

УДК 538.911, 539.32

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ СМЕЩЕНИЙ НА УПРУГИЕ МОДУЛИ МОНОСЛОЯ ГРАФЕНА В ДИСКРЕТНО-АТОМИСТИЧЕСКОМ ПОДХОДЕ

© 2014 И.Ю. Зубко, В.И. Кочуров

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Поступила в редакцию 12.12.2014

В рамках подхода атомарной статики исследуются упругие свойства монослоев графена конечного размера, кинематика деформирования контролируется жестко, реакция образца определяется с помощью варианта потенциала семейства Ми. Для идентификации его безразмерных параметров принимается критерий совпадения экспериментально определенного коэффициента Пуассона графена с расчетным значением. С помощью найденных параметров определены упругие модули монослоя графена в несимметричной постановке при малых деформациях. Показано, что однородное деформирование монослоя графена переводит его в неравновесное состояние. Для обеспечения минимума потенциальной энергии образца в деформированной конфигурации необходимо накладывать внутренние смещения части атомов графена, образующих одну из его «треугольных» подрешеток, относительно другой подрешетки при однородном деформировании каждой из них. При низких температурах тензор линейно-упругих свойств графена оказался симметричным.

Ключевые слова: *графен, атомарная статика, смещение, несимметричная упругость кристаллов*

Интерес к исследованию механических свойств графена связан с разработкой композиционных материалов, армированных углеродными нанотрубками и другими наночастицами со структурой графена, и необходимостью предсказания их свойств с помощью моделей механики микронеоднородных материалов. Классические модели механики континуума в чистом виде не применимы к таким объектам, как наночастицы, однако последние содержат относительно малое число атомов и являются удобным объектом для теоретического изучения в рамках дискретных подходов. Эксперименты над графеном (рис. 1а) проводятся с помощью атомно-силовой микроскопии. Результаты идентифицируются по точным решениям для упругих стержней или мембран. Такие методы оценки упругих модулей довольно грубы. Другим способом экспериментального определения некоторых механических характеристик графена являются опыты с тонкими образцами графита, представляющего собой набор слоев графена (рис. 1б).

Согласно строению группы симметрии линейно-упругих свойств монослой графена описывается только двумя независимыми ненулевыми компонентами тензора упругих свойств [1]. В качестве упругих модулей выбирают модуль Юнга и коэффициент Пуассона.

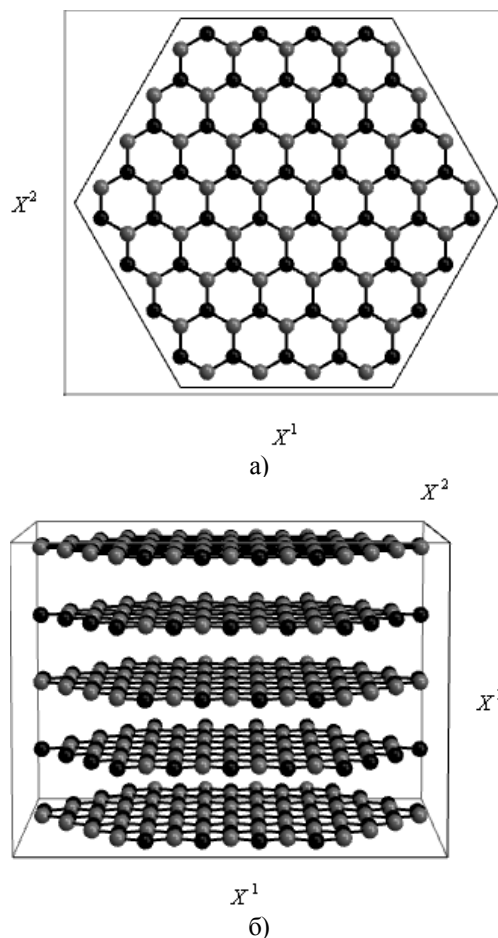


Рис. 1. Геометрическая модель: а) графена, б) гексагонального α -графита. Атомы двух разных подрешеток изображены черным и серым цветами

Зубко Иван Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: zoubko@list.ru
Кочуров Владимир Игоревич, старший преподаватель. E-mail: kvi@dom.raid.ru

Несмотря на разнообразие потенциалов, применяемых для описания ковалентных связей атомов углерода в графене, существует значительное расхождение экспериментальных значений упругих модулей графена и расчетных оценок, связанное с тем, что при идентификации параметров потенциалов не учитываются механические свойства графена [2].

В [2] также приводится обзор экспериментальных методик по определению упругих

свойств решеток графита и графена, начиная с исследований [3, 4]. Данные многих экспериментов получены не напрямую, а из дополнительных расчетов с помощью той или иной модели упругого изгиба пластины [5], поэтому разброс экспериментальных данных часто вызван приближенным характером модели, выбираемой для обработки экспериментальных измерений.

