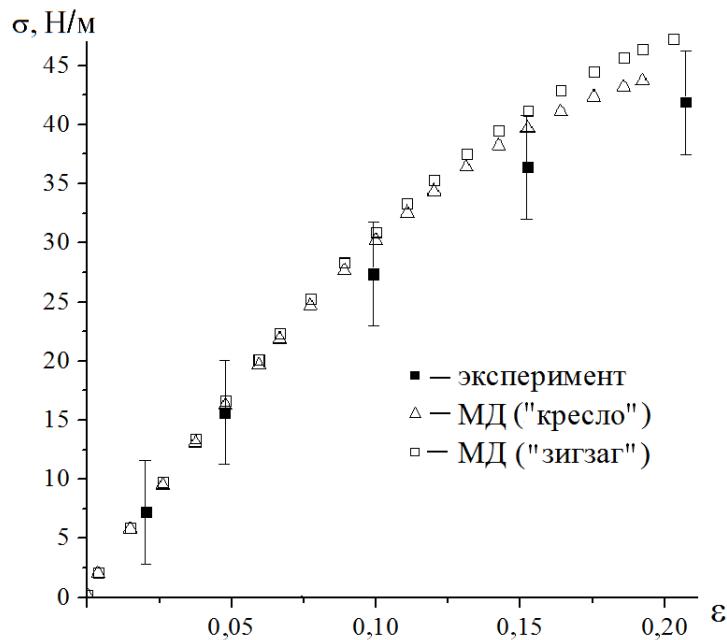


Рис. 5.4. Диаграммы деформирования графена в направлениях “зигзаг” и “кресло” при температуре 300 К

Полученная в ходе моделирования диаграмма деформирования и экспериментальные данные из работы [69] представлены на рис. 5.4. Значения механических характеристик графена, полученные в ходе моделирования, а также результаты расчета на основе многочастичного потенциала AIREBO [96] и экспериментальные данные [48, 69] приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Механические характеристики графена: экспериментальные данные и результаты молекулярно-динамического моделирования. * Прочностные свойства графена считались изотропными [69]. ** Значение изгибной жесткости рассчитывалось в работе [73] на основе потенциала Бреннера 1-го поколения.

Величина	Потенциал (5.15)	Потенциал AIREBO [96]	Эксперимент
$E, \text{Н}/\text{м}$	346,5	338	350 [48]
ν	0,171	0,21	0,17 [48]
σ_{cr} (“зигзаг”), $\text{Н}/\text{м}$	45,8	43	42* [69]
σ_{cr} (“кресло”), $\text{Н}/\text{м}$	42,6	34	42* [69]
ε_{cr} (“зигзаг”)	0,196	0,20	0,25 [69]
ε_{cr} (“кресло”)	0,186	0,13	0,25 [69]
$K_B, \text{нН}\cdot\text{нм}$	0,225	0,225**	-
Погрешность	$\leq 1\%$	$\leq 5\%$	$\leq 20\%$

Из данных, представленных в таблице, следует, что полученные в настоящем пособии значения механических характеристик графена хорошо согласуются с экспериментальными данными [48, 69] и результатами расчета на основе потенциала AIREBO [96]. Значения упругих модулей не более чем на 1% отличаются от экспериментальных данных [48]. Прочностные характеристики совпадают с экспериментальными значениями [69] с точностью, равной погрешности эксперимента. Отметим также, что в отличие от потенциала AIREBO, потенциал (5.15), (5.24) позволяет в точности удовлетворить экспериментальному значению коэффициента Пуассона для графена [48]. Таким образом, предложенный потенциал (5.15), (5.24) позволяет в пределах погрешности эксперимента описывать все упругие и прочностные характеристики графена.

Определим упругие и прочностные характеристики графена при отсутствии теплового движения. Упругие модули рассчитываются аналитически с использованием формул (5.35) и значений параметров связи (5.49) (см. табл. 5.2). Для определения прочностных характеристик графена при отсутствии теплового движения проводится молекулярно-динамическое моделирование одноосного растяжения графенового листа. Для этого в ходе моделирования на образец через промежутки времени $T_{av} = 200 T_0$ накладывается однородная афинная деформация $\Delta\varepsilon = 0,001$. Напряжения вычисляются по формулам (5.46), проводится осреднение по времени и пространству. Периодические граничные условия

используются только в направлении нагружения. Деформирование проводится в направлениях “кресло” и “зигзаг”. Чтобы устранить влияние компьютерных ошибок на результаты моделирования, атомам сообщаются малые начальные скорости, равномерно распределенные в шаре радиусом $v_* = 10^{-5}v_d$, где v_d — скорость диссоциации. Основные характеристики молекулярно-динамических экспериментов по определению прочностных характеристик графена при отсутствии теплового движения:

N	$\Delta\varepsilon$	T_{av}/T_0	dt/T_0	v_*/v_d
3200	10^{-3}	200	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}

Здесь N — приблизительное число частиц; Δt — шаг интегрирования; $v_d = \sqrt{2D/m}$ — скорость диссоциации.

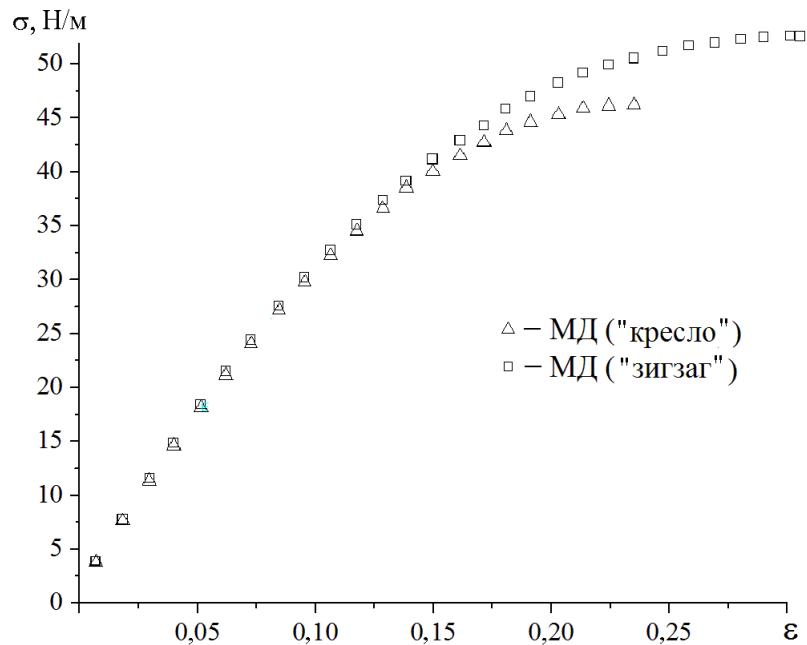


Рис. 5.5. Диаграммы деформирования графена в направлениях “зигзаг” и “кресло” при отсутствии теплового движения

Диаграммы деформирования графена в направлениях “зигзаг” и “кресло” при отсутствии теплового движения показаны на рис. 5.5. Значения прочности и критической деформации графена, полученные в ходе моделирования, приведены в табл. 5.2. Там же приведены результаты квантово-механических расчетов [68, 72].

Таблица 5.2. Механические характеристики графена при отсутствии теплового движения: результаты молекулярно-динамического моделирования и квантово-механических расчетов

Величина	Потенциал (5.15)	ab initio [68]	ab initio [72]
E , Н/м	367	351	345
ν	0,202	0,186	0,149
σ_{cr} (“зигзаг”), Н/м	51,5	40,4	—
σ_{cr} (“кресло”), Н/м	45,7	36,7	—
ε_{cr} (“зигзаг”)	0,294	0,266	—
ε_{cr} (“кресло”)	0,233	0,194	—

Из сравнения данных, приведенных в табл. 5.1, 5.2, следует, что упругие и прочностные характеристики графена убывают с повышением температуры, что характерно для большинства кристаллов [14]. Из данных, представленных на рис. 5.5, также следует, что при отсутствии теплового движения анизотропия прочностных свойств графена намного более выражена, чем при нормальных условиях. К сожалению, подтвердить или опровергнуть этот эффект на данный момент нельзя, так как в литературе отсутствуют экспериментальные данные по механическим свойствам графена при низких температурах. Сравнение с результатами квантово-механических расчетов также весьма затруднительно, так как результаты, приводимые в литературе, существенно различаются (см. например, значения коэффициента Пуассона, приведенные в табл. 5.2).

5.6. Выводы

В главе сформулированы основные идеи, позволяющие конструировать нелинейные парные моментные потенциалы для описания механических свойств твердых тел, состоящих из частиц с вращательными степенями свободы. Получены формулы, связывающие силы и моменты межчастичного взаимодействия с потенциальной энергией. Показано, что для выполнения аналога третьего закона Ньютона для моментов достаточно, чтобы потенциальная энергия взаимодействия удовлетворяла принципу материальной объективности. Для демонстрации возможностей изложенного подхода построен потенциал для моделирова-

ния деформирования и разрушения углеродных структур с sp^2 -гибридизацией. Получены простые аналитические формулы, связывающие параметры потенциала с характеристиками межатомной связи. Показано, что подбором параметров потенциала можно точно удовлетворить следующим параметрам межатомной связи: энергии связи, продольной, поперечной, изгибной и крутильной жесткостям связи, критической деформации и прочности связи. Описана процедура калибровки параметров потенциала на основе экспериментальных данных для графена. Проведено молекулярно-динамическое моделирование деформирования и разрушения графена при отсутствии теплового движения и при нормальных условиях. Построена диаграмма деформирования графена в направлениях “зигзаг” и “кресло”. Показано, что предложенный потенциал позволяет описать все упругие и прочностные характеристики графена с точностью, равной погрешности известных экспериментальных данных.

Глава 6

Упругие свойства графита

Рассматривается модель решетки α -графита при учете моментного взаимодействия между частицами. Приводится выражение для макроскопического тензора жесткости решетки в моментной теории упругости. Осуществлен переход к безмоментной теории упругости и показано, что макроскопические упругие модули безмоментной теории зависят как от силовых, так и от моментных характеристик межатомного взаимодействия. Определяются числовые значения микропараметров решетки с использованием экспериментальных данных.

6.1. Описание модели решетки α -графита при моментном взаимодействии

α -Графит – одна из аллотропных форм углерода, минерал со слоистой структурой. Слоем графита является графен – плоский кристалл, атомы которого в недеформированном состоянии расположены в вершинах правильных шестиугольников. Каждый атом углерода в слое графена ковалентно связан с тремя другими окружающими его атомами углерода. Взаимодействие между слоями осуществляется силами Вандер-Ваальса. У α -графита половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольников соседних слоев. Решетка α -графита представляет собой сложную четырехатомную кристаллическую решетку, т. е. ее элементарная ячейка содержит 4 атома. Далее, если это специально не оговорено, под графитом будем понимать α -графит. Рассмотрим модель решетки графита (рис. 6.1).

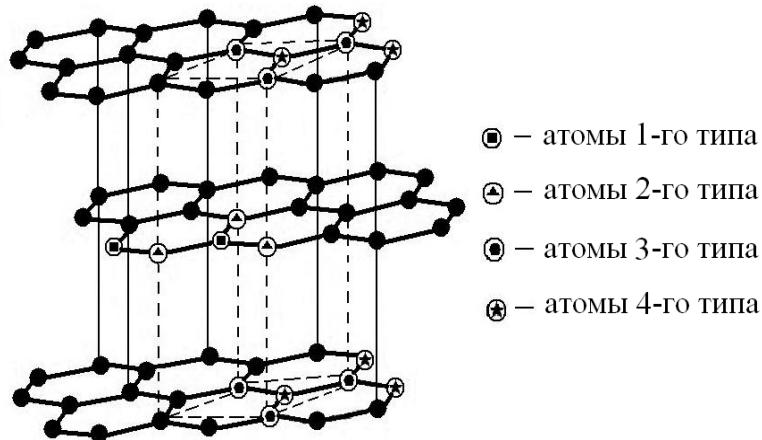


Рис. 6.1. Модель решетки графита

Предполагается, что атомы взаимодействуют только с ближайшими соседями. Для описания упругих свойств решетки графита используем модель моментного взаимодействия между частицами [23]. Следствие моментного подхода — наличие поперечных жесткостей c_D и s_D . Взаимодействие между атомами, расположеными в одной плоскости, моделируется с помощью стержней продольной и поперечной жесткости c_A и c_D , соответственно. Взаимодействие между плоскостями моделируется стержнями продольной и поперечной жесткости s_A и s_D . Причем взаимодействуют только те атомы, которые располагаются непосредственно друг над другом.

Рассмотрим некоторую элементарную ячейку, которую назовем исходной. На рис. 6.1 она ограничена штриховыми линиями и представлена в виде прямой призмы, основаниями которой являются ромбы. Элементарная ячейка решетки графита содержит четыре атома. Пронумеруем все ячейки, в которых есть атомы, взаимодействующие с атомами исходной ячейки. Исходной ячейке присвоим номер $\alpha = 0$, остальным $\alpha = \pm 1$, $\alpha = \pm 2$, $\alpha = \pm 3$, так как таких ячеек в данном случае шесть. При этом нумерация производится так, чтобы ячейки, расположенные симметрично относительно исходной, имели индексы, противоположные по знаку. Частицы, входящие в каждую ячейку, пронумеруем индексами от 1 до 4. Атомы каждого типа на рис. 6.1 обозначены разными геометрическими фигурами.

Обозначим $\mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma$ — радиус-вектор, определяющий положение частицы β ячейки α относительно частицы γ исходной ячейки; $\mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma$ — орт, соответствующий вектору $\mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma$.

Впишем базис так, чтобы орт \mathbf{k} был перпендикулярен графеновым плоскостям, а орт \mathbf{j} был коллинеарен линии связи между атомами в плоскости. Тогда орты, задающие направления связей в плоскости между атомами первого типа исходной ячейки и атомами второго типа, могут быть представлены в виде

$$\mathbf{n}_{02}^1 = \frac{1}{2}(-\sqrt{3}\mathbf{i} + \mathbf{j}) \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_1, \quad \mathbf{n}_{12}^1 = -\mathbf{j} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_2, \quad \mathbf{n}_{22}^1 = \frac{1}{2}(\sqrt{3}\mathbf{i} + \mathbf{j}) \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_3. \quad (6.1)$$

Орты, задающие направления связей атомов второго типа исходной ячейки с атомами третьего типа между плоскостями, могут быть представлены в виде

$$\mathbf{n}_{03}^2 = \mathbf{k}, \quad \mathbf{n}_{-33}^2 = -\mathbf{k}. \quad (6.2)$$

В силу геометрии решетки и свойства радиус-векторов $\mathbf{a}_{-\alpha\beta}^\gamma = -\mathbf{a}_{\alpha\gamma}^\beta$ все оставшиеся орты направлений связей будут коллинеарны введенным ранее ортам \mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_2 , \mathbf{n}_3 , \mathbf{k} , а значит, и выражены через них.

