



НАНОМЕХАНИКА

УДК 538.913 – 022.532:539.32

Ю.Е. НАГОРНЫЙ

Белорусский государственный университет, г. Минск

УПРУГИЕ ПАРАМЕТРЫ ГРАФЕНА В ПРИБЛИЖЕНИИ ОБЩЕГО ВАЛЕНТНО-СИЛОВОГО ПОЛЯ

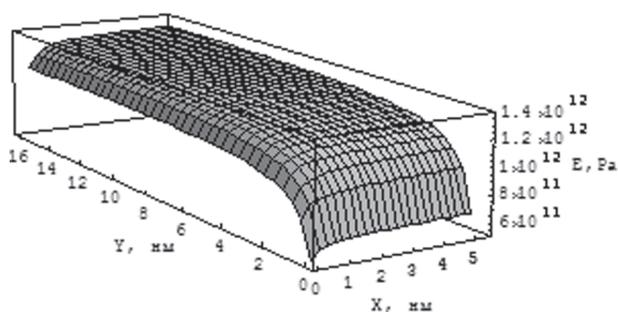
С целью оценки влияния невалентных межатомных взаимодействий на упругие свойства графена в работе осуществлен переход от четырехатомного симметричного структурного элемента решетки к десятиатомному. Это приводит к необходимости учета в расчетной схеме дополнительных элементов. Виртуальным испытаниям подвергалась конечноэлементная модель прямоугольной пластинки размером 8×9 шестиугольных ячеек. За основу бралась модель графена в приближении валентно-силового поля, содержащая валентные отрезки и углы. В нее поочередно включались дополнительные связи. Максимальное изменение модуля Юнга при включении одной дополнительной связи может составлять от 7 до 25 %. Суммарный прирост модуля ~ 73 %. Коэффициент Пуассона изменяется на 1–5 %, причем одна из связей его уменьшает. Совокупно все новые связи увеличивают коэффициент Пуассона на ~ 9 %. Угловые элементы дают сравнимый по величине вклад в упругие модули.

Ключевые слова: графен, валентно-силовое поле, модуль Юнга, коэффициент Пуассона

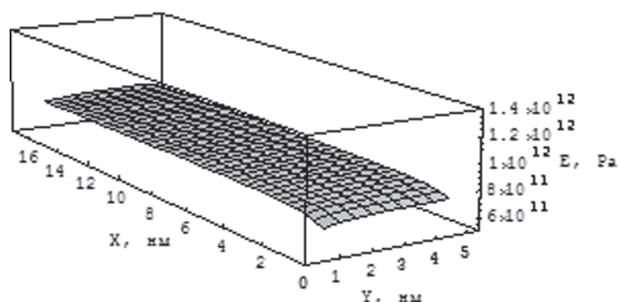
Введение. Расширение сферы применения наноразмерных структур в науке, технике, промышленности вызвало появление новой отрасли знаний — наноматериаловедения. Использование наночастиц в качестве элементов конструкций и устройств, армирующих добавок в композиционных материалах естественно подразумевает знание их механических свойств. Наиболее простой регулярной структурой, на примере которой могут быть отслежены многие закономерности механического поведения наноразмерных систем связанных атомов, является графен. На сегодняшний день, несмотря на значительное число теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию механического поведения графена, приходится констатировать, что пока получена лишь самая общая информация [1]. Фактически, определены лишь упругие параметры, характеризующие растяжение—сжатие. Теоретические исследования ведутся в приближении поля центральных сил (ПЦС) или валентно-силового поля (ВСП), где учитываются силы воздействия на атом лишь ближайших соседей.

На рисунках 1 и 2 представлены графики зависимостей модуля продольной упругости (модуль Юнга) и коэффициента поперечной деформации (коэффициент Пуассона) от размеров прямоугольного образца графена [2]. Растягивающие силы действуют вдоль направления оси OY .