Таблица 1. Данные разных исследователей

C_{1111} (ГПа)	C_{1122} (ГПа)	E^{3D} (ГПа)	E^{2D} (Па·м)	ν	Источник
1130	$0,25 \cdot C_{1111}$	4237	—	0,25	Bowman J. C., 1958 [4]
1060 ± 20	180 ± 20	1029	345	$0,17 \pm 0,01$	Blakslee O.L., 1970 [3]
1060	180	1029	345	0,169	Spence G.B., 1970 [6]
1440 ± 200	—	—	—	—	Nicklow R., 1972 [7]
1109 ± 16	139 ± 36	1091	365	0,125	Bosak A., 2007 [8]
—	—	500	167	—	Frank I.W., 2007 [9]
—	—	1000 ± 100	340 ± 50	0,165	Lee C., 2008 [5]
—	—	920	308	0,160	Poot M., 2008 [10]

Для теоретической оценки упругих свойств графена используются потенциалы Терзоффа [11], Бреннера первого и второго поколения [12, 13], потенциал AMBER [14, 15], многочастичные и моментные потенциалы, упругие стержневые системы с учетом изгибных жесткостей и жесткостей при изменении углов между стержнями [2, 16–20]. Несмотря на довольно большое число параметров этих моделей, с их помощью не удается получить набор механических характеристик графена, который бы давал совпадение с экспериментальными значениями для всех свойств. Существование произвола в выборе параметра толщины слоя графена приводит к возможности подобрать любое значение трехмерного модуля Юнга. Для нанотрубок подобная особенность называется парадоксом Якобсона [21, 22]. Однако безразмерный коэффициент Пуассона не зависит от толщины слоя, и в этом параметре наблюдается наиболее значительное отклонение расчетов от экспериментально определяемой величины и большой разброс теоретических оценок. Можно встретить значения, превышающие $\nu = 1$ [23], что противоречит условию положительной определенности тензора линейно-упругих свойств двумерной среды. Важной особенностью расчетов является наблюдаемое в ряде работ нарушение изотропии упругого отклика графена. Большинство авторов использует прямоугольную форму образца, что приводит к появлению ортотропии упругих свойств монослоя графена в его плоскости [19, 24, 25] и противоречит известным результатам теории упругости. В частности, в [19] в

зависимости от вида деформирования (направления оси растяжения и простого сдвига) получены качественно разные наборы значений упругих модулей, вплоть до смены знака коэффициента Пуассона. В расчетах по изгибу прямоугольного и круглого листа графена сосредоточенной силой также обнаружена зависимость упругих свойств от формы образца и от его размеров [20], что подтверждается рядом экспериментов [21]. Зависимость упругих модулей от размеров образца также подчеркивалась в работе [26].

Цель работы: демонстрация возможностей простейших потенциалов семейства Ми [27, 28], содержащих безразмерные степенные параметры, для расчета упругих свойств графена, в том числе, в рамках несимметричной постановки задачи линейной теории упругости.

Объектом исследования является монослой графена конечного размера без использования периодических граничных условий. Используется статический подход [29–31], в рамках которого рассматриваются малые искажения тела. При этом вопросы об устойчивости решетки или изменении направления ковалентной связи при деформировании решетки графена не исследуются. При задании потенциала межатомного взаимодействия вводится два различных слагаемых, отвечающих за притяжение и отталкивание атомов. Принимается, что система ковалентных связей учтена структурой кристалла, а по ней с помощью бесконечно малых искажений определяются его упругие свойства.

Определение начальной конфигурации монослоя графена. Для исключения эффекта от наложения классов симметрий образца и решетки, вычислительные эксперименты проводятся с образцом графена, форма которого, как и решетка графена, имеет ось симметрии третьего порядка, например, рис. 1а содержит образец графена с $N=4$ атомами на стороне. Структура кристалла в любой конфигурации считается однородной по образцу и полностью характеризуемой значением параметра a межатомного расстояния в любой из треугольных подрешеток графена. Однородная деформация кристалла, как изменение длин и углов между отрезками прямых, соединяющих атомы, описывается однородным аффинором (или тензором деформации)

онного градиента) $\mathbf{F}$, используемым в механике сплошных сред. Если $\mathbf{R}_k$ — радиус-вектор произвольного k -го атома образца в начальной конфигурации, то в текущей конфигурации его положение задается вектором $\mathbf{r}_k = \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_k$ (правило Коши-Борна [24, 32]). Аффинные деформации накладываются на образец в естественном ненапряженном и недеформированном состоянии. Отсчетная конфигурация задается только значением параметра межатомного расстояния a , определяемого из условия минимума полной потенциальной энергии $\Phi(a)|_{\mathbf{F}=\mathbf{I}}$, $\mathbf{I}$ — единичный тензор второго ранга:

$$\Phi(a)|_{\mathbf{F}=\mathbf{I}} \rightarrow \min_a, \quad \Phi = \sum_{j=1}^{M-1} \left(\sum_{k=j+1}^M \varphi^+(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j) + \sum_{k>j, k \in S_j} \varphi^-(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j) \right), \quad \mathbf{R}_k, \mathbf{R}_j \in A, \quad (1)$$

