



УДК 539.2.21
ББК 30.6

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ АТОМНОГО ГРАФЕНА

О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, В.В. Шунаев

В данной работе представлены методики расчета распределения локального напряжения атомной сетки графена, построенные в рамках теории сплошной среды и с помощью молекулярно-механической модели. Описана молекулярно-механическая модель графена, а также приведены расчеты локальных напряжений атомного каркаса в рамках теории сплошной среды и расчет локальных напряжений атомного каркаса в рамках молекулярно-механической модели графена.

Ключевые слова: молекулярно-механическая модель графена, модуль Юнга, карта локальных напряжений, теория сплошной среды.

1. Молекулярно-механическая модель графена. Модуль Юнга

Эмпирическая модель графена основывается на теории валентного силового поля с учетом взаимодействия Ван-дер-Ваальса несвязанных атомов. Полная энергия E_{tot} финитного графенового листа представляется многочленом, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, определяемый в результате обработки экспериментальных данных:

$$E_{tot} = \sum K_r (r - r_0)^2 + \sum K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum \left(\frac{K_a}{r^{12}} - \frac{K_b}{r^6} \right) \quad (1)$$

Первая сумма (суммирование ведется по всем химическим связям) есть энергия изменения длин связей в наноструктуре по отношению к длине связи в графите ($r_0 = 1,42 \text{ \AA}$); вторая сумма (суммирование проводится по всем валентным углам) – энергия изменения валентных углов между химическими связями по отношению к углу между связями в графите ($\theta_0 = 120^\circ$); третья сумма (суммирование ведется по всем па-

рам не связанных химически атомов) – энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда-Джонса); $K_r, K_{\theta}, K_a, K_b$ – весовые коэффициенты. Такой способ задания полной энергии наноструктуры был выбран как один из наиболее оптимальных. Действительно, здесь учтены энергия химических связей и валентных углов, а также энергия несвязанных атомов. Увеличение числа энергетических компонентов в формуле (1) приведет к возрастанию количества неизвестных весовых коэффициентов и, как следствие, усложнению процесса параметризации модели (поиска весовых коэффициентов).

Весовые коэффициенты подобраны в результате сравнения расчетных данных с экспериментальными [1]:

$$\begin{aligned} K_r &= 3,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, K_{\theta} = \\ &= 4,4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{рад}^2}, K_a = \\ &= 4,0 \cdot 10^{-139} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^{12}}, K_b = \\ &= 1,5 \cdot 10^{-80} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^6}. \end{aligned} \quad (2)$$

Модифицированная эмпирическая модель позволяет рассчитывать атомную структуру углеродного кластера с удовлетворительной точностью: погрешность составляет менее 3 %.

Модуль Юнга определяется выражением $E = T/S \times (L/\Delta L)$, где сила растяжения (сжатия) T вычисляется по величине энергии упругого растяжения (сжатия) ΔE : $\Delta E = T \times \Delta L/2$; L – длина недеформированного атомного каркаса, ΔL – удлинение каркаса. Площадь S рассчитывается как площадь края шириной $3,4 E$ (расстояние между слоями в графите).

2. Расчет локальных напряжений атомного каркаса в рамках теории сплошной среды

Графеновый лист представляется нанопластиной с ортотропией механических свойств. Для расчета распределения локального напряжения атомной сетки однослойного графена применяется теория устойчивости для пластинок. Такой подход является некоторым приближением, использующим, с одной стороны, эмпирический подход для расчета энергии деформации и модулей упругости, с другой стороны, методику теории упругости пластин.

Функция прогиба нанопластины w имеет вид [2]:

$$D_1 \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2D_3 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + D_2 \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} = -T_x \frac{\partial^2 (w_0 + w)}{\partial x^2}, \tag{3}$$

где T_x – приложенная к телу сила вдоль оси x (усилия вдоль осей y и z отсутствуют, то есть $T_y = T_z = 0$);

w_0 – начальная функция прогиба;
 D_1, D_2, D_3 – жесткости, вычисляемые по формулам:

$$D_1 = \frac{E_1 h^3}{12(1 - \nu_1 \nu_2)}, \quad D_2 = \frac{E_2 h^3}{12(1 - \nu_1 \nu_2)},$$

$$D_3 = D_{12} + 2D_{66} = \nu_2 D_1 + \frac{Gh^3}{12}, \tag{4}$$

где E_1 и E_2 – модули Юнга по направлениям осей x и y ;

ν_1 и ν_2 – коэффициенты Пуассона по направлениям x и y ;

G – модуль сдвига;

h – толщина пластинки.

Рассмотрим устойчивость прямоугольной пластинки размером $a \times b$ (a и b – размеры вдоль осей X, Y), сжимаемой в направлении X . В этом случае граничные условия примут вид:

$$\begin{cases} x = 0, x = a, w = 0, M_x = 0 \\ y = 0, y = b, w = 0, M_y = 0 \end{cases} \tag{5}$$

где M_x и M_y – главные моменты относительно осей x и y .

