

РАСЧЁТ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА В МОДЕЛИ ВАЛЕНТНО-СИЛОВОГО ПОЛЯ

Нагорный Ю.Е., Репченков В.И., Сыроежкин С.В., Чижик С.А.

It was developed computer model of single graphite atomic layer (graphene) crystal lattice on basis of valence-force-field approach. One performed computational experiments to determine mechanical characteristics (linear elasticity modulus, crosscut compression coefficient, shear modulus) according to graphene particles dimensions. One realized comparison present results with results obtained within Urey-Bradley model.

Определение упругих постоянных природных и искусственно созданных конструкционных материалов является фундаментальной задачей. В макрообласти, теоретические проблемы, связанные со статическими исследованиями материалов с целью оценки их упругих постоянных в основном решены, а соответствующие практические процедуры стандартизованы. Для микро- и наноразмерных областей решение поставленной задачи находится на начальном этапе. В настоящий момент отсутствуют четкие и строгие определения для упругих постоянных в данном масштабе. Наиболее часто проводятся аналогии с механикой сплошной среды и делаются попытки в том или ином виде использовать закон Гука. Это естественно, и в качестве первого приближения вполне удовлетворительно. Можно отметить, что большинство работ данной области посвящено поиску связи между усилиями и деформациями для той или иной схемы нагружения. При этом в наноразмерной области, как правило, в качестве образца выступает регулярная наноструктура – частица графена, графита, алмаза, нанотрубка, фуллерен.

Квантовомеханические подходы к исследованию большого ($\sim 10^2 \div 10^3$) числа атомов, составляющих нано или микро структуру пока применить не представляется возможным из-за значительных технических трудностей. Поэтому задача о движении или равновесии системы связанных атомов может быть сформулирована и решена в рамках классической механики. При этом ядра моделируются материальными точками, а вид функции потенциальной энергии выбирается исходя из полуэмпирических соображений и данных, полученных в квантовой химии, молекулярной спектроскопии и других смежных областях науки. Исторически сложилось так, что для записи уравнений движения Ньютона применялись удобные в молекулярной спектроскопии, так называемые естественные координаты – изменения длин валентных связей, изменение углов между валентными связями и так далее. Была разработана техника формирования системы уравнений при малых приращениях естественных координат [1]. Силы, действующие на ядра в этом случае, оказывались пропорциональны соответствующим изменениям координат. Коэффициенты пропорциональности данной модели называют силовыми постоянными. По ним накоплен обширный и достаточно достоверный экспериментальный материал.

Исследование упругих и прочностных свойств наноструктур требует применения декартовых координат. Это влечет за собой необходимость решения двух основных задач: пересчет значений силовых постоянных и разработку методики формирования системы уравнений движения ядер с учетом регулярности строения наноразмерных объектов. Для решения второй задачи логично воспользоваться набором методик, разработанных в рамках МКЭ. Различные группы атомов (ядер) и связи между ними принимаются в качестве структурных элементов. Для них строятся матрицы жесткости и затем на основе метода векторной параметризации номеров степеней свободы и структурных элементов формируется правая часть системы уравнений движения (глобальная матрица жесткости) [2].

В работе [3] проведен расчет упругих постоянных для графена на основе модели молекулярного силового поля Юри-Бредли [1]. Она предполагает наряду с учетом наибольших сил действующих между атомами связанными валентными связями, так же учет ван-дер-ваальсовых сил, осуществляющих взаимодействие между ближайшими валентно не связанными атомами. Структурный элемент возникает здесь только один – пара атомов и связь [4]. Ему ставится в соответствие одномерный упругий элемент (рис. 1), работающий на растяжение – сжатие с матрицей жесткости

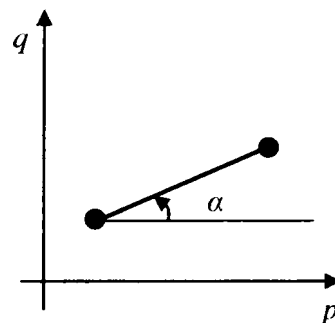


Рис. 1

$$[K_1] = k_1 \cdot \begin{bmatrix} \cos^2 \alpha & \cos \alpha \cdot \sin \alpha & -\cos^2 \alpha & -\cos \alpha \cdot \sin \alpha \\ \cos \alpha \cdot \sin \alpha & \sin^2 \alpha & -\cos \alpha \cdot \sin \alpha & -\sin^2 \alpha \\ -\cos^2 \alpha & -\cos \alpha \cdot \sin \alpha & \cos^2 \alpha & \cos \alpha \cdot \sin \alpha \\ -\cos \alpha \cdot \sin \alpha & -\sin^2 \alpha & \cos \alpha \cdot \sin \alpha & \sin^2 \alpha \end{bmatrix} \quad (1)$$