В работе [23] были получены следующие формулы для макроскопического тензора жесткости сложной решетки:

$${}^4\mathbf{A} = {}^4\mathbf{A}^* + {}^4\mathbf{A}', \quad (6.3)$$

где

$${}^4\mathbf{A}^* = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma, \quad {}^4\mathbf{A}' = \sum_{\beta,\gamma} {}^3\mathbf{A}_\beta^\gamma \cdot \left[{}^3\mathbf{U}_\beta - {}^3\mathbf{U}_\gamma \right]^T. \quad (6.4)$$

Здесь ${}^4\mathbf{A}$, ${}^4\mathbf{A}^*$, ${}^4\mathbf{A}'$, ${}^3\mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma$, $\mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma$ — тензоры жесткости; ${}^3\mathbf{U}_\gamma$ — тензоры невязки; $\mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma$ — векторы направления связи; V_0 — объем элементарной ячейки решетки. Тензоры невязки ${}^3\mathbf{U}_\gamma$ определяются в результате решения системы четырех уравнений:

$${}^3\mathbf{A}^\gamma + \sum_\beta \left[{}^3\mathbf{U}_\beta - {}^3\mathbf{U}_\gamma \right] \cdot \mathbf{A}_\beta^\gamma = 0. \quad (6.5)$$

Промежуточные тензоры жесткости определяются следующим образом:

$${}^3\mathbf{A}^\gamma = \sum_\beta {}^3\mathbf{A}_\beta^\gamma, \quad {}^3\mathbf{A}_\beta^\gamma = \frac{1}{2V_0} \sum_\alpha \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma, \quad \mathbf{A}_\beta^\gamma = \frac{1}{2V_0} \sum_\alpha \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma. \quad (6.6)$$

Решая систему уравнений (6.5) относительно тензоров невязки ${}^3\mathbf{U}_\gamma$ с учетом геометрии решетки графита, получаем формулу для тензора жесткости ${}^4\mathbf{A}'$:

$${}^4\mathbf{A}' = -4 {}^3\mathbf{A}_1^2 \cdot (\mathbf{A}_2^1)^{-T} \cdot ({}^3\mathbf{A}_1^2)^T. \quad (6.7)$$

Тензор жесткости ${}^4\mathbf{A}^*$ для удобства представим в виде

$${}^4\mathbf{A}^* = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} {}^4\mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma, \quad {}^4\mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma = \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma. \quad (6.8)$$

Тогда с учетом геометрии решетки графита тензор жесткости ${}^4\mathbf{A}^*$ можно представить в виде

$${}^4\mathbf{A}^* = 4 \sum_\alpha {}^4\mathbf{A}_{\alpha 2}^1 + 2 \sum_\beta {}^4\mathbf{A}_{\beta 3}^2, \quad \alpha = 0, 1, 2; \beta = 0, 3. \quad (6.9)$$

Тензоры жесткости межатомных связей [29] в общем виде можно представить как

$$\mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma = c_A \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma + c_D (\mathbf{E} - \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma). \quad (6.10)$$

С учетом геометрии решетки графита и введенных ранее обозначений для ортов $\mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma$ запишем тензоры жесткости межатомных взаимодействий для связей в плоскости:

$$\mathbf{A}_\alpha = c_A \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + c_D (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (6.11)$$

для связей между плоскостями:

$$\mathbf{A}_\beta = s_A \mathbf{k} \mathbf{k} + s_D (\mathbf{E} - \mathbf{k} \mathbf{k}), \quad \beta = 4, 5. \quad (6.12)$$

Подставив тензоры жесткости (6.11) и (6.12), а также орты направлений связей (6.1), (6.2) в формулы для тензоров жесткости 4-го ранга (6.7) и (6.9), получаем макроскопический тензор жесткости ${}^4\mathbf{A}$ среды в

моментной теории упругости. В рамках безмоментной теории упругости необходимо произвести пересчет тензора жесткости ${}^4\mathbf{A}$ по формуле

$${}^4\mathbf{C} = {}^4\mathbf{A} - {}^4\mathbf{A}_\times \cdot \left({}^4\times\mathbf{A}_\times \right)^{-1} \cdot {}^4\times\mathbf{A}, \quad (6.13)$$

где ${}^4\mathbf{C}$ — тензор жесткости среды в безмоментной теории упругости. Символ \times означает, что соответственные крайние векторы данного тензора умножаются векторно друг на друга:

$$(\mathbf{abcd})_\times = \mathbf{abc} \times \mathbf{d}, \quad \times(\mathbf{abcd}) = \mathbf{a} \times \mathbf{bcd}, \quad \times(\mathbf{abcd})_\times = \mathbf{a} \times \mathbf{bc} \times \mathbf{d}. \quad (6.14)$$

Подставив в формулу (6.13) выражение для тензора ${}^4\mathbf{A}$, получим выражение для тензора жесткости графита в безмоментной теории упругости. Выразим координаты тензора ${}^4\mathbf{C}$ через координаты тензора ${}^4\mathbf{A}$:

$$C_{1111} = A_{1111}, \quad C_{1122} = A_{1122}, \quad C_{3333} = A_{3333}, \quad (6.15)$$

$$C_{1212} = \frac{1}{4}(A_{1212} + A_{1221} + A_{2112} + A_{2121}), \quad C_{1313} = \frac{A_{1331}A_{3113}}{A_{1331} + A_{3113}}.$$

Параметры индексов поставим в соответствие один индекс. Тогда координаты тензора ${}^4\mathbf{C}$ можно записать в виде

$$C_{1111} \stackrel{\text{def}}{=} C_{11}, \quad C_{1122} \stackrel{\text{def}}{=} C_{12}, \quad C_{3333} \stackrel{\text{def}}{=} C_{33}, \quad C_{1313} \stackrel{\text{def}}{=} C_{55}, \quad C_{1212} \stackrel{\text{def}}{=} C_{66}. \quad (6.16)$$

Определим координаты $C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{55}, C_{66}$ тензора ${}^4\mathbf{C}$. Это и есть упругие модули графита, которые выражаются через микропараметры решетки:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{3a^2}{2V_0} \frac{c_A(c_A + 3c_D)}{c_A + c_D}, & C_{12} &= \frac{3a^2}{2V_0} \frac{c_A(c_A - c_D)}{c_A + c_D}, & C_{33} &= \frac{2h^2}{V_0} s_A, \\ C_{66} &= 3 \frac{a^2}{V_0} \frac{c_A c_D}{c_A + c_D}, & C_{55} &= 12 \frac{a^2 h^2}{V_0} \frac{c_D s_D}{3a^2 c_D + 4h^2 s_D}, \end{aligned} \quad (6.17)$$

где c_A, c_D, s_A, s_D — жесткости межатомного взаимодействия; V_0 — объем элементарной ячейки решетки; a, h — расстояния между соседними атомами в одной плоскости и в смежных плоскостях. Видим, что упругий модуль C_{66} является линейной комбинацией модулей C_{11} и C_{12} :

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}). \quad (6.18)$$

Отметим, что рассматриваемая модель решетки графита не позволяет получить выражение для модуля C_{13} , который отвечает за изменение размеров графита в плоскости, параллельной слоям графена, при растяжении (сжатии) графита в направлении, перпендикулярном графеновым слоям. Из формул следует, что упругие модули графита C_{11} , C_{12} , C_{66} зависят только от жесткостей c_A и c_D , которые характеризуют взаимодействие атомов, лежащих в одной плоскости. Отметим, что для упругих модулей графена, полученных в работе [29], выполняются равенства

$$C_{11}^{graphene} = hC_{11}^{graphite}, \quad C_{12}^{graphene} = hC_{12}^{graphite}, \quad C_{66}^{graphene} = hC_{66}^{graphite}. \quad (6.19)$$

Расстояние h является коэффициентом пропорциональности между двумерными и трехмерными модулями упругости. Таким образом, упругие модули графена отделяются от модулей графита.

6.2. Вычисление микропараметров с использованием экспериментальных данных

Долгое время коэффициенты упругости монокристаллов графита, которые обычно имеют очень малые размеры, определялись только косвенно [12]. Наилучшие экспериментальные оценки коэффициентов упругости гексагональных кристаллов графита (α -графита) были основаны на довольно косвенных данных для ансамбля кристалликов пиролитического графита, имеющих близкие ориентации вдоль оси c и большой разброс ориентаций в перпендикулярных направлениях. Эти экспериментальные данные из работ [48, 90] долго оставались наилучшими данными по упругости гексагонального графита. Пять коэффициентов жесткости были определены разнообразными методами механических испытаний (статическими испытаниями растяжения-сжатия и сдвига, анализом распространения ультразвука и резонансных вибраций, изгиба и кручения стержней и дисков). Было найдено:

$$C_{11} = 1060 \text{ ГПа}, \quad C_{12} = 180 \text{ ГПа}, \quad C_{33} = 36,5 \text{ ГПа}, \quad C_{55} = 4 \text{ ГПа}. \quad (6.20)$$

Наименее точно был определен коэффициент C_{55} , чувствительный к уровню дефектности кристаллов [90]. Лишь в 2007 году получены более точные экспериментальные данные для монокристаллов гексагонального графита с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей [49]:

$$C_{11} = 1109 \text{ ГПа}, \quad C_{12} = 139 \text{ ГПа}, \quad C_{33} = 38,7 \text{ ГПа}, \quad C_{55} = 4,95 \text{ ГПа}. \quad (6.21)$$

Воспользуемся этими данными для получения микропараметров решетки графита. Внутренние жесткости однозначно выражаются через упругие константы графита:

$$\begin{aligned} c_A &= \frac{V_0}{3a^2}(C_{11} + C_{12}), & c_D &= \frac{V_0}{3a^2} \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11} + 3C_{12}}, \\ s_A &= \frac{V_0}{2h^2}C_{33}, & s_D &= \frac{V_0}{4h^2}C_{55} \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}^2 - C_{12}^2 - C_{55}(C_{11} + 3C_{12})}. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Подставляем числовые значения упругих модулей в формулы (6.22) и находим числовые значения жесткостей межатомного взаимодействия:

$$c_A = 736 \text{ Н/м}, \quad c_D = 468 \text{ Н/м}, \quad s_A = 5,8 \text{ Н/м}, \quad s_D = 0,373 \text{ Н/м}. \quad (6.23)$$

Так как взаимодействие между графеновыми слоями осуществляется силами Ван-дер-Ваальса, то связи между графеновыми плоскостями много слабее связей между атомами углерода в монослое графена. Это является причиной столь незначительных значений жесткостей s_A и s_D по сравнению с жесткостями c_A и c_D .

Согласно выражениям для упругих модулей графена [29]

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{c_A(c_A + 3c_D)}{c_A + c_D}, \quad C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{c_A(c_A - c_D)}{c_A + c_D}, \quad C_{66} = \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{c_A c_D}{c_A + c_D} \quad (6.24)$$

и формулам (6.19), легко убедиться, что числовые значения жесткостей межатомных связей c_A и c_D для решеток графита и графена равны между собой. Согласно полученным значениям (6.23), отношение поперечной жесткости к продольной для связи атомов в одной плоскости равно

$$\frac{c_D}{c_A} = 0,64, \quad (6.25)$$

а для связи атомов в смежных плоскостях равно

$$\frac{s_D}{s_A} = 0,064. \quad (6.26)$$

Таким образом, поперечная жесткость ковалентной связи атомов углерода в слое графена сравнима с продольной жесткостью, и учет ее необходим для расчета упругих свойств ковалентных кристаллов.

6.3. Выводы

В данной главе рассмотрена модель кристаллической решетки графита при учете моментного взаимодействия между частицами. Аналитически была решена система четырех тензорных уравнений для четырехатомной решетки графита. Установлена связь между макропараметрами C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{66} и микропараметрами c_A , c_D , s_A , s_D кристаллической решетки графита в безмоментной теории упругости. Показано, что упругие модули графена отделяются от модулей графита. С использованием экспериментальных данных для упругих коэффициентов графита получены числовые значения для жесткостей межатомного взаимодействия. Установлено, что числовые значения жесткостей связи c_A и c_D для графита и графена совпадают. Из полученных результатов видно, что жесткости межатомных связей в плоскости графена намного больше, чем жесткости связей в смежных плоскостях. Показано, что учет поперечной жесткости ковалентной связи необходим для расчета упругих свойств ковалентных кристаллов.

Часть III

**Алмаз, лонсдейлит и сфалериты:
моментное описание**

Глава 7

Кристаллы со структурой алмаза и сфалерита

Рассматривается механическая модель двухатомной кристаллической решетки при учете силового и моментного взаимодействия. Получены соотношения, связывающие макроскопические модули упругости с микропараметрами продольной и попечерной жесткости межатомных связей. В рамках предложенной модели рассмотрены кристаллы с решетками алмаза и сфалерита. Показано, что модель обладает значительной универсальностью, позволяя достаточно точно описывать упругие свойства большого класса ковалентных кристаллов.

7.1. Основные сведения

В данной главе используются и развиваются подходы, изложенные в [23], где получены макроскопические соотношения упругости для произвольных многоатомных кристаллических решеток с учетом моментных соотношений на микроуровне. Разрабатываемые подходы применяются для описания упругих свойств кристаллов, имеющих структуру алмаза (кристаллы алмаза, кремния, германия, олова). Рассматривается линейное упругое деформирование системы. Каждая частица считается взаимодействующей лишь с ограниченным числом соседей — это позволяет при переходе к макроскопическому масштабному уровню получить локальную теорию. Для определения характеристик упругости используется энергетический подход — связь микро- и микропараметров получается из сравнения выражений для энергии деформирования. Данный

подход позволяет более просто, чем в [23], получить требуемые соотношения, особенно в случае моментного и многочастичного взаимодействий. В настоящей главе получены соотношения, связывающие макроскопические упругие модули с параметрами продольной и поперечной жесткости межатомных связей. Показано, что данные соотношения могут быть с успехом применены к описанию соединений, имеющих кристаллическую решетку сфалерита, т. е. аналогичную алмазу, но имеющую в узлах атомы двух типов.