Общим для всех зависимостей является выход их на асимптотику при увеличении размеров об-

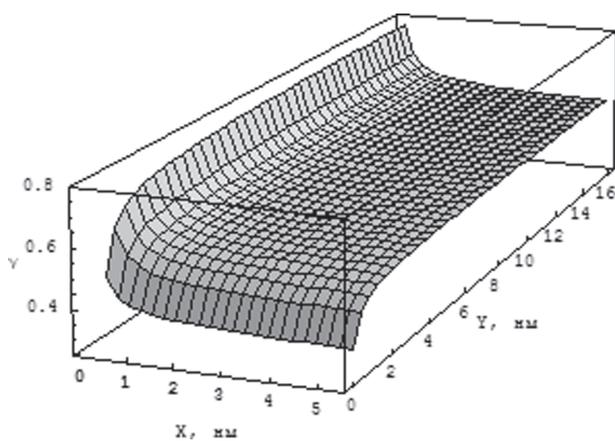


а

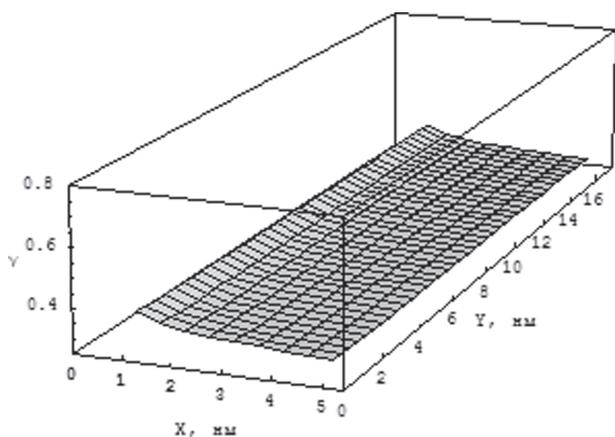


б

Рисунок 1 — Модуль продольной упругости: а — модель поля центральных сил; б — модель валентно-силового поля



a



б

Рисунок 2 — Коэффициент поперечного сжатия: а — модель поля центральных сил; б — модель валентно-силового поля

разца. Размерный эффект затухает, когда длина и ширина достигают ~ 2 нм. Однако применение различных моделей приводит к существенно отличающимся как качественно, так и количественно, результатам. Модуль Юнга в приближении ПЦС возрастает от $\sim 0,5$ до $\sim 1,2$ ТПа. Приближение ВСП дает интервал $0,7 < E < 0,78$ ТПа. Из графиков видно также, что в модели ПЦС коэффициент Пуассона узких пластинок графена достигает значения $\sim 0,7$. В случае ВСП он изменяется в пределах $0,3 < \nu < 0,4$. Таким образом, здесь наглядно демонстрируется существенное влияние геометрии строения модельной структуры, поскольку энергетически оба приближения эквивалентны.

Как указывалось выше, приведенные результаты получены при учете валентных сил и сил, которые действуют между атомами расположенными через один. Однако анализ простейших одномерных задач показывает, что учет воздействия на атом только ближайших соседей недостаточен, так как погрешность в этом случае может достигать десятков процентов [3]. Такие же оценки приводятся в теории колебательных спектров молекул, где были разработаны модели ПЦС и ВСП [4].

Таким образом, актуальной является задача повышения точности определения упругих параметров графена путем перехода к использованию

все более точных моделей, учитывающих силы, с которыми на атом действуют его более удаленные соседи. В связи с этим естественно перейти от структурного элемента, включающего четыре атома, к элементу с десятью атомами (рисунок 3).

Десятиатомный структурный элемент. Межатомные взаимодействия весьма разнообразны — от валентных, удерживающих атомы в молекулах и Ван-дер-Ваальсовых, характерных для силовых связей между молекулами, до сил молекулярного трения, имеющих место при соприкосновении микро- и макрообъектов. Все они условно имеют две составляющих. Первая это классическое кулоновское взаимодействие между зарядами, вторая — квантовая, которая имеет обменный характер и непосредственно зависит от волновой функции системы.

В устойчивых многоатомных структурах наиболее сильно взаимодействуют между собой пары атомов, которые непосредственно химически связаны. Обычно это ближайшие атомы. Различают предельные случаи ковалентной и ионной связи, а также промежуточные между ними. Энергия ковалентной связи находится в пределах $100\text{--}1000$ кДж/моль, а энергия ионной связи может достигать значений вплоть до $20\,000$ кДж/моль. Ковалентная связь возникает за счет обобществления электронной пары посредством обменного механизма. Ионная связь формируется когда один из атомов отдает электрон другому и происходит перераспределение электронной плотности со значительным смещением центров положительного и отрицательного зарядов.

Более удаленные атомы взаимодействуют благодаря наличию в них изначальных или наведенных мультипольных моментов. К первому случаю относится водородная связь. В химических соединениях с участием водорода, обладающего малыми размерами, и элементов с высокой электроотрицательностью формируется сильнополярная ковалентная связь. Образовавшийся диполь, в котором водород является положительным полюсом, притягивается к другой дипольной молекуле, что и приводит к образованию водородной связи. Ее энергия составляет $10\text{--}50$ кДж/моль.