В данной работе решается та же задача, но уже в рамках модели валентно-силового поля разработанной в [1]. В этой модели взаимодействие ближайших валентно не связанных атомов заменяется деформацией валентных углов, а валентные силы учитываются так же как и в модели Юри-Бредли. Таким образом, модель будет содержать два структурных элемента: уже упоминавшийся одномерный упругий и угловой элемент, образованный тремя атомами и упругой системой между направленными валентностями (рис. 2).

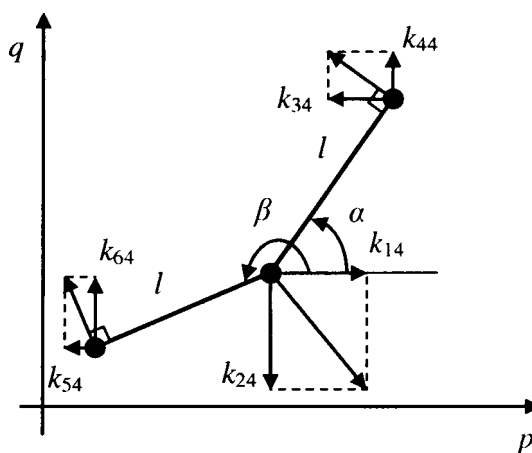


Рис. 2

Матрицу жесткости второго структурного элемента можно получить, воспользовавшись физическим смыслом ее отдельно взятого столбца. Его элементы k_{ij} представляют собой проекции сил, которые необходимо приложить к системе, чтобы изменилась только одна степень свободы на единицу. Элемент, изображенный на рис. 2 расположен в плоскости и, следовательно, имеет шесть степеней свободы. Рассмотрим в качестве примера четвертую степень свободы и, соответственно, четвертый столбец матрицы жесткости. Вызовем единичное приращение этой степени свободы. Запишем уравнения равновесия для возникших сил и их моментов:

$$\begin{aligned} k_{14} - k_{34} - k_{54} &= 0 \\ -k_{24} + k_{44} + k_{64} &= 0 \\ k_{34} \cdot l \sin \alpha + k_{44} \cdot l \cos \alpha - k_{54} \cdot l \sin \beta - k_{64} \cdot l \cos \beta &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Еще два уравнения получаются, если учесть, что равнодействующие сил в крайних узлах ортогональны к связям:

$$\frac{k_{54}}{k_{64}} = \operatorname{tg} \beta$$

$$\frac{k_{34}}{k_{44}} = \operatorname{tg} \alpha \quad (3)$$

Теперь пять элементов k_{14} , k_{24} , k_{34} , k_{54} , k_{64} выражаются через k_{44} . Он, в свою очередь, равен $k_{44} = \frac{k_2 \cos^2 \alpha}{l^2}$, где k_2 - жесткость упругой системы углового элемента. Таким образом, построен четвертый столбец матрицы жесткости. Транспонировав его, получим четвертую строку. Точно так же составляя для каждого из оставшихся столбцов систему из пяти уравнений и зная четвертый элемент, вычисляем остальные элементы матрицы. Как результат получим:

$$[K_2] = \frac{k_2}{l^2} \cdot \begin{bmatrix} (s_\alpha - s_\beta)^2 & (s_\alpha - s_\beta)(c_\beta - c_\alpha) & s_\alpha(s_\beta - s_\alpha) & c_\alpha(s_\alpha - s_\beta) & s_\beta(s_\alpha - s_\beta) & c_\beta(s_\beta - s_\alpha) \\ (c_\alpha - c_\beta)(s_\beta - s_\alpha) & (c_\beta - c_\alpha)^2 & s_\alpha(c_\alpha - c_\beta) & c_\alpha(c_\beta - c_\alpha) & s_\beta(c_\beta - c_\alpha) & c_\beta(c_\alpha - c_\beta) \\ s_\alpha(s_\beta - s_\alpha) & s_\alpha(c_\alpha - c_\beta) & s_\alpha^2 & -s_\alpha c_\alpha & -s_\alpha s_\beta & c_\beta s_\alpha \\ c_\alpha(s_\alpha - s_\beta) & c_\alpha(c_\beta - c_\alpha) & -c_\alpha s_\alpha & c_\alpha^2 & s_\beta c_\alpha & -c_\alpha c_\beta \\ s_\beta(s_\alpha - s_\beta) & s_\beta(c_\beta - c_\alpha) & -s_\alpha s_\beta & s_\beta c_\alpha & s_\beta^2 & -c_\beta s_\beta \\ c_\beta(s_\beta - s_\alpha) & c_\beta(c_\alpha - c_\beta) & c_\beta s_\alpha & -c_\alpha c_\beta & -c_\beta s_\beta & c_\beta^2 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

здесь $s_\alpha = \sin \alpha$, $c_\alpha = \cos \alpha$, $s_\beta = \sin \beta$, $c_\beta = \cos \beta$.