7.2. Тензор жесткости двухатомной решетки

Получим выражения, определяющие тензор жесткости двухатомной кристаллической решетки при учете силового и моментного взаимодействия. Рассмотрим сложную кристаллическую решетку, элементарная ячейка которой содержит два атома. Условно назовем их атомами первого и второго типа, соответственно. Атомы каждого типа образуют простую кристаллическую решетку, причем эти решетки конгруэнтны. Выберем один из атомов первого типа и назовем его отсчетным. Пронумеруем атомы, с которыми взаимодействует отсчетный, индексами α . Потенциальная энергия, приходящаяся на отсчетный атом, может быть представлена в виде

$$W = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \Pi_{\alpha}, \quad (7.1)$$

где Π_{α} — потенциал взаимодействия отсчетного атома с атомом α . Множитель $1/2$ возник в связи с тем, что потенциал Π_{α} описывает взаимодействие двух атомов. Энергия, приходящаяся на элементарную ячейку решетки, определяется формулой

$$W \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{V_0} \Pi = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \Pi_{\alpha}, \quad (7.2)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки недеформированной решетки; множитель 2 требуется, так как элементарная ячейка содержит два атома (энергии, приходящиеся на каждый из атомов элементарной ячейки, равны в силу симметрии решетки).

Векторы, направленные из отсчетного атома в атом α для недеформированного состояния кристалла, обозначим \mathbf{a}_α . Атомы решетки будем моделировать твердыми телами, векторы перемещения и поворота которых по отношению к их положению в недеформированном кристалле обозначим \mathbf{u}_α и $\boldsymbol{\varphi}_\alpha$; векторы перемещения и поворота отсчетного атома обозначим \mathbf{u} и $\boldsymbol{\varphi}$. Тогда потенциал взаимодействия атомов может быть представлен в виде [23]

$$\Pi_\alpha = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha + \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha \cdot \mathbf{B}_\alpha \cdot \boldsymbol{\kappa}_\alpha + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa}_\alpha \cdot \mathbf{G}_\alpha \cdot \boldsymbol{\kappa}_\alpha, \quad (7.3)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha$ и $\boldsymbol{\kappa}_\alpha$ — векторы деформации межатомных связей,

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} + \frac{1}{2} \mathbf{a}_\alpha \times (\boldsymbol{\varphi}_\alpha + \boldsymbol{\varphi}), \quad \boldsymbol{\kappa}_\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{\varphi}_\alpha - \boldsymbol{\varphi}; \quad (7.4)$$

\mathbf{A}_α , \mathbf{B}_α и \mathbf{G}_α — тензоры жесткости межатомных связей (2-го ранга).

В представлении (7.3) отсутствуют линейные по деформациям слагаемые, что означает отсутствие начальных усилий в связях (в равновесном состоянии кристалла связи являются ненапряженными). Использование данного приближения оправдано, так как в реальности в силу быстрого убывания взаимодействия начальные усилия в связях малы. Учет же их приводит к сильному усложнению формул и к необходимости привлечения нелинейной теории.

Макроскопическое представление удельной (приходящейся на единицу объема) энергии деформирования моментной среды при малых деформациях имеет вид [23]

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdots {}^4 \mathbf{A} \cdots \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdots {}^4 \mathbf{B} \cdots \boldsymbol{\kappa} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa} \cdots {}^4 \mathbf{G} \cdots \boldsymbol{\kappa}. \quad (7.5)$$

Здесь $\boldsymbol{\varepsilon}$ и $\boldsymbol{\kappa}$ — макроскопические тензоры деформации

$$\boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \mathbf{u} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi}, \quad \boldsymbol{\kappa} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \boldsymbol{\varphi}, \quad (7.6)$$

где \mathbf{u} и $\boldsymbol{\varphi}$ — векторы перемещения и поворота элемента среды; ∇ — векторный дифференциальный оператор; ${}^4 \mathbf{A}$, ${}^4 \mathbf{B}$ и ${}^4 \mathbf{G}$ — тензоры жесткости среды (4-го ранга).

При однородном^{*} деформировании решетки справедливы представления

$$\mathbf{u}_\alpha = \mathbf{u} + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u} + \nu_\alpha \boldsymbol{\zeta}, \quad \boldsymbol{\varphi}_\alpha = \boldsymbol{\varphi} + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \boldsymbol{\varphi} + \nu_\alpha \boldsymbol{\psi}, \quad (7.7)$$

где $\boldsymbol{\zeta}$ и $\boldsymbol{\psi}$ — векторы трансляционной и угловой невязок, описывающих, соответственно, смещения и повороты частиц одной подрешетки по отношению к частицам другой подрешетки; ν_α — коэффициент, принимающий значение 0 для атомов первого типа и значение 1 для атомов второго типа. Подстановка представлений (7.7) в выражения (7.4) позволяет получить связь векторов деформации связей и тензоров деформации среды:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \nu_\alpha \boldsymbol{\zeta} - \frac{1}{2} \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{a}_\alpha + \frac{1}{2} \nu_\alpha \mathbf{a}_\alpha \times \boldsymbol{\psi}, \quad \boldsymbol{\kappa}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\kappa} + \nu_\alpha \boldsymbol{\psi}. \quad (7.8)$$

На макроуровне, как правило, достаточно безмоментного описания деформирования среды, поэтому рассмотрим переход к безмоментной теории. Для этого ограничимся рассмотрением деформирования, при котором первый тензор деформации остается симметричным. Тогда, используя (7.6), получаем

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^S \iff (\nabla \mathbf{u})^A + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi} = 0 \iff \boldsymbol{\varphi} = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{u}. \quad (7.9)$$

Геометрически данное соотношение означает, что все частицы поворачиваются вместе со средой. Для второго тензора деформации получаем

$$\boldsymbol{\kappa} = \nabla \boldsymbol{\varphi} = \frac{1}{2} \nabla \nabla \times \mathbf{u}, \quad (7.10)$$

а следовательно, при однородном деформировании данный тензор тождественно обращается в ноль. Будем также считать, что в ноль обращается угловая невязка $\boldsymbol{\psi}$. Тогда формулы (7.2), (7.3), (7.8) дают

$$W = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \nu_\alpha \boldsymbol{\zeta}; \quad (7.11)$$

^{*}Под однородным будем понимать деформирование, при котором перемещения и повороты являются линейными функциями координат.

откуда получаем

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C}^* \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\zeta} \cdot \cdot {}^2\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta}, \quad (7.12)$$

где

$${}^4\mathbf{C}^* = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} (\mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha})^S, \quad {}^3\mathbf{C} = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} (\mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha})^S, \quad {}^2\mathbf{C} = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha}. \quad (7.13)$$

Здесь симметризация ведется по тем векторам, на которые в формуле (7.12) умножается симметричный тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$. Невязка находится из условия равновесия материала при заданном тензоре $\boldsymbol{\varepsilon}$:

$$\frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\zeta}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\zeta} = -\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} = -{}^2(\mathbf{C}^{-1}) \cdot {}^3\mathbf{C}^T \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (7.14)$$

где

$${}^3\mathbf{C}^T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} (\mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha})^S,$$

причем симметризация ведется по правым двум индексам. Подстановка полученного выражения для $\boldsymbol{\zeta}$ в формулу (7.12) дает

$$W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad {}^4\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}^T. \quad (7.15)$$

Таким образом, получено выражение для тензора жесткости в макроскопической безмоментной теории упругости.

Будем считать тензоры жесткости силового взаимодействия между атомами трансверсально-изотропными, при этом для упрощения ограничимся взаимодействием с атомами первой координационной сферы. Тогда тензоры жесткости связей могут быть записаны в виде

$$\mathbf{A}_{\alpha} = c_A \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + c_D (\mathbf{E} - \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}), \quad \mathbf{n}_{\alpha} = \frac{1}{a} \mathbf{a}_{\alpha}, \quad a = |\mathbf{a}_{\alpha}|, \quad (7.16)$$

где c_A и c_D — продольная и поперечная жесткости связей. Подстановка этого выражения в (7.13) дает

$$\begin{aligned} {}^4\mathbf{C}^* &= \frac{a^2}{V_0} \sum_{\alpha} \left((c_A - c_D) \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + c_D \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{E} \mathbf{n}_{\alpha} \right)^S, \\ {}^3\mathbf{C} &= \frac{a}{V_0} (c_A - c_D) \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \\ {}^2\mathbf{C} &= \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \left((c_A - c_D) \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + c_D \mathbf{E} \right). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Здесь использовано, что $\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = 0$.

Далее для упрощения ограничимся рассмотрением кристаллических решеток, для которых $\nu_{\alpha} = 1$, т. е. на первой координационной сфере находятся атомы только второго типа. Кроме того, будем считать, что тензор $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}$ изотропен. Оба эти предположения выполняются для кристаллической решетки алмаза, которая рассматривается далее. Указанные предположения позволяют воспользоваться тождествами

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = \frac{M}{d} \mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{E} \mathbf{n}_{\alpha} = \frac{M}{d} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad (7.18)$$

где M — координационное число; d — размерность пространства; \mathbf{e}_k — ортонормированный базис, здесь и далее ведется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу от 1 до d . Тогда формулы (7.17) приобретают вид

$${}^4\mathbf{C}^* = \frac{a^2}{V_0} \left((c_A - c_D) \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + \frac{M}{2d} c_D \mathbf{J}_{23} \right), \quad (7.19)$$

$${}^3\mathbf{C} = \frac{a}{V_0} (c_A - c_D) \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}, \quad {}^2\mathbf{C} = \frac{M}{V_0 d} (c_A + d_1 c_D) \mathbf{E}, \quad (7.20)$$

где $\mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n$, $d_1 \stackrel{\text{def}}{=} d - 1$.

Отметим, что, например, для гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) указанные выше предположения не выполняются и для нее вместо формул (7.19)–(7.20) должны использоваться полные формулы (7.17).

Запишем выражение (7.15) для результирующего тензора жесткости ${}^4\mathbf{C}$ в форме

$${}^4\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^4\mathbf{C}', \quad {}^4\mathbf{C}' \stackrel{\text{def}}{=} {}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}^T, \quad (7.21)$$

где тензор ${}^4\mathbf{C}^*$ определяется формулой (7.19), а для поправочного тензора жесткости ${}^4\mathbf{C}'$ с использованием формул (7.20) получаем

$${}^4\mathbf{C}' = \frac{a^2 d}{V_0 M} \frac{(c_A - c_D)^2}{(c_A + d_1 c_D)} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta}. \quad (7.22)$$

7.3. Решетка алмаза

Кристаллическая решетка алмаза является сложной двухатомной, т. е. содержит атомы двух типов, различающиеся по геометрическому расположению окружающих их атомов. Плотность упаковки решетки алмаза очень низкая — она составляет лишь 46 % от плотности ГЦК (гранецентрированной кубической) решетки, но по твердости кристаллы алмаза превосходят все известные минералы. Кроме алмаза аналогичной решеткой обладают другие элементы четвертой группы: кремний, германий и α -олово. Однако при увеличении атомарного номера ковалентное взаимодействие ослабевает, в результате чего олово уже может существовать и в металлической модификации, для которой характерна плотная упаковка атомов, а следующий элемент четвертой группы — свинец — встречается только в виде плотноупакованного металла.

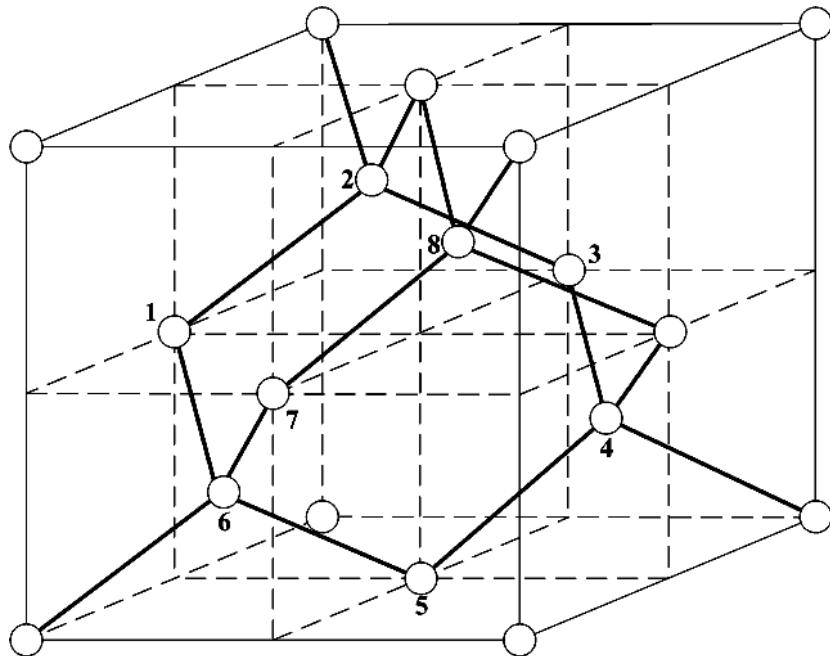


Рис. 7.1. Решетка алмаза

Алмаз стабилен при высоких давлениях и метастабилен при нормальных условиях, хотя и может при них существовать неопределенно долго. При нагревании он переходит в графит (температура перехода составляет для синтетических микропорошков 450–500 °С, для кристаллов с

размерами от 0,6 до 1 мм эта температура повышается до 600–700 °С и зависит от совершенства структуры, количества и характера примесей).

Элемент кристаллической решетки алмаза показан на рис. 7.1. Кристалл обладает кубической симметрией. Изображенные на рисунке атомы расположены по вершинам куба, в центре его граней (атомы 1, 5, 7) и в центрах четырех несмежных октантов куба (атомы 2, 4, 6, 8). Решетка может быть получена из ОЦК (объемоцентрированной кубической) удалением с первой координационной сферы каждого второго атома так, чтобы оставшиеся атомы лежали на вершинах тетраэдра. Каждый атом находится в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома, угол между ковалентными связями составляет $109^\circ 28'$.