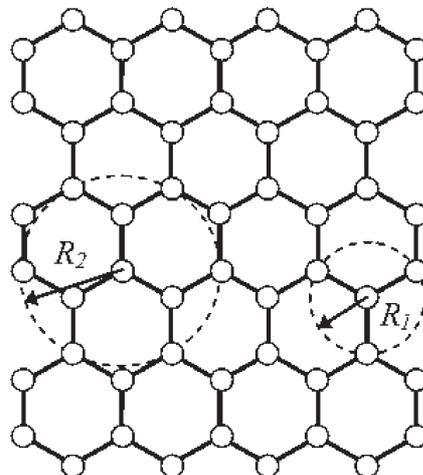


Рисунок 3 — Структура графена

Ван-дер-Ваальсова связь типична для молекулярных кристаллов [5]. Она складывается из так называемого дисперсионного взаимодействия и отталкивания атомов. Первое, представляет собой притяжение валентных электронов ядром соседнего атома, второе — можно разбить на отталкивание электронных оболочек соседей и отталкивание их ядер. Энергия Ван-дер-Ваальсова взаимодействия принимает значения в пределах от 0,1 до 1 кДж/моль.

Металлическая связь возникает в ионных кристаллах, типичными представителями которых являются металлы. Их атомы легко отдают валентные электроны, сами обращаясь в положительно заряженные ионы. Движение свободных электронов среди ионов приводит к образованию металлической связи. Ее энергия в 3–4 раза меньше энергии ковалентной связи.

Упомянутые выше разновидности атом-атомных взаимодействий далеко не исчерпывают всех возможных. Так, например, в кластерах инертных газов действуют силы, имеющие коллективный характер. Это проявляется в существовании магических чисел атомов в системе [6].

Из общих соображений понятно, что в системе атомов в той или иной мере реализуются все описанные выше механизмы взаимодействия. Обычно часть из них доминирует, другие являются более слабыми. Необходимо заметить также, что выделение отдельных механизмов силового воздействия атомов друг на друга является довольно грубым приближением. Функция реальной потенциальной энергии ядер в атомной системе не является аддитивной. Однако при решении практических задач, как правило, используются так называемые парные потенциалы, упрощающие расчеты. Обычно они содержат различные степени обратного расстояния между атомами. Например, для Ван-дер-Ваальсовой связи характерна зависимость $\sim 1/r^6$.

Все сказанное выше справедливо и для графена. Те или иные механизмы межатомного взаимодействия реализуются в парах, тройках и других группах атомов. В положении равновесия функция потенциальной энергии при достаточно малых смещениях q_i может быть разложена в ряд Тейлора:

$$U_{(q_k)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j. \quad (1)$$

Каждому слагаемому или совокупности слагаемых, как показано в теории молекулярных спектров, могут быть поставлены в соответствие механические модели [7]. Простейшими являются упругий отрезок, который применяется для описания валентной связи, и упругий угол определяющий взаимодействие направленных валентностей. С точки зрения классической механики в системе материальных точек, моделирующей ядра многоатомной структуры, валентные связи ничем не выделены, а значит, и другие связи можно в рамках приближения (1) моделировать простейшими моделями. Конечно, такие связи

гораздо слабее, поскольку интенсивность взаимодействия между атомами главным образом определяется расстоянием. Однако в совокупности оказываемое этими силами влияние на интегральные механические свойства может быть существенно [3].

Рассмотрим парные взаимодействия. Первоначальную оценку возвращающей силы, а значит и жесткости связи можно сделать, беря отношение глубины потенциальной ямы к ее полуширине. Отрезков, соединяющих атомы в рассматриваемом элементе, насчитывается 45, причем можно выделить 6 типов, которые отличаются длинами (рисунок 4). Если принять расстояние между соседними атомами (валентная связь) за единицу, то отношения длин отрезков разных типов следующие — $1: \sqrt{3}: 2: \sqrt{7}: 3: 2\sqrt{3}$. Таким образом, отличие размеров невалентных связей относительно невелико. В свою очередь из выше изложенного следует, что энергии этих связей могут отличаться примерно на порядок и должны быть меньше энергии валентной связи на 1–2 порядка. Это позволяет предположить, что их жесткости сравнимы по величине. Поэтому далее при вычислениях они варьируются в пределах от 0 до 10 Дж/м², что составляет примерно 1,5 % от значения 652,13 Дж/м² для силовой постоянной валентного отрезка (С-С связь) [8]. В данной работе также используется значение $8,76 \cdot 10^{-19}$ Дж/рад² для жесткости валентного угла [8].