где M — число всех атомов образца, A — двумерная область, содержащая его атомы, $\varphi^+(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)$ — часть потенциала, отвечающая за отталкивание атомов, $\varphi^-(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)$ — его часть, связанная с притяжением, S_j — множество номеров атомов, составляющих ближайшую окрестность j -го атома и связанных с ним ковалентными связями. Для описания взаимодействия атомов графена выбирается простейший потенциал семейства Ми [27, 28], содержащий два слагаемых степенного вида, которые характеризуют притяжение и отталкивание атомов. Показатели степени в этих слагаемых описывают убывание интенсивности взаимодействия с расстоянием:

$$\varphi(r) = \beta \left(n(\alpha/r)^m - m(\alpha/r)^n \right) / (m-n), \quad (2)$$

где α — равновесное расстояние для изолированной пары атомов, β — энергия, соответствующая глубине потенциальной ямы при взаимодействии двух таких атомов. За притяжение отвечает часть $\varphi^-(r) = -\beta m(\alpha/r)^n / (m-n)$, за отталкивание — часть $\varphi^+(r) = \beta n(\alpha/r)^m / (m-n)$. При $m=12$ и $n=6$ (2) дает известный потенциал Леннарда-Джонса [27, 28].

Условие (1) при выборе потенциала (2) позволяет получить точные выражения для равновесных значений межатомного расстояния и полной потенциальной энергии в естественной конфигурации образца для произвольных параметров потенциала. При использовании нормированного межатомного расстояния $b_{(jk)} \equiv r_{(jk)} / a$, $r_{(jk)} = |\mathbf{r}_{(k)} - \mathbf{r}_{(j)}|$ получим:

$$\frac{a}{\alpha} = \left[\frac{\sum_{j=1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M b_{(jk)}^{-m}}{\sum_{j=1}^{M-1} \sum_{\substack{k>j, \\ k \in S_j}} b_{(jk)}^{-n}} \right]^{1/(m-n)}, \quad \frac{\Phi}{\beta} = \left[\frac{\left(\sum_{j=1}^{M-1} \sum_{\substack{k>j, \\ k \in S_j}} b_{(jk)}^{-n} \right)^m}{\left(\sum_{j=1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M b_{(jk)}^{-m} \right)^n} \right]^{1/(m-n)}.$$

Выбирая различные значения безразмерных параметров m и n , можно получить набор выражений для начального межатомного расстояния a через параметр α потенциала Ми в виде $a = g(m, n, N) \alpha$, где коэффициент пропорциональности g зависит не только от m и n , но и от числа атомов N на стороне образца, то есть от его размера. Примеры зависимостей безразмерного комплекса a/α от числа атомов N для двух наборов значений параметров m и n приведены на рис. 2а. Найденные числовые последовательности

быстро сходятся к асимптотическому значению. При получении для них приближенной функциональной зависимости использовался класс функций $y = c(x - x_0)^k + b$. Параметры c , k , b , x_0 определялись методом наименьших квадратов, причем оказалось, что для всех исследованных значений m и n параметр k с высокой точностью совпадает со значением $k = -1$, параметр b характеризует положение горизонтальной асимптоты и связан с параметром решетки представительного образца или макроскопическим значением

$a^\infty / \alpha = b$. Предельное расстояние между атомами в подрешетках a^∞ выражается для двух наборов m и n как

$$\begin{aligned} 1) m=6, n=5: a^\infty &= 1,909 a \\ 2) m=5, n=3: a^\infty &= 1,897 a \end{aligned} \quad (3)$$

Значение параметра a , приводимое для графена в справочной литературе, составляет $a^{\text{exp}} = 1,42 \times 10^{-10}$ (м). Это расстояние выражается через найденное предельное расстояние между атомами одной подрешетки как $a^{\text{exp}} = a^\infty / \sqrt{3}$. Тогда для заданных степеней m и n параметр α идентифицируется как

$$\begin{aligned} 1) m=6, n=5: \alpha &= 1,29 \times 10^{-10} \text{ (м)} \\ 2) m=5, n=3: \alpha &= 1,30 \times 10^{-10} \text{ (м)} \end{aligned} \quad (4)$$