Решетка алмаза — трехмерная, значение координационного числа для нее определяется как

$$M = d + 1, \quad d = 3, \quad (7.23)$$

что позволяет записать формулы (7.19), (7.22) в виде

$$\begin{aligned} {}^4\mathbf{C} &\stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^4\mathbf{C}', \\ {}^4\mathbf{C}^* &= \frac{a^2}{V_0} \left((c_A - c_D) \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{d+1}{2d} c_D \mathbf{J}_{23} \right), \\ {}^4\mathbf{C}' &= \frac{d}{d+1} \frac{a^2}{V_0} \frac{(c_A - c_D)^2}{(c_A + d_1 c_D)} \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta. \end{aligned} \quad (7.24)$$

Вычислим произведение

$$\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = \sum_{\alpha, \beta=1}^{d+1} (\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{n}_\beta) \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta. \quad (7.25)$$

Используя условие $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha = 0$, несложно получить, что

$$\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{n}_\beta = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta; \\ -1/d, & \alpha \neq \beta \end{cases} \iff \mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{n}_\beta = \frac{1}{d} ((d+1)\delta_{\alpha\beta} - 1), \quad (7.26)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера. Подстановка формулы (7.26) в (7.25) дает

$$\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = \frac{d+1}{d} \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{1}{d} \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta. \quad (7.27)$$

Данная формула с учетом соотношения

$$\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \frac{d+1}{d} \mathbf{E} \quad (7.28)$$

позволяет упростить формулу для поправочного тензора жесткости:

$${}^4\mathbf{C}' = \frac{a^2}{V_0} \frac{(c_A - c_D)^2}{(c_A + d_1 c_D)} \left(\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{d+1}{d^2} \mathbf{E} \mathbf{E} \right). \quad (7.29)$$

Для решеток, упругие свойства которых изотропны (например, графен) или обладают кубической симметрией (например, алмаз), справедлива формула из [29]:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = M_{\kappa} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + M_{\mu} (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_{23}), \quad \mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{E} \mathbf{E}. \quad (7.30)$$

где \mathbf{e}_k — орты ортонормированного базиса, направленные или вдоль осей кубической симметрии или в случае изотропии произвольным образом; M_{κ} и M_{μ} — безразмерные коэффициенты, определяемые формулами

$$M_{\kappa} = \frac{2M}{d} \frac{1 - \eta_c}{d\eta_c + 2}, \quad M_{\mu} = \frac{M}{d} \frac{\eta_c}{d\eta_c + 2}, \quad (7.31)$$

где η_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.

Значения безразмерных параметров для решетки алмаза:

Параметры	d	M	η_c	M_{κ}	M_{μ}	$V_0 a^{-d}$
Значения	3	4	∞	$-8/9$	$4/9$	$16\sqrt{3}/9$

Параметр анизотропии вычислялся в базисе \mathbf{e}_k (т. е. для направления 100). Для вычисления объема элементарной ячейки может использоваться общая формула (полученная эмпирически):

$$V_0 = \sqrt{\frac{(d+1)^{d+1}}{d^d}} a^d; \quad d = 1, 2, 3. \quad (7.32)$$

Модули тензора жесткости C_{11} , C_{12} и C_{44} , а также коэффициент объемного сжатия K могут быть вычислены по формулам

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

$$K = \frac{\sqrt{3}}{12a} c_A. \quad (7.33)$$

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

7.4. Определение параметров межатомных связей

Кристаллы с кубической симметрией имеют три независимых модуля упругости, в качестве которых могут быть выбраны C_{11} , C_{12} и C_{44} . Пусть нам известны экспериментальные значения указанных модулей. Тогда любые два значения и известное межатомное расстояние a позволяют по формулам (7.33) определить микроскопические характеристики межатомных связей — коэффициенты c_A и c_D . Таким образом, безмоментные макроскопические характеристики материала позволяют найти не только чисто силовую характеристику межатомной связи c_A , но и коэффициент c_D , характеризующий поперечную жесткость межатомной связи и присутствующий только при наличии моментного взаимодействия на микроуровне. Значение третьего модуля упругости можно использовать для оценки погрешности модели.

В табл. 7.1 приведены экспериментальные данные для модулей упругости алмаза, кремния, германия и олова. Эти значения отличаются друг от друга иногда существенно, так что можно говорить лишь о наиболее вероятном интервале значений упругих постоянных.

Используя данные из табл. 7.1 для C_{11} , C_{12} и межатомное расстояние a , из формул (7.33) получаем значения коэффициентов продольной и поперечной жесткостей межатомных связей в кристаллах, которые приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.1. Экспериментальные значения модулей упругости кристаллов с решеткой алмаза (ГПа)

Элемент	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Источник
C (алмаз)	1076	125	576	McSkimin (1957)[79]
	1076	275	519	Markham (1965)[74]
	1079	124	578	McSkimin (1972)[80]
	1076	125	577	Grimsditch (1975)[64]
	1080	125	577	Gilman (2002)[63]
Si (кремний)	168	65	80	Simmons (1971)[92]
	159	61	85	Martin (1985)[78]
	160	57,8	80	Nikanorov (1985)[39]
	172	63	99	Clerc (1990) [54]
	164	64	80	We (1992) [95]
Ge (германий)	130	45	68	Martin (1985)[78]
	126	44	67,7	Nikanorov (1985)[39]
	134	49	69	We (1992)[95]
Sn (олово)	74,5	34,8	34	Nikanorov (1985) [39]

Например, данные из работы [79] и значение $a = 0,154$ нм дают следующие значения жесткостей межатомных связей в кристаллах алмаза:

$$c_A = 472 \text{ Н/м}, \quad c_D = 338 \text{ Н/м}. \quad (7.34)$$

Согласно полученным значениям (7.34), отношение продольной и поперечной жесткости связи атомов углерода в кристаллах алмаза равно

$$c_D/c_A = 0,72. \quad (7.35)$$

Единственное значение $c_D/c_A=0,49$, полученное при использовании экспериментальных данных из [74], видимо, можно объяснить несовершенством эксперимента, в котором получено подозрительно большое значение модуля $C_{12} = 275$ ГПа. У кристаллов кремния и германия межатомное расстояние больше, чем у алмаза (0,235 и 0,245 нм, соответственно), ковалентная связь слабее. Отношение c_D/c_A лежит в промежутке от 0,34 до 0,39, что значительно меньше, чем у алмаза. Тем не менее поперечная жесткость связи имеет значение и ее нельзя не учитывать. Различия в этих значениях для кремния и германия лежат в пределах погрешности эксперимента. Для олова, имеющего решетку алмаза, тенденция сохраняется: с увеличением межатомного расстояния (0,281 нм) ослабевает влияние поперечной составляющей связи ($c_D/c_A=0,28$).

Таблица 7.2. Расчетные значения упругих постоянных кристаллов с решеткой алмаза

Элементы	c_A , Н/м	c_D , Н/м	c_d/c_a	C_{44} эксп., ГПа	C_{44} расч., ГПа	Отклонение, %
C (алмаз) $a = 0,154$ нм	472	338	0,72	576	586	1,7
	578	285	0,49	519	605	17
	472	340	0,72	578	587	1,6
	472	340	0,72	577	586	1,6
	473	340	0,72	577	588	1,9
Si (кремний) $a = 0,235$ нм	162	55,9	0,35	80	91,4	14
	153	53,2	0,35	85	86,6	1,9
	150	55,5	0,37	80	88,0	10
	162	59,2	0,37	99	94,6	4,6
	159	54,3	0,34	80	89,0	11
Ge (германий) $a = 0,245$ нм	125	48,1	0,39	68	71,9	5,8
	121	46,4	0,38	67	69,6	2,9
	131	48,1	0,37	69	73,6	6,6
Sb (олово) $a = 0,281$ нм	93,4	25,7	0,28	34	38,4	13

Используем найденные коэффициенты продольной и поперечной жесткости и формулы (7.33) для определения значений постоянной C_{44} (см. табл. 7.2). Согласно данным в табл. 7.2, для каждого из элементов (алмаза, кремния, германия) имеются экспериментальные данные, дающие погрешность в определении C_{44} не более 3 %, что свидетельствует в пользу предлагаемой модели. Однако разброс в экспериментальных данных достаточно велик, что приводит к несколько большим отклонениям в значениях C_{44} . Возможно, это связано с чисто экспериментальными погрешностями.

Рассмотрим кристаллы со структурой сфалерита. Сфалерит (цинковая обманка) обладает геометрической решеткой алмаза, однако состоит из атомов двух различных веществ. Ковалентная связь полярная, что обусловлено неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов.

Покажем, что тем не менее предложенную методику с успехом можно применять и для подобных кристаллов. В табл. 7.3 приведены экспериментальные и расчетные данные для кристаллов со структурой сфалерита.

Таблица 7.3. Экспериментальные и расчетные значения упругих постоянных кристаллов с решеткой сфалерита

Элементы	a , нм	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	c_A , Н/м	c_D , Н/м	$\frac{c_D}{c_A}$	C_{44} эксп., ГПа	C_{44} расч., ГПа	Отклонение, %
BN	0,157	820,0	190,0	435	228	0,53	480	461	4,0
SiC	0,189	410,5	164,3	323	107	0,33	194	222	14
AlP	0,236	138,0	61,0	142	42,3	0,30	69,0	72,8	5,5
AlSb	0,266	89,4	44,3	109	27,7	0,25	41,6	44,9	8,1
GaP	0,236	141,1	63,5	146	42,3	0,29	70,3	73,7	4,8
GaAs	0,245	117,6	52,7	126	36,7	0,29	59,7	61,5	3,2
GaSb	0,264	88,4	40,3	104	29,4	0,28	43,2	46,0	6,5
InP	0,254	102,2	57,6	128	26,2	0,21	46,0	47,4	3,1
InAs	0,262	83,4	45,4	105	23,0	0,22	39,5	39,7	0,4
InSb	0,281	64,7	32,7	84,3	20,9	0,25	30,7	32,2	4,9
ZnS	0,235	97,6	59,0	117	20,9	0,18	45,1	42,6	5,5
ZnSe	0,245	80,3	45,1	96,7	20,0	0,21	39,9	37,4	6,2
ZnTe	0,264	71,1	40,7	92,9	18,5	0,2	31,3	32,6	4,2
CdS	0,253	73,3	50,9	102	13,0	0,13	30,2	26,8	11
CdTe	0,281	53,5	36,8	82,4	10,8	0,13	19,9	19,8	0,5

Экспериментальные значения модулей упругости для нитрита бора взяты из [65], для остальных кристаллов — из [39], данные для межатомного расстояния — из [8].

Ближе всего по упругим свойствам к алмазу находится нитрит бора. Как видно из данных, представленных в табл. 7.3, межатомное расстояние у этого элемента немного больше ($0,157$ нм), а отношение поперечной жесткости ковалентной связи к продольной ($c_D/c_A=0,53$) немного меньше, чем у алмаза. Далее идет карбид кремния ($a = 0,189$ нм, $c_D/c_A=0,33$). Однако для кристаллов со структурой сфалерита на межатомную связь в большей степени влияет не межатомное расстояние, а ионизация и металлизация ковалентной связи. Как следует из данных, представленных в табл. 7.3, отношение c_D/c_A изменяется от 0,13 до 0,3, в то время как межатомное расстояние меняется несущественно. Для большинства кристаллов (8 из 15) отклонение расчетных значений C_{44} от экспериментальных не превышает 5 %. Максимальная погрешность, реализуемая для SiC, составляет 14 %, что может быть связано с большой погрешностью экспериментальных данных для этого кристалла.

7.5. Выводы

В данной главе рассматривалась механическая модель двухатомной кристаллической решетки при учете силового и моментного взаимодействия. В рамках модели выведены выражения для тензора жесткости, получены соотношения, связывающие макроскопические модули упругости с микропараметрами продольной и поперечной жесткости межатомных связей. Предложенная модель применена к описанию упругих свойств кристаллов с решетками алмаза и сфалерита. Для данных кристаллов определены значения продольной и поперечной жесткости межатомных связей. Произведены оценки погрешности модели. Отношение поперечной жесткости межатомной связи к продольной имеет наибольшее значение у алмаза: $c_D/c_A=0,72$, что свидетельствует о сильном ковалентном взаимодействии и значительной роли жесткости поперечной связи.

В группе углерода (углерод, кремний, германий, олово) с увеличением межатомного расстояния ковалентное взаимодействие ослабевает, отношение жесткостей связи уменьшается: c_D/c_A для кремния, германия и олова приблизительно составило $1/3$, что меньше, чем для углерода, однако не является малой величиной. Таким образом, поперечная жесткость ковалентной связи сравнима с продольной, и учет ее необходим для описания ковалентных кристаллов.

Для кристаллов со структурой сфалерита на ковалентную связь, помимо межатомного расстояния, оказывает влияние неравномерное распределение электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. Однако предложенная модель и в этом случае позволяет оценить степень ковалентности связи без внесения каких-либо поправочных слагаемых в формулу.

На основании изложенного можно сделать заключение, что предложенная моментная модель обладает значительной универсальностью, позволяя с единых позиций и достаточно точно описывать упругие свойства большого класса ковалентных кристаллов.

Глава 8

Лонсдейлит

Рассматривается модель решетки лонсдейлита при учете моментного взаимодействия между частицами. Приводится выражение для макроскопического тензора жесткости решетки в моментной теории упругости. Осуществляется переход к безмоментной теории упругости и показано, что макроскопические упругие модули безмоментной теории зависят как от силовых, так и от моментных характеристик межатомного взаимодействия. Определяются числовые значения упругих модулей лонсдейлита с использованием числовых значений жесткостей межатомного взаимодействия решетки алмаза. Проводится сравнение упругих характеристик лонсдейлита и алмаза.

8.1. Общие сведения

Лонсдейлит, или алмаз гексагональный — одна из аллотропных модификаций углерода. Открыт предположительно в 1966 году. Первая публикация о нем в 1967 году [62]. Алмаз и лонсдейлит имеют одинаковые валентные углы — $109^{\circ}28'16''$, длины связей у них 0,1545 нм, а координационное число — 4. Решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки. Для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (...*ABA**AB*...), где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему; для алмаза — трехслойная типа (...*ABC**ABC*...), где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров (рис. 8.1).

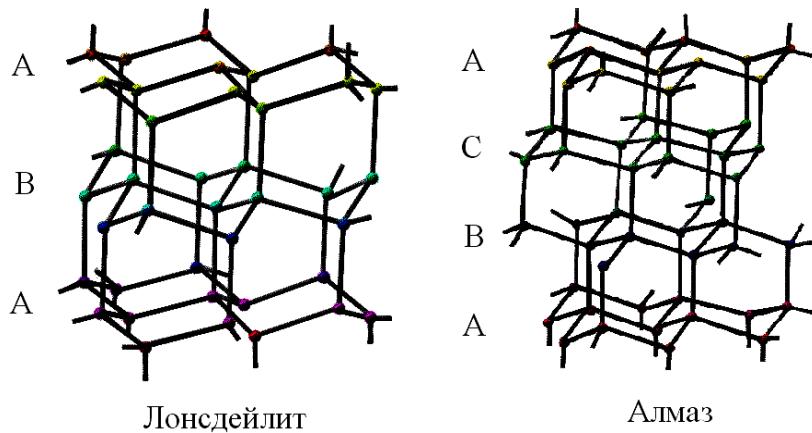


Рис. 8.1. Решетки лонсдейлита и алмаза

8.2. Описание модели решетки лонсдейлита

Кристаллическая решетка, для которой смещение на любые векторы, соединяющие узлы решетки, является тождественным преобразованием, называется простой (одноатомной). В противном случае решетка называется сложной. Решетка лонсдейлита представляет собой сложную четырехатомную кристаллическую решетку, так как элементарная ячейка такой решетки содержит 4 атома. Рассмотрим модель решетки лонсдейлита (рис. 8.2). Предполагается, что атомы взаимодействуют только с ближайшими соседями. Для описания упругих свойств решетки лонсдейлита будем использовать модель моментного взаимодействия между частицами [23]. Следствием моментного подхода является наличие поперечной жесткости c_D , т. е. взаимодействие между атомами моделируется с помощью стержней продольной и поперечной жесткости c_A и c_D , соответственно. Рассмотрим некоторую элементарную ячейку, которую для удобства назовем исходной.