На рис. 3 показана структура графена и схема нагружения. В каждой шестиугольной ячейке будет по шесть видов угловых структурных элементов и три линейных, отличающихся только ориентацией. Силовые постоянные k_1 , k_2 равны соответственно $938 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $126 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ [5].

Из матриц жесткости этих девяти структурных элементов с использованием векторной параметризации номеров строится матрица жесткости всей системы.

За деформации принимались средние значения соответствующих смещений атомов, расположенных на границах образца. Математическая модель реализована в пакете "Mathematica 5.1".

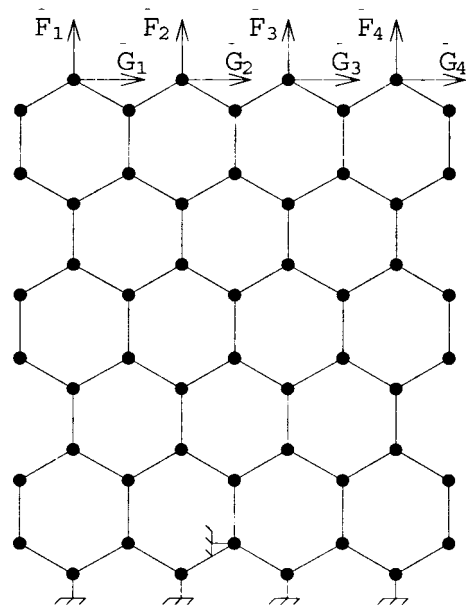


Рис. 3

На рис. 4-6 показаны результаты численных экспериментов из [3] (слева) и на основе модели валентно силового поля (справа). Горизонтальные оси соответствуют линейным раз-

мерам образца, вертикальная ось – значению упругого модуля. Максимальные отличия наблюдаются для коэффициента поперечного сжатия (Рис. 5). Отличия носят как качественный, так и количественный характер. Наиболее существенная разница в поведении графиков для “широких” частиц – возрастание ν_1 с увеличением их длины Y , в первом случае, против убывания ν_2 - во втором. Различны области изменения коэффициентов: $0.3 < \nu_1 < 0.7$ и $0.3 < \nu_2 < 0.4$. Поведение модулей продольной упругости E_1 и E_2 (рис. 4) носит сходный характер, но диапазоны изменения различны: $5 \cdot 10^{11} < E_1 < 1.2 \cdot 10^{12}$, $7 \cdot 10^{11} < E_2 < 7.8 \cdot 10^{11}$. Отличия в значениях модулей сдвига незначительны. Интервал изменения значений модуля продольной упругости и коэффициента поперечного сжатия намного меньше в случае второй модели.

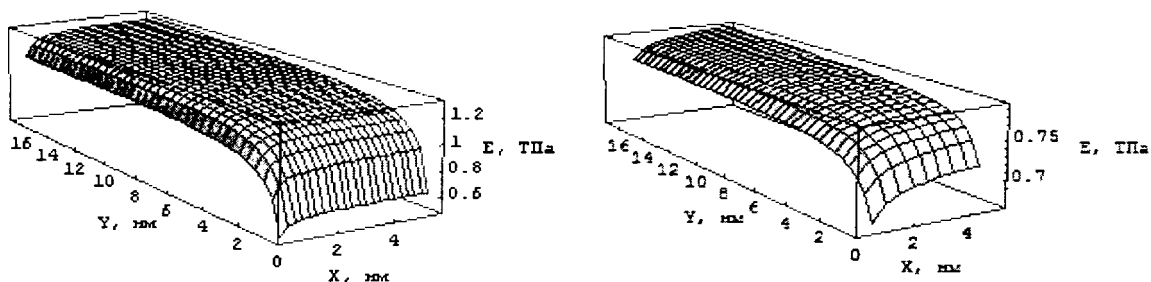


Рис. 4. Модуль продольной упругости.