Анализ несимметричного упругого закона. Рассматриваются чистое растяжение-сжатие вдоль произвольной оси $\mathbf{l}$, $\mathbf{F} = \mathbf{I} + (\lambda - 1)\mathbf{I}$ ($\mathbf{I}$ — единичный вектор, λ — кратность удлинения), и простой сдвиг $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \gamma \mathbf{bn}$ интенсивности γ в плоскости с нормалью $\mathbf{n}$ в направлении $\mathbf{b}$. Площадка dS при деформировании переходит в $d\hat{S} = J(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{U}^{-2} \cdot \hat{\mathbf{n}})^{1/2} dS$, где $J = \det \mathbf{F}$, $\hat{\mathbf{n}}$ — нормаль к малому элементу поверхности в текущей конфигурации, $\mathbf{U}$ — правый симметричный тензор из полярного разложения аффинора $\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U}$, $\mathbf{R}$ — собственно ортогональный тензор [33]. Для несимметричного случая

используется следующая форма закона Гука (искажения и повороты малы):

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_\#), \quad (6)$$

где $\mathbf{w}_\#$ — кососимметричный тензор малого поворота кристаллической решетки. Такая форма гарантирует выполнение условия материальной индифферентности закона Гука в несимметричной постановке при малых искажениях. Мера деформаций, появившаяся в правой части (6), соответствует мере, предложенной для больших деформаций в работе [34]. Упругая энергия в рассматриваемом несимметричном случае при малых искажениях имеет вид:

$$u = \frac{1}{2} (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_\#) : \mathbf{C} : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_\#). \quad (7)$$

Анализ строения тензора $\mathbf{C}$ дает 3 независимые ненулевые компоненты:

$$C_{1111}, C_{1122}, C_{1212}. \quad (8)$$

Условие симметрии тензора $\mathbf{C}$ для графена записывается как

$$C_{1212} = (C_{1111} - C_{1122}) / 2. \quad (9)$$

Модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν используются для сравнения расчетных и экспериментальных значений и для двумерной среды равны

$$E = \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu} = \frac{(C_{1111}^{(s,s)})^2 - (C_{1122}^{(s,s)})^2}{C_{1111}^{(s,s)}} > 0, \quad \nu = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu} = \frac{C_{1122}^{(s,s)}}{C_{1111}^{(s,s)}} \in (-1; 1), \quad (10)$$

где λ и μ — постоянные Ламе, а тензор $\mathbf{C}^{(s,s)}$ — полусимметричная часть $\mathbf{C}$, то есть обычный тензор упругих модулей. Ограничения (10) (или $C_{1111}^{(s,s)} > 0$, $C_{1122}^{(s,s)} \in (-C_{1111}^{(s,s)}; C_{1111}^{(s,s)})$) на значения упругих характеристик обеспечивают положительную определенность тензора $\mathbf{C}^{(s,s)}$.

Определение компонент тензора $\mathbf{C}$ для решетки графена. Плотность упругой энергии (7) при двухосном растяжении принимает вид:

$$u = \frac{1}{2} C_{1111} (\lambda_1 - 1)^2 + \frac{1}{2} C_{1111} (\lambda_2 - 1)^2 + C_{1122} (\lambda_1 - 1)(\lambda_2 - 1). \quad (11)$$

При простом сдвиге в плоскости образца плотность упругой энергии равна:

$$u = \frac{1}{2} (C_{1111} - C_{1122} - C_{1212}) \gamma^2. \quad (12)$$

Для вычисления упругих модулей (8) слоя графена вычисляется полная потенциальная энергия кристалла в текущей конфигурации $\Phi(\mathbf{F}, N)$, делится на площадь деформированного слоя и приравнивается плотности упругой энергии:

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{F}, N) &= \sum_{j=1}^{M-1} \left(\sum_{k=j+1}^M \varphi^+(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j) + \sum_{k>j, k \in S_j} \varphi^-(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j) \right), \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_i, \quad \mathbf{R}_i \in A, \\ \psi(\mathbf{F}, N) &= \phi(\mathbf{F}, N) / \hat{s}, \quad \hat{s} = J(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{U}^{-2} \cdot \hat{\mathbf{n}})^{1/2} S, \quad S = a^2 N^2 3\sqrt{3} / 2, \\ \psi(\mathbf{F}, N) &= u.\end{aligned}\quad (13)$$

При любой деформации $\mathbf{F}$, оставляющей монослой графена в его плоскости, площадь слоя $\hat{s} = 3\sqrt{3} J a^2 N^2 / 2$. При двухосном растяжении-сжатии $J = \lambda_1 \lambda_2$, в условиях малых искажений $J \approx \lambda_1 + \lambda_2 - 1$, при простом сдвиге $J = 1$. С использованием (13) и (11) в случае двухосного растяжения-сжатия, вычисляются две компоненты тензора линейно-упругих свойств:

$$\begin{aligned}C_{1111} &= \left. \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_1^2} \right|_{\lambda_1=\lambda_2=1} = \left. \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_2^2} \right|_{\lambda_1=\lambda_2=1}, \\ C_{1122} &= \left. \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} \right|_{\lambda_1=\lambda_2=1}.\end{aligned}$$