На рис. 8.3 исходная ячейка ограничена штриховыми линиями и представлена в виде прямой призмы, основаниями которой являются ромбы (рис. 8.4). Элементарная ячейка решетки лонсдейлита содержит четыре атома. Пронумеруем все ячейки, в которых есть атомы, взаимодействующие с атомами исходной ячейки. Исходной ячейке присвоим номер $\alpha = 0$, остальным $\alpha = \pm 1$, $\alpha = \pm 2$, $\alpha = \pm 3$, так как таких ячеек

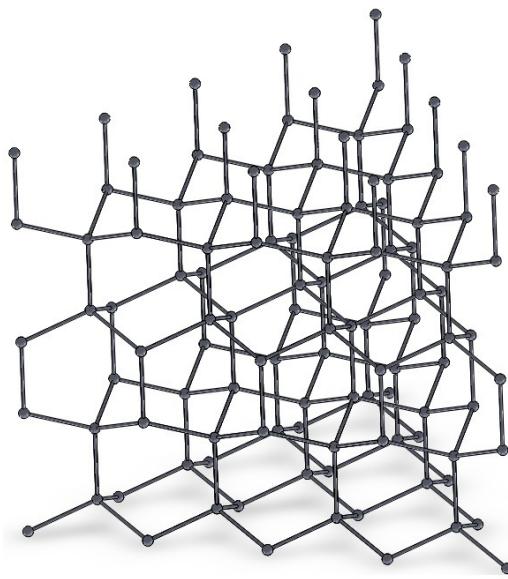


Рис. 8.2. Решетка лонсдейлита

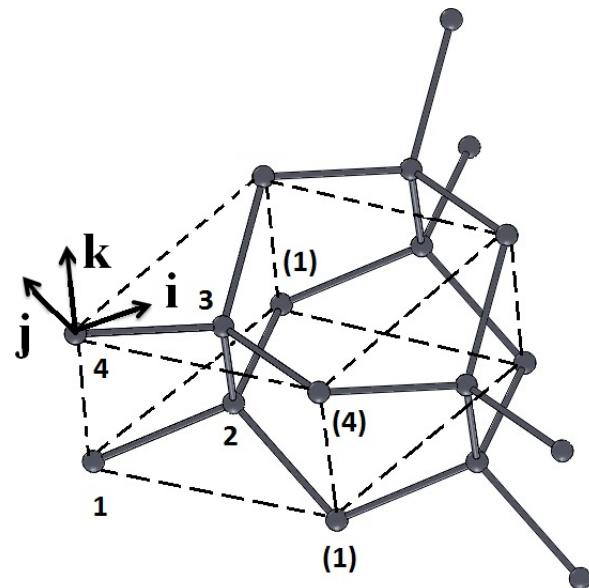


Рис. 8.3. Элементарная ячейка решетки лонсдейлита

в данном случае шесть. При этом нумерация производится так, чтобы ячейки, расположенные симметрично относительно исходной, имели индексы, противоположные по знаку. Частицы, входящие в каждую ячейку, пронумеруем индексами от 1 до 4. Обозначим $\mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma$ — радиус-вектор, определяющий положение частицы β ячейки α относительно частицы γ исходной ячейки; $\mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma$ — орт, соответствующий вектору $\mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma$.

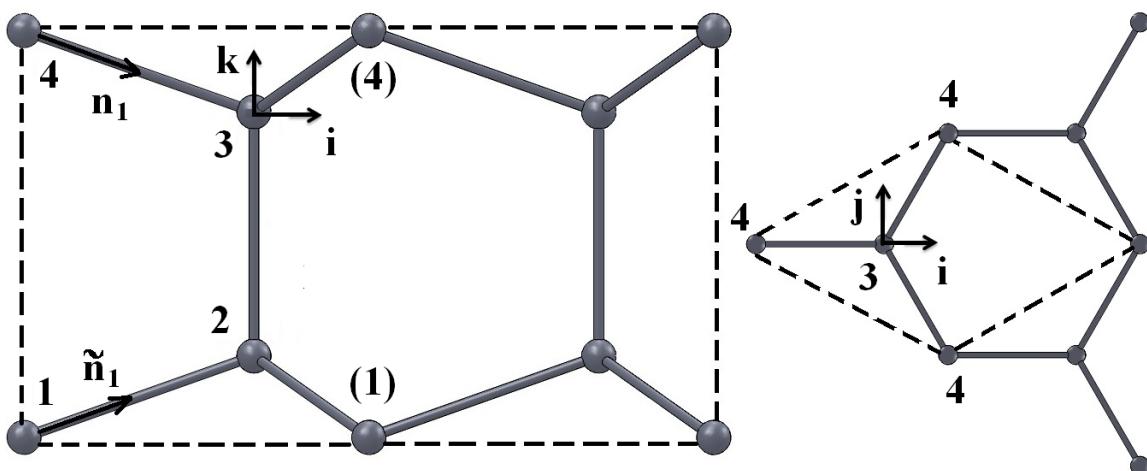


Рис. 8.4. Модель решетки лонсдейлита

Впишем базис так, чтобы орт \mathbf{k} был коллинеарен стержням, соединяющим атомы второго и третьего типа, орт \mathbf{i} был компланарен плоскости, образованной атомами первого, второго, третьего и четвертого типа, и перпендикулярен орту \mathbf{k} . Орт \mathbf{j} впишем так, чтобы тройка векторов $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ образовывала правую тройку векторов. Такой базис назовем базисом лонсдейлита. Тогда орты, задающие направления связей атомов четвертого типа с ближайшим окружением, могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_{03}^4 &= \frac{2\sqrt{2}}{3}\mathbf{i} - \frac{1}{3}\mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_1, & \mathbf{n}_{13}^4 &= -\frac{\sqrt{2}}{3}\mathbf{i} + \sqrt{\frac{2}{3}}\mathbf{j} - \frac{1}{3}\mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_2, \\ \mathbf{n}_{23}^4 &= -\frac{\sqrt{2}}{3}\mathbf{i} - \sqrt{\frac{2}{3}}\mathbf{j} - \frac{1}{3}\mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_3, & \mathbf{n}_{31}^4 &= \mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{n}_4.\end{aligned}\quad (8.1)$$

Орты, задающие направления связей атомов первого типа с ближайшим окружением, могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_{02}^1 &= \frac{2\sqrt{2}}{3}\mathbf{i} + \frac{1}{3}\mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\mathbf{n}}_1, & \mathbf{n}_{12}^1 &= -\frac{\sqrt{2}}{3}\mathbf{i} + \sqrt{\frac{2}{3}}\mathbf{j} + \frac{1}{3}\mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\mathbf{n}}_2, \\ \mathbf{n}_{22}^1 &= -\frac{\sqrt{2}}{3}\mathbf{i} - \sqrt{\frac{2}{3}}\mathbf{j} + \frac{1}{3}\mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\mathbf{n}}_3, & \mathbf{n}_{-34}^1 &= -\mathbf{k} \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\mathbf{n}}_4.\end{aligned}\quad (8.2)$$

В силу геометрии решетки и свойства радиус-векторов $\mathbf{a}_{-\alpha\beta}^\gamma = -\mathbf{a}_{\alpha\gamma}^\beta$ все оставшиеся орты направлений связей будут коллинеарны введенным ранее ортам $\mathbf{n}_\alpha, \tilde{\mathbf{n}}_\beta$, где $\alpha, \beta = \overline{1, 4}$, а значит, и выражены через них.

В работе [23] были получены формулы для макроскопического тензора жесткости сложной решетки

$${}^4\mathbf{A} = {}^4\mathbf{A}^* + {}^4\mathbf{A}', \quad (8.3)$$

где ${}^4\mathbf{A}^* = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma$, ${}^4\mathbf{A}' = \sum_{\beta, \gamma} {}^3\mathbf{A}_\beta^\gamma \cdot [{}^3\mathbf{U}_\beta - {}^3\mathbf{U}_\gamma]^T$.

Здесь ${}^4\mathbf{A}, {}^4\mathbf{A}^*, {}^4\mathbf{A}', {}^3\mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma, \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma$ — тензоры жесткости; ${}^3\mathbf{U}_\gamma$ — тензоры невязки; $\mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma$ — векторы направления связи; V_0 — объем элементарной ячейки решетки. Тензоры невязки ${}^3\mathbf{U}_\gamma$ определяются в результате решения системы четырех тензорных уравнений:

$${}^3\mathbf{A}^\gamma + \sum_\beta [{}^3\mathbf{U}_\beta - {}^3\mathbf{U}_\gamma] \cdot \mathbf{A}_\beta^\gamma = 0. \quad (8.4)$$

Промежуточные тензоры жесткости определяются в виде

$${}^3\mathbf{A}^\gamma = \sum_\beta {}^3\mathbf{A}_\beta^\gamma, \quad {}^3\mathbf{A}_\beta^\gamma = \frac{1}{2V_0} \sum_\alpha \mathbf{a}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma, \quad \mathbf{A}_\beta^\gamma = \frac{1}{2V_0} \sum_\alpha \mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma. \quad (8.5)$$

С учетом геометрии решетки лонсдейлита формула для тензора жесткости ${}^4\mathbf{A}'$ представима в виде

$${}^4\mathbf{A}' = -4 ({}^3\mathbf{A}^1 \cdot \mathbf{U}_1^T + {}^3\mathbf{A}^4 \cdot \mathbf{U}_4^T). \quad (8.6)$$

Тензоры невязки \mathbf{U}_1^T и \mathbf{U}_4^T определены в результате решения системы уравнений (8.4) и имеют вид

$$\mathbf{U}_1^T = \{({}^3\mathbf{A}^1 + {}^3\mathbf{A}^4 \cdot (2\mathbf{A}_3^4 + \mathbf{A}_1^4)^{-1} \cdot \mathbf{A}_4^1) \cdot [\mathbf{A}_1^4 \cdot (2\mathbf{A}_3^4 + \mathbf{A}_1^4)^{-1} \cdot \mathbf{A}_4^1 - 2\mathbf{A}_2^1 - \mathbf{A}_4^1]^{-1}\}^T,$$

$$\mathbf{U}_4^T = \{[\mathbf{U}_1 \cdot (2\mathbf{A}_2^1 + \mathbf{A}_4^1) - {}^3\mathbf{A}^1] \cdot (\mathbf{A}_4^1)^{-1}\}^T. \quad (8.7)$$

Тензоры жесткости межатомных связей [29] в общем виде можно представить как

$$\mathbf{A}_{\alpha\beta}^\gamma = c_A \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma + c_D (\mathbf{E} - \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma). \quad (8.8)$$

С учетом введенных ранее обозначений для ортов $\mathbf{n}_{\alpha\beta}^\gamma$ запишем тензоры жесткости межатомного взаимодействия для связей атомов четвертого типа с ближайшим окружением:

$$\mathbf{A}_\alpha = c_A \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + c_D (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \quad \alpha = \overline{1, 4}, \quad (8.9)$$

для связей атомов первого типа с близлежащими атомами:

$$\tilde{\mathbf{A}}_\beta = c_A \tilde{\mathbf{n}}_\beta \tilde{\mathbf{n}}_\beta + c_D (\mathbf{E} - \tilde{\mathbf{n}}_\beta \tilde{\mathbf{n}}_\beta), \quad \beta = \overline{1, 4}. \quad (8.10)$$

Тогда с учетом геометрии решетки лонсдейлита тензор жесткости ${}^4\mathbf{A}^*$ можно представить в виде

$${}^4\mathbf{A}^* = \frac{a^2}{V_0} \sum_{\alpha=1}^4 (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \tilde{\mathbf{n}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{n}}_\alpha), \quad (8.11)$$

где a — межатомное расстояние.

Подставив тензоры жесткостей межатомного взаимодействия (8.8), (8.9) и (8.10), а также орты направлений связей (8.1), (8.2) в формулы (8.6), (8.7) и (8.11), получаем выражения для тензоров жесткости ${}^4\mathbf{A}^*$ и ${}^4\mathbf{A}'$:

$$\begin{aligned} {}^4\mathbf{A}^* &= \frac{8}{27} \frac{a^2}{V_0} (c_A - c_D) [2\tilde{\mathbf{I}}_1 + 2\tilde{\mathbf{I}}_{23} + \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_{23} + 7\mathbf{K}] + \frac{8}{3} \frac{a^2}{V_0} c_D [\tilde{\mathbf{I}}_2 + \hat{\mathbf{I}}_2 + \mathbf{K}], \\ {}^4\mathbf{A}' &= -\frac{8}{27} \frac{a^2}{V_0} \frac{(c_A - c_D)^2}{c_A + 2c_D} (8 \frac{c_A + 2c_D}{4c_A + 5c_D} [\tilde{\mathbf{I}}_{23} - \tilde{\mathbf{I}}_1] + \tilde{\mathbf{I}}_1 - 2\hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_{23} + 4\mathbf{K}), \end{aligned} \quad (8.12)$$

где $\tilde{\mathbf{I}}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n$, $\tilde{\mathbf{I}}_2 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k$, $\tilde{\mathbf{I}}_3 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n$, $\mathbf{K} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{k} \mathbf{k} \mathbf{k} \mathbf{k}$,

$$\hat{\mathbf{I}}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{k} \mathbf{k} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{k} \mathbf{k}, \quad \hat{\mathbf{I}}_2 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{k} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{k} + \mathbf{e}_n \mathbf{k} \mathbf{k} \mathbf{e}_n, \quad \hat{\mathbf{I}}_3 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{k} \mathbf{e}_k \mathbf{k} + \mathbf{k} \mathbf{e}_n \mathbf{k} \mathbf{e}_n. \quad (8.13)$$

В формулах (8.12) $\tilde{\mathbf{I}}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\mathbf{I}}_2 + \tilde{\mathbf{I}}_3$, $\hat{\mathbf{I}}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{\mathbf{I}}_2 + \hat{\mathbf{I}}_3$. Орты \mathbf{e}_n перпендикулярны \mathbf{k} , где $n = \overline{1, 2}$. Вектора $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{k}$ образуют ортонормированный базис. В формулах ведется суммирование по повторяющемуся индексу.