С другой стороны, из теоремы Гельмана–Фейнмана, записанной в форме (2), следует, что полная сила, действующая на ядро, представима в виде сил электростатического отталкивания между ядрами и сил притяжения со стороны электронного облака, содержащего распределенный отрицательный заряд:

$$\vec{F}_a = - \sum_{b(a \neq b)} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^3} \vec{R}_{ab} + Z_a \int \frac{\rho(\vec{r}_a)}{r_a^3} \vec{r}_a dV, \quad (2)$$

где \vec{F}_a — вектор силы, действующий на ядро с номером a ; Z_a — заряд ядра с номером a ; $\rho(\vec{r}_a)$ — электронная плотность в окрестности точки с радиус-вектором \vec{r}_a , проведенная от ядра a в данную точку; R_{ab} — расстояние между ядрами a и b ; r_a — расстояние от ядра a до элемента объема, содержащего электронный заряд $\rho(\vec{r}_a) dV$.

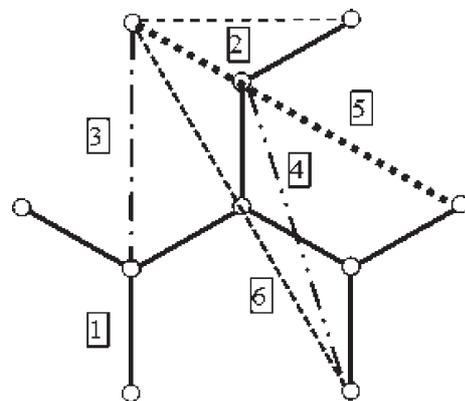


Рисунок 4 — Десятиатомный структурный элемент (1–6 — номер типа отрезка)

Как показано в [8], в шестизвенном углеродном цикле вклад в удерживающую силу электронной плотности, сконцентрированной на С-С связях, составляет ~ 80–90 %. Оставшиеся ~ 10–20 % обусловлены областями электронного облака, локализованными вблизи более удаленных атомов. Следовательно, на одну невалентную связь приходится ~ 3–6 % общей силы. Таким образом выбранные значения верхнего предела для жесткостей невалентных связей (10 Дж/м²) соответствуют этому распределению.

Предположение о пределах изменения жесткостей дополнительных связей подтверждается также анализом табличных данных по силовым постоянным молекул, сравнимых по размерам и числу атомов с рассматриваемым десятиатомным фрагментом графена, в частности молекулы бензола [9], где отношение невалентных силовых постоянных к валентным составляет ~ 10 %.

Виртуальные испытания. Испытаниям подвергалась прямоугольная пластинка размером 8 × 9 шестиугольных ячеек. За основу взята силовая модель графена в приближении ВСП для четырехатомного фрагмента. В нее поочередно включались дополнительные упругие отрезки (см. рисунок 4) (это возможно в силу аддитивности гармонического потенциала) и производился расчет согласно схеме нагружения показанной на рисунке 5. Необходимо отметить, что по отдельности модели из валентных отрезков и валентных углов обладают нулевой жесткостью и только совместная их работа делает решетку упругой.

Модуль Юнга и коэффициент Пуассона вычислялись по формулам:

$$E = \frac{F}{S} / \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{F}{X h} / \frac{\Delta Y}{Y},$$

$$\nu = \frac{\Delta X}{X} / \frac{\Delta l}{l},$$

где $X = 1,954$ нм — поперечный размер; $h = 0,34$ нм — межслоевое расстояние в решетке графита; ΔY — смещение узла верхней границы, $Y = 1,974$ нм продольный размер; ΔX — изменение поперечного размера. Величины параметров X и Y выбраны из тех соображений, что при этих значениях упругие модули выходят на асимптотику (см. рисунок 2).

Математическая модель реализована в пакете «Mathematica 8.0».

Результаты расчетов. Графики рассчитанных относительных добавок к упругим характеристикам в зависимости от величин жесткостей отрезков k_i , $i = 2, \dots, 6$ представлены на рисунках 6 и 7. Там же приведены графики отображающие суммарное воздействие всех новых связей, величины которых меняются одновременно.