Функцию прогиба будем искать в виде:

$$w(x, y) = F \sin \frac{px}{a} \sin \frac{py}{b}, \tag{6}$$

где начальная функция представлена аналогично:

$$w_0(x, y) = F_0 \sin \frac{px}{a} \sin \frac{py}{b}. \tag{7}$$

Величины F и F_0 соответствуют значениям функций в середине пластинок.

В результате подстановки (7) и (8) в (4) получаем:

$$(D_1 \frac{p^4}{a^4} + 2D_3 \frac{p^4}{a^2 b^2} + 2D_2 \frac{p^4}{b^4})F = T_x [F_0 + F] \frac{p^2}{a^2}. \tag{8}$$

Преобразуя это выражение и введя новую константу $D = \pi^2 [D_1 \frac{1}{a^2} + 2D_3 \frac{1}{b^2} + D_2 \frac{a^2}{b^4}]$, получаем выражение для параметра F :

$$F = \frac{T_x F_0}{D - T_x}. \tag{9}$$

Функцию прогиба запишем в виде:

$$w = \frac{T_x F_0}{D - T_x} \sin \frac{px}{a} \sin \frac{py}{b}. \tag{10}$$

Нормальные напряжения σ_1 по направлению X в каждой точке поверхности пластинки (то есть в окрестности каждого атома графена) определяются выражением:

$$\sigma_1 = -\frac{6D_1}{h^2} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \nu_1 \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right). \tag{11}$$

После подстановки (11) в (12) получаем окончательную формулу для напряжений:

$$y_1 = S \sin \frac{px}{a} \sin \frac{py}{b}, \quad (12)$$

где $S = \frac{6D_1}{h^2} \frac{T_x F_0}{D - T_x} \left(\frac{p^2}{a^2} + \vartheta_1 \frac{p^2}{b^2} \right)$.

Рассмотрим графеновый фрагмент с 78-ю атомами, показанный на рисунке 1.

Фрагмент графена имеет геометрические размеры: $a = 66,42 \text{ \AA}$; $b = 19,88 \text{ \AA}$; толщина нанопластины принимается равной $h = 3,4 \text{ \AA}$. Рассчитанные с помощью молекулярно-механической модели графена (см. п. 1) модули Юнга равны $E_1 = 0,99 \text{ ТПа}$; $E_2 = 0,81 \text{ ТПа}$, коэффициенты Пуассона – $\vartheta_1 = 0,27$, $\vartheta_2 = 0,2$. Найденные параметры упругости хорошо согласуются

с известными эксперимента и расчетными расчетов [3; 4]: модуль Юнга $\sim 1 \text{ ТПа}$; коэффициент Пуассона $0,12\text{--}0,413$.

По вычисленным параметрам упругости определены жесткости графенового листа: $D_1 = 2,79 \text{ ТПа} \cdot \text{ \AA}^3$; $D_2 = 3,06 \text{ ТПа} \cdot \text{ \AA}^3$; $D_3 = 2,64 \text{ ТПа} \cdot \text{ \AA}^3$; $D = 0,8 \text{ нН}$. Начальные деформации отсутствуют, следовательно $F_0 = 1$.

Для деформированного листа, подвергнутого сжатию на 5 % в направлении X , рассчитано распределение локального напряжения вблизи каждого атома с помощью формулы (13). Для подобной деформации понадобилось бы усилие $T_x = 1,98 \text{ нН}$; $S = 1,49 \text{ ТПа}$. Значение напряжения вблизи каждого атома было найдено подстановкой его координат в (13). Распределение относительного локального напряжения $\sigma^* = \sigma/S$ представлено на рисунке 2.