Полученный макроскопический тензор жесткости ${}^4\mathbf{A} = {}^4\mathbf{A}^* + {}^4\mathbf{A}'$ выведен для среды, рассматриваемой в моментной теории упругости. В рамках безмоментной теории упругости необходимо произвести пересчет тензора жесткости ${}^4\mathbf{A}$ по формуле

$${}^4\mathbf{C} = {}^4\mathbf{A} - {}^4\mathbf{A}_{\times} \cdot \left({}^4\times\mathbf{A}_{\times} \right)^{-1} \cdot {}^4\times\mathbf{A}, \quad (8.14)$$

где ${}^4\mathbf{C}$ — тензор жесткости среды в безмоментной теории упругости. Символ \times означает, что соответственные крайние векторы данного тензора умножаются векторно друг на друга:

$$(\mathbf{abcd})_{\times} = \mathbf{abc} \times \mathbf{d}, \quad {}_{\times}(\mathbf{abcd}) = \mathbf{a} \times \mathbf{bcd}, \quad {}_{\times}(\mathbf{abcd})_{\times} = \mathbf{a} \times \mathbf{bc} \times \mathbf{d}. \quad (8.15)$$

Подставив в формулу (8.14) выражение для тензора ${}^4\mathbf{A}$, получим выражение для тензора жесткости ${}^4\mathbf{C}$ лонсдейлита в безмоментной теории упругости:

$${}^4\mathbf{C} = C_{1122} \tilde{\mathbf{I}}_1 + C_{1212} \tilde{\mathbf{I}}_{23} + C_{1133} \hat{\mathbf{I}}_1 + C_{1313} \hat{\mathbf{I}}_{23} + C_{3333} \mathbf{K}. \quad (8.16)$$

Параметры индексов поставим в соответствие один индекс. Тогда координаты тензора ${}^4\mathbf{C}$ можно записать в виде

$$C_{1122} \stackrel{\text{def}}{=} C_{12}, \quad C_{1212} \stackrel{\text{def}}{=} C_{44}, \quad C_{1133} \stackrel{\text{def}}{=} C_{13}, \quad C_{1313} \stackrel{\text{def}}{=} C_{66}, \quad C_{3333} \stackrel{\text{def}}{=} C_{33}, \quad (8.17)$$

а тензору жесткости можно поставить в соответствие симметричную матрицу коэффициентов жесткости

$${}^4\mathbf{C} \sim \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (8.18)$$

Такая структура матрицы (8.18) указывает на ортотропию свойств рассматриваемой среды.

Координаты тензора ${}^4\mathbf{C}$ через микропараметры решетки лонсдейлита выражаются в виде

$$\begin{aligned} C_{12} &= \frac{8a^2}{9V_0}(c_A - c_D) \frac{4c_A^2 + 11c_Ac_D + 3c_D^2}{(c_A + 2c_D)(4c_A + 5c_D)}, & C_{44} &= \frac{4a^2}{3V_0}c_D \frac{8c_A + c_D}{4c_A + 5c_D}, \\ C_{13} &= \frac{8a^2}{9V_0}c_A \frac{c_A - c_D}{c_A + 2c_D}, & C_{66} &= \frac{4a^2}{9V_0}c_D \frac{5c_A + 4c_D}{c_A + 2c_D}, & C_{33} &= \frac{8a^2}{9V_0}c_A \frac{c_A + 8c_D}{c_A + 2c_D}, \end{aligned} \quad (8.19)$$

где c_A , c_D — жесткости межатомного взаимодействия; V_0 — объем элементарной ячейки решетки; a — расстояние между соседними атомами. Видим, что упругий модуль C_{11} является линейной комбинацией модулей C_{12} и C_{44} :

$$C_{11} = C_{12} + 2C_{44}. \quad (8.20)$$

8.3. Сравнение упругих характеристик лонсдейлита и алмаза

Как было отмечено в первом разделе данной главы, решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки. Для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (...ABAB...), для алмаза — трехслойная

типа (...ABCABC...), где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров (см. рис. 8.1). Алмаз является ортотропным материалом, обладающим кубической симметрией. Для упрощения материал с подобными свойствами назовем ортотропным. Элемент решетки алмаза представлен на рис. 8.5. В качестве плоскостей симметрии выступают грани куба.

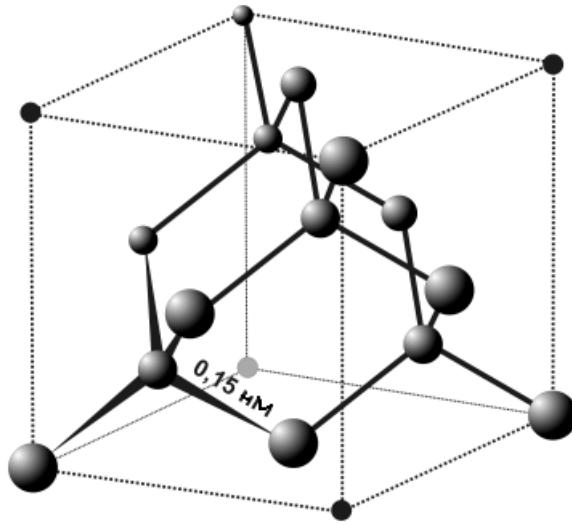


Рис. 8.5. Фрагмент кристаллической решетки алмаза [98]

В работе [29] была получена формула для тензора жесткости ортотропного материала

$${}^4\mathbf{C} = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k\mathbf{e}_k + C_{12}\mathbf{J}_1 + C_{44}\mathbf{J}_{23}, \quad (8.21)$$

где

$$\mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k\mathbf{e}_k\mathbf{e}_n\mathbf{e}_n, \quad \mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k\mathbf{e}_n\mathbf{e}_n\mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k\mathbf{e}_n\mathbf{e}_k\mathbf{e}_n. \quad (8.22)$$

Здесь ${}^4\mathbf{C}$ – макроскопический тензор жесткости ортотропного материала; \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_{23} – изотропные тензоры 4-го ранга; C_{11} , C_{12} и C_{44} – упругие характеристики материала; \mathbf{e}_k и \mathbf{e}_n – векторы ортонормированного базиса. Вид (8.21) тензор жесткости имеет при представлении его в главном базисе. Для алмаза главным будет базис, орты которого перпендикулярны плоскостям симметрии решетки. Такой базис назовем базисом алмаза.

В работе [4] была рассмотрена модель решетки алмаза при учете моментного взаимодействия. Данная модель учитывает взаимодействие

ближайших атомов посредством стержней продольной жесткости c_A и поперечной жесткости c_D . Были получены формулы для координат C_{11} , C_{12} , C_{44} тензора жесткости, выраженные через жесткости c_A и c_D :

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{12a}(c_A + 2c_D), \quad C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{12a}(c_A - c_D), \quad C_{44} = \frac{3\sqrt{3}}{8a} \frac{c_A c_D}{c_A + 2c_D}, \quad (8.23)$$

где a – межатомное расстояние.

Используя экспериментальные данные для упругих модулей C_{11} , C_{12} алмаза, по формулам

$$c_A = \frac{4\sqrt{3}a}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad c_D = \frac{4\sqrt{3}a}{3}(C_{11} - C_{12}) \quad (8.24)$$

были получены значения жесткостей межатомных связей c_A и c_D (табл. 8.1).

Таблица 8.1. Экспериментальные значения упругих постоянных алмаза

C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа	c_A , Н/м	c_D , Н/м	Источник
1076	275	519	578	285	[74]
1079	124	578	472	340	[80]
1080	125	577	473	340	[63]

Для сравнения упругих характеристик лонсдейлита и алмаза необходимо представить тензоры жесткости каждого из материалов в базисе другого материала. Представление ортов базиса лонсдейлита в базисе алмаза имеет вид

$$\mathbf{i} = \frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{i}^* - \sqrt{\frac{2}{3}}\mathbf{j}^* + \frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{k}^*, \quad \mathbf{j} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mathbf{i}^* + \mathbf{k}^*), \quad \mathbf{k} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{i}^* + \mathbf{j}^* + \mathbf{k}^*). \quad (8.25)$$

Орты базиса алмаза в базисе лонсдейлита представим в виде

$$\mathbf{i}^* = \frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{i} - \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{j} - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{k}, \quad \mathbf{j}^* = -\sqrt{\frac{2}{3}}\mathbf{i} - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{k}, \quad \mathbf{k}^* = \frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{i} + \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{j} - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{k}. \quad (8.26)$$

Здесь \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} и \mathbf{i}^* , \mathbf{j}^* , \mathbf{k}^* – орты базисов лонсдейлита и алмаза, соответственно.

После подстановки выражений (8.26) в формулу (8.21) получим представление тензора жесткости алмаза в базисе лонсдейлита:

$${}^4\mathbf{C}^D = \frac{1}{6}(C_{11}^{D*} - C_{12}^{D*} - 2C_{44}^{D*})[\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_{23} + \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_{23} - \mathbf{K} + \sqrt{2}\mathbf{L}] + C_{12}^{D*}\mathbf{J}_1 + C_{44}^{D*}\mathbf{J}_{23}, \quad (8.27)$$

где $\mathbf{L} = \sum_{n=1}^4 \mathbf{L}_n$.

Здесь и далее отсутствие или наличие символа $*$ указывает на представление данного тензора в базисе лонсдейлита или алмаза, соответственно. Индексы L или D у тензора информируют нас о том, что данный тензор выведен для лонсдейлита или алмаза, соответственно. Например, ${}^4\mathbf{C}^{L*}$ – тензор жесткости лонсдейлита, представленный в базисе алмаза.

\mathbf{L}_n -й тензор получается путем добавления орта \mathbf{k} в тензор ${}^3\tilde{\mathbf{I}}$ на позицию, соответствующую индексу n . Тензоры \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_4 , к примеру, выглядят как

$$\mathbf{L}_1 = \mathbf{k} {}^3\tilde{\mathbf{I}}, \quad \mathbf{L}_4 = {}^3\tilde{\mathbf{I}}\mathbf{k}, \quad (8.28)$$

где

$${}^3\tilde{\mathbf{I}} = \mathbf{i}\mathbf{i}\mathbf{i} - \mathbf{i}\mathbf{j}\mathbf{j} - \mathbf{j}\mathbf{i}\mathbf{i} - \mathbf{j}\mathbf{j}\mathbf{i}. \quad (8.29)$$

Координаты C_{12}^D , C_{44}^D , C_{13}^D , C_{66}^D , C_{33}^D тензора ${}^4\mathbf{C}^D$, выраженные через жесткости c_A и c_D , имеют вид

$$\begin{aligned} C_{12}^D &= \frac{4}{9} \frac{a^2}{V_0^D} \frac{c_A^2 - c_D^2}{c_A + 2c_D}, & C_{44}^D &= \frac{2}{9} \frac{a^2}{V_0^D} c_D \frac{7c_A + 2c_D}{c_A + 2c_D}, \\ C_{13}^D &= \frac{4}{9} \frac{a^2}{V_0^D} c_A \frac{c_A - c_D}{c_A + 2c_D}, & C_{66}^D &= \frac{2}{9} \frac{a^2}{V_0^D} c_D \frac{5c_A + 4c_D}{c_A + 2c_D}, & C_{33}^D &= \frac{4}{9} \frac{a^2}{V_0^D} c_A \frac{c_A + 8c_D}{c_A + 2c_D}, \end{aligned} \quad (8.30)$$

где $V_0^L = 2V_0^D$. Здесь V_0^L и V_0^D – объемы элементарных ячеек решеток лонсдейлита и алмаза, соответственно. Сравнивая выражения (8.19) и (8.30), видим, что упругие модули C_{13} , C_{66} , C_{33} для лонсдейлита и алмаза, представленные в базисе лонсдейлита, совпадают между собой.

По аналогии с тем, как было сделано ранее, тензору ${}^4\mathbf{C}^D$ поставим в соответствие матрицу коэффициентов жесткости

$${}^4\mathbf{C}^D \sim \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{45} & C_{55} & 0 \\ C_{16} & C_{26} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (8.31)$$

Кристаллические решетки лонсдейлита и алмаза обладают ковалентной природой взаимодействия между атомами углерода, для которой характерна направленность межатомных связей. Решетки имеют одинаковое межатомное расстояние $a = 0,154$ нм. Эти обстоятельства дают нам право при определении по формулам (8.19) числовых значений упругих модулей лонсдейлита использовать значения жесткостей межатомного взаимодействия c_A и c_D , вычисленные для алмаза. Если за основу принять данные из [63], которые дают значения жесткостей межатомных связей

$$c_A = 473 \text{ Н/м}, \quad c_D = 340 \text{ Н/м}, \quad (8.32)$$

то упругие модули лонсдейлита будут иметь числовые значения

$$\begin{aligned} C_{11}^L &= 1189 \text{ ГПа}, & C_{12}^L &= 91 \text{ ГПа}, & C_{44}^L &= 549 \text{ ГПа}, \\ C_{13}^L &= 51 \text{ ГПа}, & C_{66}^L &= 515 \text{ ГПа}, & C_{33}^L &= 1228 \text{ ГПа}. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Приведем для сравнения числовые значения координат тензора жесткости алмаза, представленного в базисе лонсдейлита (8.30):

$$\begin{aligned} C_{11}^D &= 1190 \text{ ГПа}, & C_{12}^D &= 88 \text{ ГПа}, & C_{44}^D &= 551 \text{ ГПа}, \\ C_{13}^D &= 51 \text{ ГПа}, & C_{66}^D &= 515 \text{ ГПа}, & C_{33}^D &= 1228 \text{ ГПа}. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Сравнивая полученные значения упругих модулей лонсдейлита и алмаза, видим, что числовые значения упругих модулей C_{11} , C_{12} , C_{44} алмаза и лонсдейлита практически совпали. Также интересно сравнить координаты тензоров жесткости обеих решеток в базисе алмаза. Числовые значения модулей алмаза имеют вид

$$C_{11}^{D*} = 1080 \text{ ГПа}, \quad C_{12}^{D*} = 125 \text{ ГПа}, \quad C_{44}^{D*} = 588 \text{ ГПа}. \quad (8.35)$$

Значения модулей лонсдейлита:

$$C_{11}^{L*} = 1145 \text{ ГПа}, \quad C_{12}^{L*} = 93 \text{ ГПа}, \quad C_{44}^{L*} = 554 \text{ ГПа}, \quad (8.36)$$

причем

$$C_{11}^{L*} = C_{22}^{L*} = C_{33}^{L*}, \quad C_{12}^{L*} = C_{13}^{L*} = C_{23}^{L*}, \quad C_{44}^{L*} = C_{55}^{L*} = C_{66}^{L*}. \quad (8.37)$$

Таблица 8.2. Числовые значения упругих постоянных алмаза и лонсдейлита, представленные в базисе лонсдейлита

Решетка	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа	C_{13} , ГПа	C_{66} , ГПа	C_{33} , ГПа
Лонсдейлит	1189	91	549	51	515	1228
Алмаз	1190	88	551	51	515	1228

Таблица 8.3. Числовые значения упругих постоянных алмаза и лонсдейлита, представленные в базисе алмаза

Решетка	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа
Лонсдейлит	1145	93	554
Алмаз	1080	125	588

Значение C_{11}^{L*} больше C_{11}^{D*} на 65 ГПа, C_{12}^{L*} меньше C_{12}^{D*} на 32 ГПа, а C_{44}^{L*} меньше C_{44}^{D*} на 34 ГПа. Для наглядности числовые значения упругих модулей алмаза и лонсдейлита приведены в табл. 8.2 и 8.3.