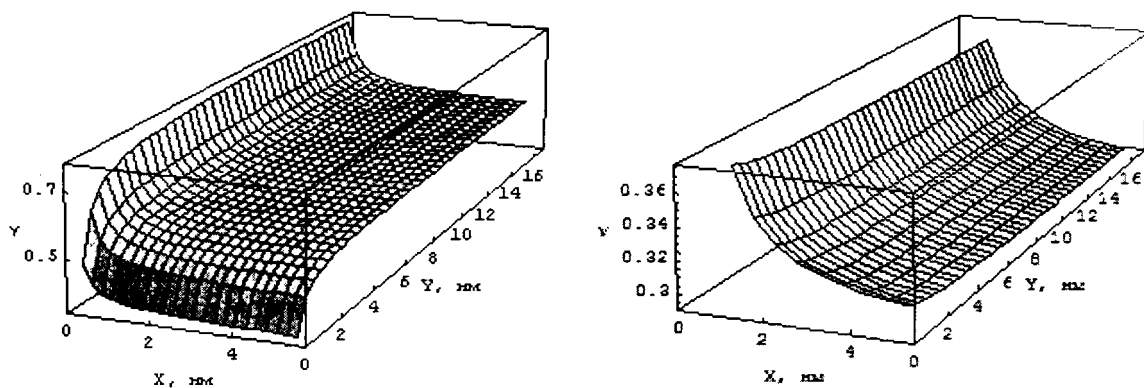


Рис. 5. Коэффициент поперечного сжатия

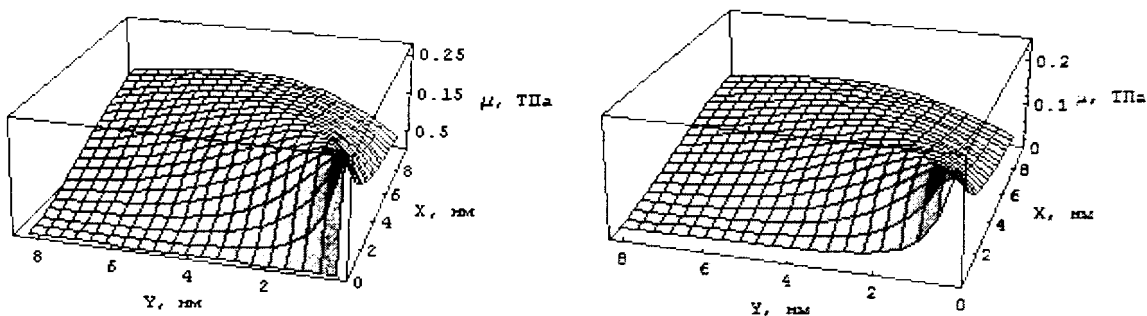


Рис. 6. Модуль сдвига

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование различных физических моделей межатомного и внутримолекулярного взаимодействия (Юри-Бредли и валентно-силового поля) приводит к существенно отличающимся численным значениям упругих постоянных, характеризующих нанообъект в целом. Это фактически ставит вопрос о применимости той или иной модели для подобного рода расчетов. Очевидно, что отправной точкой для дальнейшего уточнения наномеханических моделей должны стать экспериментально полученные данные о деформациях наночастиц при той или иной схеме нагружения. Эмпирические данные полученные для материалов с различной внутренней структурой межатомных взаимодействий позволят определить корректность использования теоретических моделей. Подобного рода эксперименты могут быть поставлены с использованием новейших разработок в области приборостроения, в частности сканирующей зондовой микроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М., Ельяшевич М., Степанов Б. Колебания молекул. –М.-Л.: Гос. изд. технико–теоретической литературы, 1949. –600 с.
2. Репченков В.И., Нагорный Ю.Е., Репченкова Е.В. Векторная параметризация номеров степеней свободы и номеров элементов в МКЭ. Мн.: Белгосуниверситет, 2003. –13 с. Деп. в БелИСА.
3. В. И. Репченков, С. В. Сыроежкин, С. А. Чижик. Зависимость механических свойств наночастиц графена от доли граничных атомов// Тепло- и массоперенос: Сб. ст. – 2005. – С. 106-111.
4. Репченков В.И., Нагорный Ю.Е., Сыроежкин С.В.// Применение МКЭ к моделированию наноструктур. Мн.: Белгосуниверситет, 2005.– 19 с. Деп. в БелИСА.
5. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. Chunyu Li, Tsu-Wei Chou // // International journal of Solids and Structures. – 2003. – Vol. 40 – P. 2487-2499.