С использованием (13) и (12) при простом сдвиге вычисляется выражение

$$C_{1111} - C_{1122} - C_{1212} = \left. \frac{\partial^2 \psi}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0}.$$

$$\delta = \{\delta_1; \delta_2; 0\} = \delta(\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2) : (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{w}_\#). \quad (14)$$

Появившийся тензор третьего ранга обозначим

$$\Delta \equiv \delta(\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2), \quad (15)$$

тогда для атомов из одной подрешетки получим

$$\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j).$$

Первые производные по параметрам деформирования при условии $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ или при $\gamma = 0$ равны нулю, что гарантируется заданием начальной конфигурации, соответствующей минимуму полной потенциальной энергии образца. Таким образом, для различных значений параметров m и n при различном числе атомов N на стороне образца графена могут быть независимо определены все 3 упругих модуля (8).

Внутренние смещения. При действии аффинора на начальную конфигурацию монослоя графена обе его подрешетки деформируются одновременно, что приводит к нарушению симметрии расположения атомов одной подрешетки относительно атомов другой. Следовательно, решетка графена при заданной аффинной кинематике не всегда может деформироваться однородно. Для графена необходимость учета внутренних смещений подрешеток отмечалась в статье [32]. В данной работе получено, что вектор внутренних смещений представляется в виде:

Для атомов из разных подрешеток с межатомным расстоянием a

$$\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j) + a \Delta : \boldsymbol{\varepsilon}.$$

Тензор третьего ранга Δ содержит дополнительный параметр материала δ , который также определяется в рамках подхода атомарной статистики. Внутренние смещения при учете малости искажений решетки вычисляются по формулам

$$\delta_1 = - \frac{\gamma \phi''_{\gamma \delta_1} \big|_{\delta_1=0, \gamma=0}}{\phi''_{\delta_1 \delta_1} \big|_{\delta_1=0, \gamma=0}}, \quad \delta_2 = - \frac{(\lambda_1 - 1) \phi''_{\lambda_1 \delta_2} \big|_{\delta_2=0, \lambda_1=1, \lambda_2=1} + (\lambda_2 - 1) \phi''_{\lambda_2 \delta_2} \big|_{\delta_2=0, \lambda_1=1, \lambda_2=1}}{\phi''_{\delta_2 \delta_2} \big|_{\delta_2=0, \lambda_1=1, \lambda_2=1}}.$$

Прямые расчеты методом атомарной статистики показали, что величина δ в (15) зависит от выбора параметров потенциала m и n и числа атомов на стороне образца N (рис. 2, б). Предельные значения равны следующим величинам:

- 1) $m=6, n=5: \delta^\infty=0,064$
- 2) $m=5, n=3: \delta^\infty=0,091$

Поскольку потенциальная энергия графена зависит от внутренних смещений δ , то при малых искажениях кристаллической решетки

графена и малых внутренних смещений, упругая энергия содержит слагаемое $\frac{1}{2} \delta \cdot c \cdot \delta$:

$$u = \frac{1}{2} (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) : \mathbf{C} : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) + \frac{1}{2} \delta \cdot c \cdot \delta,$$

где c – тензор второго ранга. Для графена это шаровой тензор $c = c \mathbf{I}$:

$$u = \frac{1}{2} (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) : \mathbf{C} : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) + \frac{1}{2} c \delta \cdot \delta.$$

Используя связь (14), вектор внутренних смещений можно представить в виде $\delta = \Lambda : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#})$, где тензор Λ определяется выражением (15), тогда

$$u = \frac{1}{2} (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) : \mathbf{C} : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) + \frac{1}{2} c (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) : \Lambda : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}),$$

где тензор

$$\Lambda \equiv \delta^2 (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2).$$

Окончательно получим:

$$u = \frac{1}{2} (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}) : (\mathbf{C} + c \Lambda) : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}).$$

В натурных экспериментах, как и в динамических расчетах, определяются компоненты тензора $\mathbf{C} + c \Lambda$. В статических методах без учета внутренних смещений определяется только $\mathbf{C}$, что является одной из причин расхождения экспериментальных и расчетных значений в статических подходах.