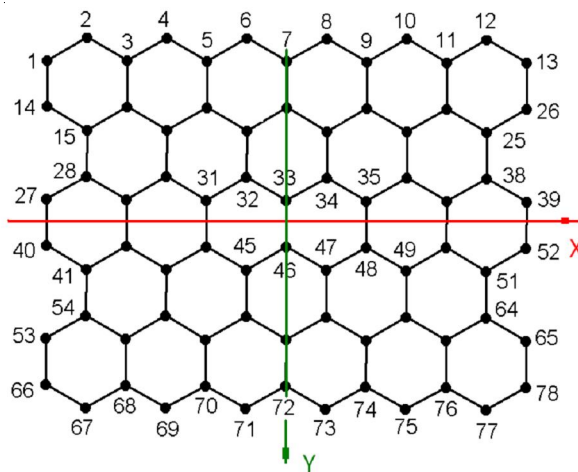


Рис. 1. Графеновый фрагмент

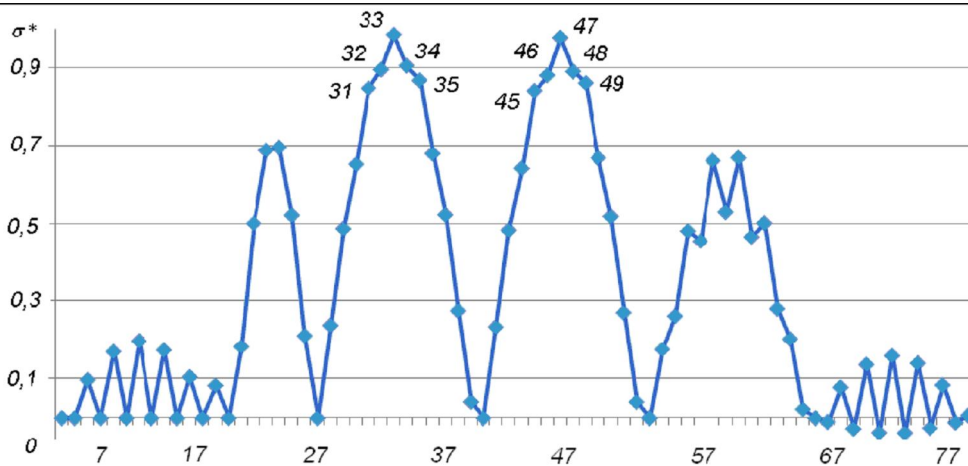


Рис. 2. Зависимость σ^* от номера атома

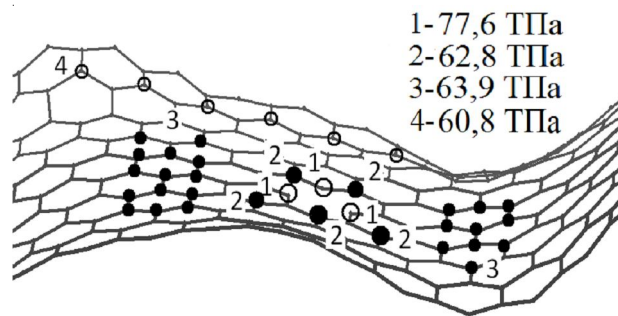


Рис. 3. Фрагмент графеновой наноленты, подвергнутой сжатию на 20 % от первоначальной длины

Можно предположить, что проведенный в рамках теории сплошной среды анализ распределения локального напряжения позволит прогнозировать, какие атомы будут элиминированы из графенового листа при последующем увеличении деформации.

3. Расчет локальных напряжений атомного каркаса в рамках молекулярно-механической модели графена

В рамках молекулярно-механической модели локальное напряжение в окрестности i -го атома графена рассчитывается по формуле:

$$y_i = E_{\text{atom}}^i / V_i. \quad (13)$$

Выражение (13) для напряжения представляет собой отношение энергии взаимодействия данного атома с окружением к объему, который рассчитывается с учетом величины ван-дер-ваальсового радиуса атома.

Были исследованы графеновые наноленты шириной 2–3 нм при различных длинах. Напряжение недеформированной наноленты в центральной части структуры составляло 58,65 ГПа, а по краям 40,6 ГПа. Это связано с тем, что краевые атомы имеют по два свободных электрона, следовательно, энергия этих атомов выше.

При сжатии графеновой наноленты на 1–20 % наблюдается возрастание локальных напряжений. На рисунке 3 представлен фрагмент наноленты, деформация которого составила 80 % от начальной длины. Указаны четыре области локальных напряже-

ний. Максимальный рост напряжения, который составил 32 %, наблюдался в первой области (центр структуры), из которой высвобождаются атомы. Вторая область включает в себя атомы, образующие только две химические связи со своими ближайшими соседями вследствие высвобождения атомов из первой области. Ее напряжение увеличилось на 7 %. Наибольшее увеличение напряженности (порядка 9 %) наблюдается в местах выпуклости и вогнутости волнообразной наноленты (область 3). По краям структуры напряжение, вызванное сжатием наноленты, составило 4 %.

Представленные здесь подходы к оценке распределения напряжений позволяют предположить, что метод анализа карты напряжений является очень перспективным для прогнозирования областей возникновения дефектов вакансии в структуре графеновой наноленты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глухова, О. Е. Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения /сжатия / О. Е. Глухова // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 1. – С. 19–22.
2. Лехницкий, С. Г. Теория упругости анизотропного тела / С. Г. Лехницкий. – М. : Наука, 1977. – 416 с.
3. Compression Behavior of Single-Layer Graphenes / Otakar Frank, Georgia Tsoukleri, John Parthenios, Konstantinos Papagelis, Ibtisam Riaz, Rashid Jalil, Kostya S. Novoselov, Costas Galiotis // ACS NANO. – 2010. – Vol. 4, № 6. – P. 3131–3138.
4. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene / Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone // Science. – 2008. – Vol. 321, 18 July. – P. 385–388.

DISTRIBUTION OF THE LOCAL STRESS OF ATOMIC MONOLAYER GRAPHENE

O.E. Glukhova, I.V. Kirillova, V.V. Shunaev

This work is devoted to theoretical investigation of deformation of monolayer graphene using an empirical model of graphene and the theory of stability of nanoplates, including the development of methods for calculating the distribution of local stress nuclear monolayer graphene. In this paper we described molecular-mechanical model of a graphene and achieves the results of the calculation of local stresses within the atomic theory of continuous medium and the calculation of local stresses within the atomic theory of molecular-mechanical model of a graphene.

Key words: *molecular-mechanical model of a graphene, Young's modulus, the map of local stresses, the theory of continuous medium.*