Найдем направления векторов **n** для решеток алмаза и лонсдейлита, в которых модуль C_{nnnn} будет принимать наибольшее значение. Перебирая все возможные векторы **n** и подставляя их в формулу

$$C_{nnnn} = \mathbf{nn} \cdot \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \cdot \mathbf{nn}, \quad (8.38)$$

было определено, что наибольшее значение модуль C_{nnnn} для обеих решеток принимает в направлениях векторов **n**, коллинеарных орту **k** базиса лонсдейлита. Для решетки лонсдейлита

$$\mathbf{n} = \pm \mathbf{k}, \quad C_{nn \ max}^L = C_{33}^L = 1228 \text{ ГПа}, \quad (8.39)$$

для решетки алмаза

$$\mathbf{n} = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{i}^* + \mathbf{j}^* + \mathbf{k}^*), \quad C_{nn \ max}^D = C_{33}^D = 1228 \text{ ГПа}. \quad (8.40)$$

8.4. Выводы

В данной главе рассмотрена модель кристаллической решетки лонсдейлита при учете моментного взаимодействия между частицами. Аналитически решена система четырех тензорных уравнений для четырех-

атомной решетки лонсдейлита. Установлена связь между макропараметрами $C_{12}^L, C_{44}^L, C_{13}^L, C_{66}^L, C_{33}^L$ и микропараметрами c_A, c_D кристаллической решетки лонсдейлита в безмоментной теории упругости. С использованием числовых значений жесткостей межатомного взаимодействия c_A и c_D решетки алмаза получены числовые значения упругих характеристик лонсдейлита. Проведено сравнение упругих модулей лонсдейлита и алмаза. Показано, что наибольшего значения модули обеих решеток достигают в направлении векторов, коллинеарных орту \mathbf{k} базиса лонсдейлита. Кроме того, наибольшие значения упругих модулей алмаза и лонсдейлита равны между собой.

Заключение

Учебное пособие посвящено изучению связи между параметрами, описывающими поведение вещества на атомарном уровне, с макроскопическими характеристиками материала. Рассматриваются кристаллические структуры с ковалентным типом взаимодействия между атомами. К таким структурам относятся графен, графит, лонсдейлит, элементы IV группы таблицы Менделеева, обладающие кристаллической решеткой алмаза, а также сфалериты. Для описания ковалентного взаимодействия в пособии используются две основные модели: парное моментное и многочастичное взаимодействия. Определяются соотношения, связывающие макроскопические модули упругости с микропараметрами, отвечающими жесткостям межатомных связей. Все рассмотренные модели содержат незначительное число параметров — от двух до четырех. Найденные значения параметров могут быть использованы для расчета макроскопических характеристик кристаллов, и в этом случае удается получить неплохую корреляцию с экспериментом, что свидетельствует о предсказательной возможности рассмотренных моделей.

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

Библиографический список

1. Амелькин Н. И. Кинематика и динамика твердого тела / Н. И. Амелькин. — М.: МФТИ, 2000. — 6 с.
2. Собственные колебания и выпучивание графеновых листов / Б. Д. Аннин [и др.] // Известия РАН. Механика твердого тела. — 2013. — № 5 — С. 34–38.
3. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита / Беринский И. Е., Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. // Известия РАН. Механика твердого тела. — 2007. — № 5 — С. 6–16.
4. Теоретическая механика. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов / И. Е. Беринский [и др.]; под ред. А. М. Кривцова. — СПб. : Изд–во Политехн. ун–та, 2009. — 144 с.
5. Беринский И. Е. Двупараметрическая многочастичная модель для описания упругих характеристик графена / И. Е. Беринский, А. М. Кривцов, А. М. Кударова // Успехи механики сплошных сред: к 70-летию академика В. А. Левина : сб. науч. тр. — Владивосток : Дальнаука, 2009. — С. 67–82.
6. Беринский И. Е. Об использовании многочастичных межатомных потенциалов для расчета упругих характеристик графена и алмаза / И. Е. Беринский, А. М. Кривцов // Известия РАН. Механика твердого тела. — 2010. — № 6. — С. 60–85.
7. Борн М. Теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь. — М. : ИЛ, 1959. — 488 с.

8. **Васильев Д. М.** Физическая кристаллография / Д. М. Васильев. — СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1996. — 474 с.
9. **Вахрушев А. В.** Моделирование процессов адсорбирования водорода наноструктурами / А. В. Вахрушев, А. М. Липанов, М. В. Суэтин // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — № 1(45). — С. 22–29.
10. **Вильчевская Е. Н.** Тензорная алгебра и тезорный анализ : учеб. пособие / Е. Н. Вильчевская. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — 44 с.
11. **Гольдштейн Р. В.** Дискретно-континуальная модель нанотрубки / Р. В. Гольдштейн, А. В. Ченцов // Известия РАН. Механика твердого тела. — 2005. — № 4. — С. 57–74.
12. **Гольдштейн Р. В.** Мезомеханика многослойных нанотрубок иnanoусов / Р. В. Гольдштейн, В. А Городцов, Д. С. Лисовенко // Физ. мезомеханика. — 2008. — Т. 11, вып. 6. — С. 25–42.
13. **Гольдштейн Р. В.** К определению прочности наноразмерных объектов / Р. В. Гольдштейн, Н. М. Осипенко, А. В. Ченцов // Изв. РАН. МТТ. — 2008. — № 3. — С. 164–181.
14. Физические величины : справочник / под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
15. **Димитриенко Ю. И.** Тензорное исчисление / Ю. И. Димитриенко. — М. : Высш. шк., 2001. — 575 с.
16. **Жилин П. А.** Векторы и тензоры второго ранга в трехмерном пространстве / П. А. Жилин — СПб. : Нестор, 2001. — 276 с.
17. **Жилин П. А.** Теоретическая механика. Фундаментальные законы механики / П. А. Жилин. — СПб, 2003. — 340 с.
18. **Жилин П. А.** Прикладная механика. Теория тонких упругих стержней : учеб. пособие / П. А. Жилин. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2007. — 101 с.

19. **Жилин П. А.** Рациональная механика сплошных сред : учеб. пособие / П. А. Жилин. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — 584 с.
20. Учет моментного взаимодействия при расчете изгибной жесткости наноструктур / Е. А. Иванова [и др.] // Докл. РАН. — 2003. — Т. 391, № 6. — С. 764–768.
21. Описание кристаллической упаковки частиц с учетом моментных взаимодействий / Е. А. Иванова [и др.] // Известия РАН. Механика твердого тела. — 2003. — № 4. — С. 110–127.
22. Теоретическая механика. Описание механических свойств кристаллических твердых тел на микро- и макроуровне : учеб. пособие / Е. А. Иванова [и др.]. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. — 32 с.
23. **Иванова Е. А.** Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток с учетом моментных взаимодействий на микроуровне / Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // Прикладная математика и механика. — 2007. — Т. 71, вып. 4. — С. 595–615.
24. **Косевич А. М.** Основы механики кристаллической решетки / А. М. Косевич. — М. : Наука, 1972.
25. **Косевич А. М.** Теория кристаллической решетки / А. М. Косевич. — Харьков : Вища школа, 1988.
26. **Кочин Н. Е.** Векторное исчисление и начала тензорного исчисления / Н. Е. Кочин. — М. : Изд-во АН СССР, 1961. — 426 с.
27. **Кривцов А. М.** О механических характеристиках наноразмерных объектов / А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // Физика твердого тела. — 2002. — Т. 44, вып. 12. — С. 2158–2163.
28. **Кривцов А. М.** Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой / А. М. Кривцов. — М. : Физматлит, 2007. — 304 с.

29. **Кривцов А. М.** Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов : учеб. пособие / А. М. Кривцов. — СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2009. — 125 с.
30. **Кривцов А. М.** Моделирование упругих свойств кристаллов с гексагональной плотноупакованной решеткой / А. М. Кривцов, Е. А. Подольская // Известия РАН. Механика твердого тела. — 2010. — № 3. — С. 77–86.
31. **Кривцов А. М.** Аномалии механических характеристик наноразмерных объектов / А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // ДАН. — 2001. — Т. 381, №3. — С. 825–827.
32. **Кузькин В. А.** Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы / В. А. Кузькин, А. М. Кривцов // ДАН. — 2011. — Т. 440, № 4. — С. 476–479.
33. **Кунин И. А.** Теория упругих сред с микроструктурой / И. А. Кунин. — М. : Наука, 1975. — 416 с.
34. **Ландау Л. Д.** Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — 4-е изд. — М. : Наука, 1995.
35. **Лагалли М.** Векторное исчисление / М. Лагалли / ОНТИ. — М. ; Л., 1936. — 343 с.
36. **Лейбфрид Г.** Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов : [пер. с нем.] / Г. Лейбфрид. — М. : Физматгиз, 1963.
37. **Лурье А. И.** Теория упругости / А. И. Лурье. — М. : Наука, 1970. — 940 с.
38. **Лурье А. И.** Нелинейная теория упругости / А. И. Лурье. — М. : Наука, 1980. — 512 с.
39. **Никаноров С. П.** Упругость и дислокационная неупругость кристаллов / С. П. Никаноров, Б. К. Кардашов. — М. : Наука, 1985.

40. **Пальмов В. А.** Колебания упруго-пластических тел / В. А. Пальмов. — М. : Наука, 1976. — 348 с.
41. **Пальмов В. А.** Фундаментальные законы природы / В. А. Пальмов. — СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2008. — 143 с.
42. **Пальмов В. А.** Элементы тензорной алгебры и тензорного анализа/ В. А. Пальмов. — СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2008. — 109 с.
43. **Abd El-Sayed F. K., Jones R., Burgess I. W.** A theoretical approach to the deformation of honeycomb based composite materials // Composites. 1979. Vol. 10, № 4. P. 209–214.
44. **Allen M. P., Germano G.** Expressions for forces and torques in molecular simulations using rigid bodies // Mol. Phys. 2006. Vol. 104, № 20. P. 3225–3235.
45. **Arroyo M., Belytschko T.** Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 115–415
46. **Berinskiy I. E., Krivtsov A. M., Kudarova A. M.** Determination of macroscopic characteristics for graphene layer using angle-depending atomic interactions // Proc. of XXXVI Summer School "Advanced Problems in Mechanics". 2008. St.-Petersburg, Russia. P. 122–132.
47. **Berinskii I. E., Borodich F. M.** On the isotropic elastic properties of graphene crystal lattice // H. Altenbach and N. F. Morozov (eds.). Surface effects in Solid Mechanics. Advanced Structured Mechanics. 30, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. P. 33–42.
48. **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. Vol. 41, № 8. P. 3373–3382.
49. **Bosak A., Krisch M., Mohr M., Maultzsch J., Thomsen C.** Elasticity of single-crystalline graphite: inelastic X-ray scattering study // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. 153408(4).

50. **Bowman J. C., Krumhansl J. A.** The Low-Temperature Specific Heat of Graphite // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. Vol. 6, № 4. P. 367–379.
51. **Brenner D. W.** Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 42, № 15. P. 9458–9471.
52. **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. Vol.14. P. 783 – 802.
53. **Chang T., Gao H.** Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 2003. 51(6). P. 1059–1074.
54. **Clerc D. G.** Mechanical hardness: atomic-level calculations for diamond-like materials // *Journal of materials science letters.* 1990. Vol. 17. P. 1461–1462.
55. **Cornell W. D., Cieplak P., Bayly C. I., Gould I. R., Merz K. M., Ferguson D. M. et al.** A second generation force-field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 5179–5197
56. **Davydov S.** Elastic properties of graphene: The Keating model // *Physics of the Solid State.* 2010. Vol. 52. P. 810–812.
57. **Gelin B. R.** Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties // Hanser/Gardner Publishers, Cincinnati. 1994. 168 p.
58. **Gibson L. J., Ashby M. F., Schajer G. S. et al.** The mechanics of two-dimensional cellular materials // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences.* 1982. 382(1782). P. 25–42.
59. **Gibson L. J., Ashby M. F.** Cellular Solids: Structure and Properties. Cambridge University Press, 1997.

60. **Gillis P.** Calculating the elastic constants of graphite // Carbon. 1984. 22(4–5). P. 387–391.
61. **Daw M. S., Baskes M. I.** Embedded-atom-method: derivation and application to impurities, surfaces and other effects in metals // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 29, № 12. P. 6443.
62. **Frondel C., Marvin U. B.** Lonsdaleite, a new hexagonal polymorph of diamond // Nature 214. 1967. P. 587–589.
63. **John J. Gilman.** Origins of the outstanding mechanical properties of diamond // Springer-Verlag, Mat. Res. Innovat. 2002. Vol. 6. P. 112–117.
64. **Grimsditch M. H., Ramdas A. K.** Brillouin scattering in diamond // Phys. Rev. 1975. Vol. B11, № 10. P. 3139–3148.
65. **Grimsditch M., Zouboulis E. S., Polian A.** // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 832.
66. **Hoover W.G.** Molecular dynamics, Lecture Notes in Physics // Springer, Berlin. 1986. Vol. 258. P. 138.
67. **Keating P. N.** Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure // Phys. Rev. 1996. Vol. 145. P. 637–645.
68. **Kudin K. N., Scuseria G. E., Yakobson B. I.** C₂F, BN and C nanoshell elasticity from ab initio computations // Phys. Rev. B. 2001. 64(23). P. 235406.
69. **Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J.** Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // Science. 2008. Vol. 321. P. 385
70. **Li C., Chou T. W.** A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes // Int. J. Solids Struct. 2003. Vol. 40, № 10. P. 2487–2499.