Вычисленные с помощью поправок от учета внутренних смещений, значения коэффициента Пуассона ν для образцов различного размера при значениях m и n (параметров потенциала Ми) из множеств $n = 3, 8$, $m = n + 1, 14$ принадлежат интервалу $\nu \in (0.1; 0.99)$. Лучшее приближение к значению $\nu = 0.17 \pm 0.01$, определенному экспериментально для графита [3] получено при

$$\begin{aligned} 1) m=6, n=5: E^{\infty} &= 4,915 \beta / \alpha^2 \\ 2) m=5, n=3: E^{\infty} &= 2,305 \beta / \alpha^2 \end{aligned} \quad (16)$$

При любых значениях m и n для образцов любого размера между тремя упругими модулями (8), вычисляемыми независимо друг от друга, оказалась справедливой строгая связь компонент (9), то есть в случае низких температур тензор линейно-упругих свойств $\mathbf{C}$ графена симметричен. Упругие модули также как и другие параметры зависят от размера образца (рис. 3). Вычисления с помощью найденных значений компонент тензора $\mathbf{C}$ модуля Юнга, для приведенных в (16) значений параметров m и n , дают представления его предельных (макроскопических) значений:

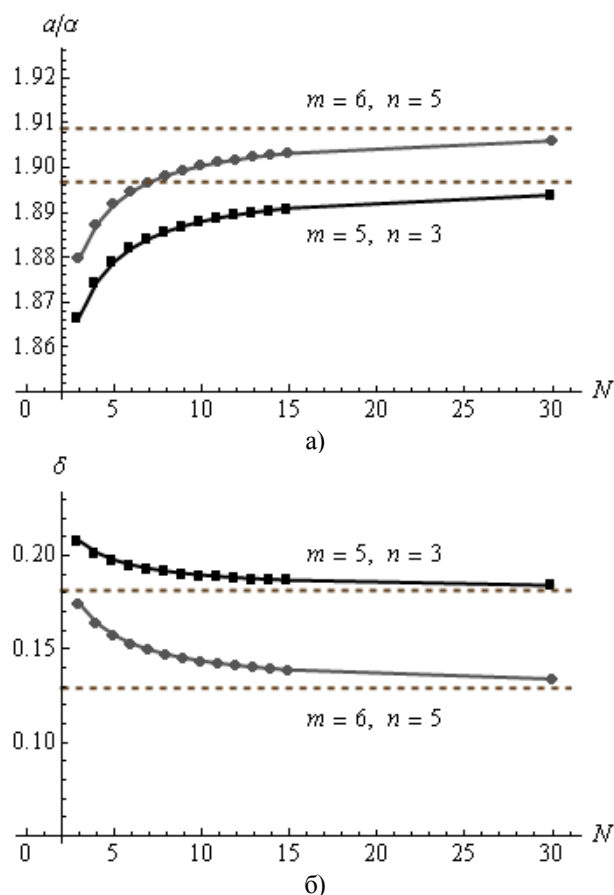
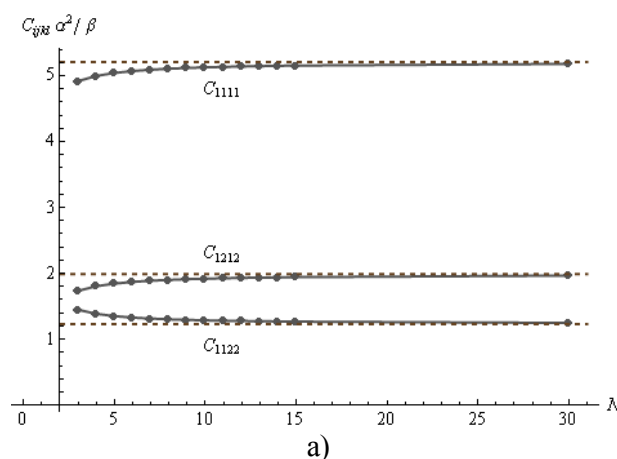


Рис. 2. Зависимости от числа атомов N образца для двух наборов m и n : а) безразмерного меж-атомного расстояния a / α , б) безразмерного параметра δ внутренних смещений. Пунктирные линии – горизонтальные асимптоты

Поскольку параметр α уже определен для различных значений m и n , то по экспериментальному значению модуля Юнга можно идентифицировать параметр β . «Двумерный модуль» Юнга равен $E^{2D} \approx 340 \pm 50$ (Н м⁻¹), тогда

$$\begin{aligned} 1) m=6, n=5: \beta &= 2,41 \times 10^{-22} \text{ (Дж)} \\ 2) m=5, n=3: \beta &= 1,15 \times 10^{-22} \text{ (Дж)} \end{aligned}$$



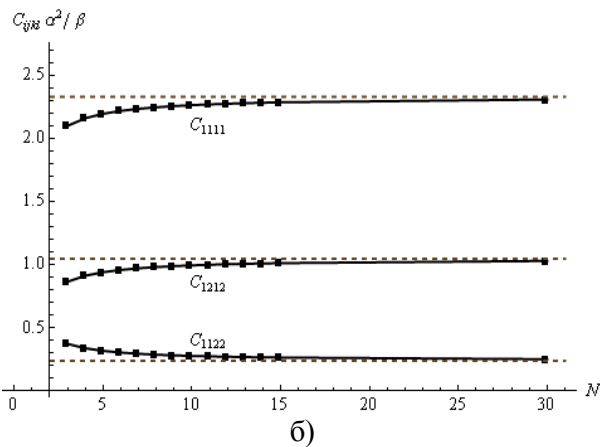


Рис. 3. Зависимость безразмерных упругих модулей от числа атомов N на стороне образца: а) при $m=6, n=5$, б) при $m=5, n=3$

Полученные два набора параметров потенциала Ми дают одинаковые значения модуля Юнга и межатомного расстояния для монослоя графена, точно совпадающие с экспериментальными значениями (табл. 3). Различие остается в коэффициенте Пуассона, который в известных экспериментах был получен не для листа графена, а для образца графита и требует уточнения. Найденные параметры потенциала Ми позволяют исследовать механические свойства графита или структур на основе графена в статической постановке.

Таблица 3. Экспериментальные значения

E^{2D} (Па·м)	ν	a (нм)	Способ получения
345	0,236	0,142	Расчет при значениях параметров потенциала Ми: $m = 6, n = 5, \alpha = 1.29 \times 10^{-10}$ (м), $\beta = 2.41 \times 10^{-22}$ (Дж)
345	0,17±0,01	—	Эксперимент Blakslee O.L., 1970 [3]
345	0,102	0,142	Расчет при значениях параметров потенциала Ми: $m = 5, n = 3, \alpha = 1.30 \times 10^{-10}$ (м), $\beta = 1.15 \times 10^{-22}$ (Дж)
365	0,125	0,142	Эксперимент Bosak A., 2007 [8]

Выводы: показано, что применение даже самых простых потенциалов межатомного взаимодействия, когда направленность ковалентной связи учитывается алгоритмически за счет выборочного описания притяжения между атомами, позволяет достаточно точно прогнозировать упругие свойства графена. Близкие к экспериментальным значениям оценки упругих модулей получены благодаря учету внутренних смещений, а также идентификации безразмерных параметров потенциала по коэффициенту Пуассона. Полученная при низкой температуре симметрия тензора линейно-упругих свойств объясняется идеальной структурой исследуемой решетки графена. При наличии дефектов или при нагреве образца возможно нарушение симметрии решетки и появление несимметрии упругого отклика. Также при нагреве происходит увеличение коэффициента Пуассона графена, что позволит получить при некоторой ненулевой температуре еще лучшее приближение коэффициента Пуассона к экспериментальному значению.

Работа выполнена в рамках задания № 2014/152 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания Минобрнауки РФ (код проекта — 1911).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Черных, К.Ф. Введение в анизотропную упругость. — М.: Наука, 1988. 190 с.
- 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. 2012. №6. С. 60-85.
- Blakslee, O.L. Elastic constants of compression annealed pyrolytic graphite / O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin // J. Appl. Phys. 1970. V. 41, № 8. P. 3373-3389.
- Bowman, J.C. The Low-Temperature Specific Heat of Graphite / J.C. Bowman, J.A. Krumhansl // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. N.4. Pp. 367-379.
- Lee, C. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene / C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // Science, 2008. V. 321. P. 385-388.
- Spence, G.B. Sonic Resonances of a Bar and Compound Torsion Oscillator / G.B. Spence, E.J.J. Seldin // J. Appl. Phys., 1970. V. 41. Pp. 3383-3389.
- Nicklow, R. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite / R. Nicklow, N. Wakabayashi, H.G. Smith // Phys. Rev. B., 1972. V. 5. Pp. 4951-4962.
- Bosak, A. Elasticity of single-crystalline graphite: inelastic X-ray scattering study / A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr et al. // Phys. Rev. B., 2007. V.75. 153408 (4 pp.).
- Frank, I.W. Mechanical properties of suspended graphene sheets / I.W. Frank, D.N. Tanenbaum, A.M. Van der Zande, P.L. McEuen // J. Vac. Sci. Technol. B., 2007. V. 25. N6. Pp. 2558-2561.
- Poot, M. Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes / M. Poot, S.J. Van der Zant // Appl. Phys. Lett., 2008. V. 92. 063111 (2 pp.).
- Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent system // Phys. Rev. B, 1988. V. 37, N. 12. P. 6991-7000.