71. **Li C., Chou T. W.** Quantized molecular structural mechanics modeling for studying the specific heat of single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 075409
72. **Liu F., Ming P., Lu J.** Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene in tension // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, Is. 6. P. 1–7.
73. **Lu Q., Arroyo M., Huang R.** Elastic bending modulus of monolayer graphene // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 102002.
74. **Markham H. F.** National Phisical Laboratory measurements presented by Musgrave: Diamond conf.(Reading, 1965).
75. **Masters I. G., Evans K. E.** Models for the elastic deformation of honeycombs // Composite Structures. 1996. 35(4). P. 403–422.
76. **Natsuki T., Tantrakarn K., Endo M.** Prediction of elastic properties for single-walled carbon nanotubes //Carbon. 2004. 42(1). P. 39–45.
77. **Noether E.** Invariante Variationsprobleme // Nachr. D. Konig. Gesellsch. D. Wiss. Zu Gottingen, Math-phys. Klasse. 1918. P. 235–257.
78. **Nielsen O. H. and Martin R.** // Phys. Rev. 1985. B 32. P. 3797.
79. **McSkimin H. J. and Bond W. L.** Elastic moduli of diamond // Phys. Rev. 1957. Vol. 105.
80. **McSkimin H. J. and P. Andreatch** // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43. P. 2944–2948.
81. **Odegard G. M., Gates T. S., Nicholson L. M., Wise K. E.** Equivalent-Continuum Modeling of Nano-Structured Materials // Compos. Sci. Technol. 2002. Vol. 62, № 14. P. 1869–1880.
82. **Price S. L., Stone A. J., Alderton M.** Explicit formulae for the electrostatic energy, forces and torques between a pair of molecules of arbitrary symmetry // Mol. Phys. 1984. Vol. 52, № 4. P. 987–1001.

83. **Reddy C. D. , Rajendran S., Liew K. M.** Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 864–870.
84. **Tersoff J.** New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 12. P. 6991–7000.
85. **Tersoff J.** Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 61, № 25. P. 2879–2882.
86. **Timoshenko S.** Strength of Materials: Elementary Theory and Problems // Van Nostrand Company, Princeton, NJ, 1955. Vol.1.
87. **Tserpes K. I., Papanikos P.** Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes // Composites B. 2005. Vol. 36. P. 468–477.
88. **Scarpa F., Adhikari S., Srikantha Phani A.** Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 065709
89. **Scarpa F., Adhikari S., Gil A. J., Remillat C.** The bending of single layer graphene sheets: the lattice versus continuum approach // Nanotechnology. 2010. 21(12). P. 125702.
90. **Seldin E. J., Nezbeda C. W.** Elastic constants and electron-microscope observations of neutron-irradiated compression-annealed pyrolytic and single-crystal graphite // J. Appl.Phys. 1970. Vol. 41., № 8. P. 3389–3400.
91. **Singh V., Sengupta S., Solanki H. S., Dhall R., Allain A., Dhara S., Pant P. and Deshmukh M. M.** Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene nanoelectromechanical systems resonators // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 165204.

92. **Simmons G. and Wang H.** Singl Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook // MIT, Cambridge, MA, 1971.
93. **Verlet L.** Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev. 1967. Vol. 159, № 98. P. 103.
94. **Wan H., Delale F.** A structural mechanics approach for predicting the mechanical properties of carbon nanotubes // Meccanica. 2010. Vol. 45. P. 43–51.
95. **We S., Allan D. C., Wilkins J. W.** // Phys. Rev. 1992. B 46. P. 12411.
96. **Zhao H., Alurua N. R.** Temperature and strain-rate dependent fracture strength of graphene // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 064321.
97. **Zhang P., Huang Y., Geubelle P. H.** The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials // International Journal of Solids and Structures. 2002. 39(13-14). P. 3893–3906.
98. en.wikipedia.org/wiki/Diamond

Приложение

Некоторые соотношения для определения деформаций межатомных связей и компонент тензора жесткости

Приводится вывод некоторых соотношений, которые использовались ранее.

Рассмотрим деформацию связей данной частицы с ближайшими соседями, которых обозначим индексом α . В актуальной конфигурации векторы связей \mathbf{A}_α будут иметь вид

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} + a\zeta, \quad (\text{П.1})$$

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

С учетом длинноволнового приближения

$$\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u} = \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}. \quad (\text{П.2})$$

Тогда, отбрасывая малые члены, получим из (П.1)

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha + \mathbf{a}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u} + a\zeta, \quad A_\alpha^2 = a_\alpha^2 + 2\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdot \varepsilon + 2\mathbf{a}_\alpha \cdot a\zeta. \quad (\text{П.3})$$

Выразим модуль вектора связи в актуальной конфигурации как

$$A_\alpha \simeq a(1 + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \varepsilon + \mathbf{n}_\alpha \cdot \zeta). \quad (\text{П.4})$$

При этом значение деформации связи

$$\kappa_\alpha = \frac{A_\alpha - a_\alpha}{a_\alpha} = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \cdot \varepsilon + \mathbf{n}_\alpha \cdot \zeta. \quad (\text{П.5})$$

Оценим, как изменится угол между связями φ . Малое приращение угла между связями α и β обозначим $\xi_{\alpha\beta}$, запишем:

$$\cos(\varphi + \xi_{\alpha\beta}) = \frac{\mathbf{A}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\beta}{A^2} = \cos \varphi - \sin \varphi \xi_{\alpha\beta}. \quad (\text{П.6})$$

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

$$\mathbf{A}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\beta = a_\alpha \cdot a_\beta + 2\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + 2(\mathbf{a}_\alpha + \mathbf{a}_\beta) \cdot a \boldsymbol{\zeta}, \quad (\text{П.7})$$

приходим к соотношению

$$\cos \varphi - \sin \varphi \xi_{\alpha\beta} = (\cos \varphi + 2\kappa_{\alpha\beta})(1 - \kappa_\alpha)(1 - \kappa_\beta). \quad (\text{П.8})$$

Здесь введено обозначение

$$\kappa_{\alpha\beta} = \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}(\mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\beta) \cdot \boldsymbol{\zeta}. \quad (\text{П.9})$$

Преобразовывая (П.8), получаем в результате

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{(\kappa_\alpha + \kappa_\beta) \cos \varphi - 2\kappa_{\alpha\beta}}{\sin \varphi}. \quad (\text{П.10})$$

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

Рассмотрим орты \mathbf{n}_α и \mathbf{n}_β , задающие направление двух смежных связей. Представим \mathbf{n}_β в виде суммы двух слагаемых, параллельных и перпендикулярных \mathbf{n}_α :

$$\mathbf{n}_\beta = \mathbf{n}_\alpha \cos \varphi + \mathbf{n}_a^b \sin \varphi, \quad (\text{П.11})$$

где \mathbf{n}_a^b — единичный вектор, перпендикулярный \mathbf{n}_α .

Предположим, что в силу симметрии решетки выполняются тождества

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b = 0, \quad \sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b \mathbf{n}_a^b = \frac{M_1}{d-1} (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \quad \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \frac{M}{d} \mathbf{E}, \quad (\text{П.12})$$

где суммирование по $\beta(\alpha)$ означает суммирование по всем связям, смежным с \mathbf{n}_α ; $d = 2, 3$ — размерность пространства; \mathbf{E} — единичный тензор, соответствующий размерности пространства; M — число ближайших соседей данного атома; M_1 — число связей, смежных с данной. Эти тождества выполняются для решетки графита, а также, по крайней мере, для кристаллических решеток: треугольной, квадратной, простой кубической, ОЦК. С использованием формул (П.11), (П.12) получаем

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{M_1}{d-1} \mathbf{E}, \quad P = \cos^2 \varphi - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}. \quad (\text{П.13})$$

Тогда можно преобразовать тензоры:

$$\sum_{\alpha,\beta}' \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{J}_1, \quad (\Pi.14)$$

$$\sum_{\alpha,\beta}' (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha) = 2M_1 P \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3),$$

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

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n = \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n, \quad (\Pi.15)$$

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

Здесь было введено обозначение

$$Q = \frac{M_1 M \sin^2 \varphi}{d(d-1)}. \quad (\Pi.16)$$

В процессе вывода формул для тензора жесткости оказываются полезными тождества

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\beta}' \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, & \sum_{\alpha,\beta}' \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \\ \sum_{\alpha,\beta}' \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, & & (\Pi.17) \end{aligned}$$

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

Используя симметрию решетки, несложно получить, что

$$\mathbf{a}_m \cdot \mathbf{a}_n = \begin{cases} a^2, & \mu = \nu; \\ -a^2/d, & \mu \neq \nu; \end{cases} \iff \mathbf{a}_m \cdot \mathbf{a}_n = \frac{1}{d} a^2 ((d+1)\delta_{mn} - 1), \quad (\Pi.18)$$

где δ_{mn} — символ Кронекера.

Использование формулы (П.18) позволяет вычислить произведение

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = \frac{d+1}{d} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{1}{d} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \right) \left(\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \right). \quad (\text{П.19})$$

Далее получены некоторые соотношения, которые используются для вычисления тензора жесткости с учетом смежных связей. Остановимся подробнее на слагаемом при G_4 в (2.1):

$$\begin{aligned} \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} &= (\kappa_{\alpha}^2 + \kappa_{\alpha}\kappa_{\beta} + \kappa_{\alpha}\kappa_{\gamma} + \kappa_{\beta}\kappa_{\gamma}) \frac{\cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi} - \\ &- \frac{2 \cos \varphi}{\sin^2 \varphi} [\kappa_{\alpha\beta}(\kappa_{\alpha} + \kappa_{\gamma}) + \kappa_{\alpha\gamma}(\kappa_{\alpha} + \kappa_{\beta})] + \frac{4}{\sin^2 \varphi} \kappa_{\alpha\beta} \kappa_{\alpha\gamma}. \end{aligned} \quad (\text{П.20})$$

Очевидно, выполняются соотношения

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} ' \kappa_{\alpha}^2 &= \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2, \quad \sum_{\alpha,\beta,\gamma} ' (\kappa_{\alpha}\kappa_{\beta} + \kappa_{\alpha}\kappa_{\gamma}) = \sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha}\kappa_{\beta}, \quad \sum_{\alpha,\beta,\gamma} ' \kappa_{\beta}\kappa_{\gamma} = \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma} \kappa_{\beta}\kappa_{\gamma}, \\ \sum_{\alpha,\beta,\gamma} ' \kappa_{\alpha}(\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\alpha\gamma}) &= \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \kappa_{\alpha}\kappa_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha,\beta,\gamma} ' \kappa_{\alpha\beta}\kappa_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \kappa_{\alpha\beta}\kappa_{\alpha\gamma}. \end{aligned} \quad (\text{П.21})$$

Используя данные соотношения, получим

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} ' \xi_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\gamma} &= \operatorname{ctg}^2 \varphi \left(\sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha}\kappa_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma} \kappa_{\beta}\kappa_{\gamma} \right) - \\ &- 2 \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi} \left(\sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha}\kappa_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \kappa_{\alpha\beta}\kappa_{\alpha\gamma} \right) + \frac{2}{\sin^2 \varphi} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \kappa_{\alpha\beta}\kappa_{\alpha\gamma}. \end{aligned} \quad (\text{П.22})$$

Рассмотрим первое слагаемое в (П.22). Заметим, что и у графита, и у алмаза каждая связь является смежной с каждой. Вследствие этого

$$\sum_{\beta,\gamma} \kappa_{\beta}\kappa_{\gamma} = \sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha}\kappa_{\beta}, \quad (\text{П.23})$$

что значительно упрощает суммирование.

Рассмотрим последнее слагаемое в (П.22). Чтобы явно учесть симметрию тензоров жесткости и деформации, воспользуемся соотношением

$$\kappa_{\alpha\beta}\kappa_{\alpha\gamma} = \frac{1}{4} (\kappa_{\alpha\beta}\kappa_{\alpha\gamma} + \kappa_{\alpha\beta}\kappa_{\gamma\alpha} + \kappa_{\beta\alpha}\kappa_{\alpha\gamma} + \kappa_{\beta\alpha}\kappa_{\gamma\alpha}). \quad (\text{П.24})$$

Подставим соотношения (2.6) в (П.20) и используем соотношения (П.21)–(П.24). В результате получаем тензоры второго, третьего и четвертого рангов, требующие суммирования по индексам α , β и γ . 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}_α и \mathbf{n}_β , задающие направление двух смежных связей. Представим их в виде суммы двух слагаемых, параллельных и перпендикулярных \mathbf{n}_α :

$$\mathbf{n}_\beta = \mathbf{n}_\alpha \cos \varphi + \mathbf{n}_a^b \sin \varphi, \quad \mathbf{n}_\gamma = \mathbf{n}_\alpha \cos \varphi - \mathbf{n}_a^b \sin \varphi, \quad (\text{П.25})$$

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

$$\sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b = 0, \quad \sum_{\beta(\alpha)} \mathbf{n}_a^b \mathbf{n}_a^b = \frac{M_1}{d-1} (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \quad \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \frac{M}{d} \mathbf{E}, \quad (\text{П.26})$$

где суммирование по $\beta(\alpha)$ означает суммирование по всем связям, смежным с \mathbf{n}_α ; $d = 2, 3$ — размерность пространства; \mathbf{E} — единичный тензор, соответствующий размерности пространства; M — число ближайших соседей данного атома; M_1 — число связей, смежных с данной. Пользуясь соотношениями (П.25), (П.26), а также учитывая, что

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha &= M_1 \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \\ \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta &= M_1 \cos \varphi \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \end{aligned} \quad (\text{П.27})$$

получаем следующие равенства:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta &= M_1 P \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + Q \mathbf{J}_1, \\ \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\gamma &= \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = M_1 \tilde{P} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - Q \mathbf{J}_1, \\ \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} (\mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\gamma + \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\gamma \mathbf{n}_\alpha + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\gamma) &= \\ &= M_1 \tilde{P} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha - \frac{Q}{2} (\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3), \end{aligned} \quad (\text{П.28})$$

где

$$P = \cos^2(\varphi) - \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad \tilde{P} = \cos^2(\varphi) + \frac{\sin^2 \varphi}{d-1}, \quad Q = \frac{M_1 M \sin^2 \varphi}{d(d-1)}. \quad (\Pi.29)$$

Изотропные тензоры четвертого ранга обозначены \mathbf{J}_k ,

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n = \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{J}_3 = \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n, \quad (\Pi.30)$$

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

Аналогично можно вывести соотношения для тензоров третьего ранга:

$$\sum_{\alpha, \beta} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\beta = M_1 P \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \quad \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\beta \mathbf{n}_\gamma = M_1 \tilde{P} \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha. \quad (\Pi.31)$$

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

*Беринский Игорь Ефимович
Кривцов Антон Мирославович
Кударова Асия Муратовна
Кузькин Виталий Андреевич
Лобода Ольга Сергеевна
Хакало Сергей Сергеевич*

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие

Редактор *A. B. Явственная*
Технический редактор *A. И. Колодяжная*

Оригинал-макет подготовлен авторами

Свод. темпплан 2013 г.

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

Подписано в печать 26.05.2014. Формат 70x100/16.
Усл. печ. л. 13,0. Тираж 100. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета,
предоставленного Издательством Политехнического университета,
в Типографии Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14