12. Brenner, D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*, 1990. V. 42. N. 15. P. 9458-9471.
13. Brenner, D.W. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002. V. 14. P. 783-802.
14. Case, D.A. The Amber biomolecular simulation programs / D.A. Case, T.E. Cheatham, T. Darden et al. // *J. Computat. Chem.*, 2005. V. 26. N16. P. 1668-1688.
15. Ponder, J.W. Force fields for protein simulations / J.W. Ponder, D.A. Case // *Adv. Prot. Chem.*, 2003. V. 66. P. 27-85.
16. Беринский, И.Е. Моделирование межатомных взаимодействий в графене с применением линейной теории стержней // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2011. №4 (2). С. 388-390.
17. Кузькин, В.А. Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы / В.А. Кузькин, А.М. Кривцов // *Доклады академии наук*. 2011, Том 440, № 4. С. 476-479.
18. Georgantzinis, S.K. Numerical investigation of elastic mechanical properties of graphene structures / S.K. Georgantzinis, G.I. Giannopoulos, N.K. Anifantis // *Material and design*. 2010. V. 31. P. 4646-4654.
19. Scarpa, F. Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets / F. Scarpa, S. Adhikari, A. Srikantha Phani // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. 065709 (11 pp.).
20. Scarpa, F. The bending of single layer graphene sheets: the lattice versus continuum approach / F. Scarpa, S. Adhikari, A.J. Gil, C. Remillat // *Nanotechnology*, 2010. V. 21. 125702 (9 pp.).
21. Shenderova, O.A. Carbon Nanostructures / O.A. Shenderova, V.V. Zhimov, D.W. Brenner // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. V.27 (3/4). P. 227-356.
22. Huang, Y. Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes / Y. Huang, J. Wu, K.C. Hwang // *Phys. Rev. B*, 2006. V. 74. 245413 (9 pp.).
23. Sakhaee-Pour, A. Elastic properties of single-layered graphene sheet // *Solid State Commun.* 2009. V. 149. P. 91-95.
24. Reddy, C.D. Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene / C.D. Reddy, S. Rajendran, K.M. Liew // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 864-870.
25. Shokrieh, M.M. Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach / M.M. Shokrieh, R. Rafiee // *Materials and Design*. 2010. V. 31. P. 790-795.
26. Reddy, C.D. Equilibrium continuum modeling of graphene sheets / C.D. Reddy, S. Rajendran, K.M. Liew // *Int. J. Nanosci.* 2005. V. 4. N. 4. P. 631-636.
27. Кривцов, А.М. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов: Учебное пособие. – СПб.: Изд. СПбГПУ, 2010. 144 с.
28. Israilishvili, J.N. Intermolecular and surface forces. – Academic Press: Harcourt Brace and Company, 1998. 450 p.
29. Зубко, И.Ю. Определение упругих постоянных ГЦК-монокристаллов с помощью потенциала межатомного взаимодействия / И.Ю. Зубко, П.В. Трусов // *Вестник ПНИПУ. Механика*. 2011. № 1. С. 147-169.
30. Зубко, И.Ю. Вывод упругого закона монокристаллов металлов из потенциала межатомного взаимодействия / И.Ю. Зубко, О.В. Мелентьева, В.П. Морозова, В.И. Кочуров // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2011. №4 (5). С. 2181-2183.
31. Симонов, М.В. Определение равновесных параметров решетки различных ГПУ-монокристаллов с помощью потенциала межатомного взаимодействия Ми / М.В. Симонов, И.Ю. Зубко // *Вестник ПНИПУ. Механика*. 2012. №3. С. 205-218.
32. Arroyo, M. Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy–Born rule / M. Arroyo, T. Belytschko // *Phys. Rev. B*, 2004. V. 69. 115415 (11 pp.).
33. Поздеев, А.А. Большие упругопластические деформации: теория, алгоритмы, приложения / А.А. Поздеев, П.В. Трусов, Ю.И. Няшин. – М.: Наука, 1986. 232 с.
34. Pietraszkiewicz, W. On natural strain measures of the nonlinear micropolar continuum / W. Pietraszkiewicz, V.A. Eremeyev // *International Journal of Solids and Structures* 46 (3-4). P. 774-787.

INFLUENCE OF INTERNAL SHIFTS ON THE ELASTIC GRAFENE MONOLAYER MODULES IN DISCRETE ATOMISTIC APPROACH

© 2014 I.Yu. Zubko, V.I. Kochurov

Perm National Research Polytechnical University

Elastic modules of finite sized graphene monolayers have been computing in nonsymmetrical statement using lattice statics approach. The kinematics of graphene deformation is under the hard control and the material response is computing using Mie's family potentials of atoms interaction. The coincidence criterion of the experimentally determined Poisson ratio with the estimated value is taken in order to identify non-dimensional parameters of the potential. Graphene monolayer elastic properties are determined for small deformations using the obtained potential parameters. It is showed that homogeneous deformation of graphene monolayer transfers it into the non equilibrium state. It is necessary to impose inner displacements to shift part of graphene atoms which form one of its "triangular" sublattices with respect to another sublattice in order to provide the sample minimum potential energy in the deformed state; while each sublattice is deformed homogeneously. At low temperatures the tensor of elastic moduli is obtained to be symmetrical.

Key words: *graphene, lattice statics, displacement, asymmetric elasticity of crystals*

Ivan Zubko, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor. E-mail: zoubko@list.ru; Vladimir Kochurov, Senior Teacher. E-mail: kvi@dom.raid.ru