Из графика на рисунке 6 видно, что максимальное изменение модуля Юнга при включении дополнительной связи может составлять от ~ 7 %, для упругого отрезка с жесткостью k_2 , до ~ 25 % в случае включения отрезка с жесткостью k_6 . Связи второго

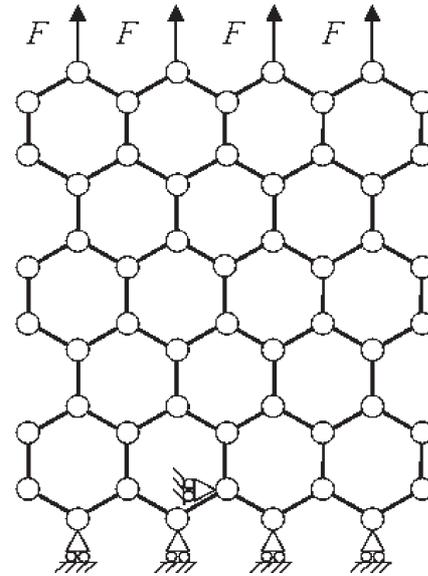


Рисунок 5 — Схема нагружения

и третьего типа оказывают почти одинаковое воздействие на величину модуля Юнга. Также наблюдается то, что с ростом длины элемента возрастает и его влияние на упругий модуль, при том же значении жесткости. Когда одновременно включаются все новые элементы, их совокупное воздействие приводит к приросту модуля на ~ 73 %. Отметим и близкую к линейной зависимость всех поправок.

Важно отметить следующее: даже если жесткости невалентных связей на два порядка меньше чем валентных (~ 6,5 Дж/м²), тем не менее их вклад в модуль Юнга по отдельности всего примерно на порядок меньше вклада валентных.

Коэффициент Пуассона при учете дополнительных линейных связей изменяется незначительно.

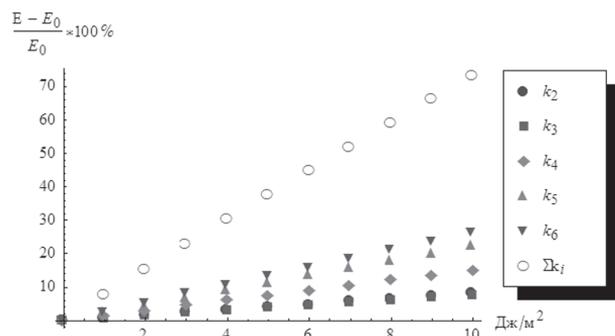


Рисунок 6 — Графики относительного изменения модуля Юнга

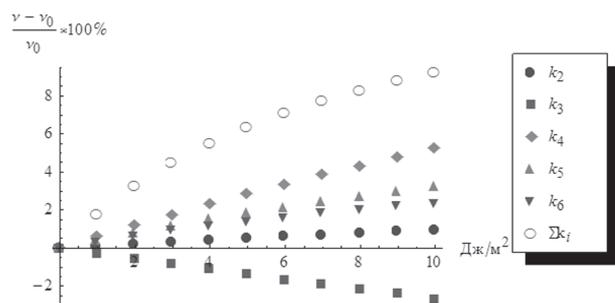


Рисунок 7 — Зависимость изменения коэффициента Пуассона от жесткости k_i , $i = 2, \dots, 6$

Самое малое приращение, всего на 1 %, наблюдается, как и для модуля Юнга, при включении самого короткого элемента с жесткостью k_2 . Максимальное же изменение, порядка 5 %, на этот раз дает уже элемент четвертого типа. В тоже время, отрезок с k_6 , который давал максимальное увеличение модуля Юнга, занимает только третье место по вкладу в рост коэффициента Пуассона. Кроме того, наблюдается ситуация, когда введение элемента не только не увеличивает коэффициент поперечного сжатия, а наоборот приводит к его уменьшению. Это имеет место при включении в схему расчета элемента третьего типа. Одновременное же воздействие всех упругих отрезков приводит росту коэффициента Пуассона только на 9 %. Это заметно меньше, чем изменение модуля Юнга (см. рисунок 7).

Что касается упругих углов, то поскольку их в десятиатомном фрагменте 360, то есть почти на порядок больше чем отрезков, которых 45, а их жесткости в несколько раз меньше, чем жесткости отрезков [9], то вклад углов в модули оказывается сравнимым по величине с вкладом отрезков.

Ниже приведены характерные графики относительных изменений модуля Юнга и коэффициента Пуассона, для угла между отрезками типа 1 и 2 (рисунок 8).

Необходимо отметить существенное влияние учета угловых элементов на коэффициент Пуассона (см. рисунок 8 б).

Подытоживая все сказанное, приходим к выводу, что экспериментально полученное высокое значение для модуля Юнга нанотрубок, равное 3,5 ТПа [10], теоретически вполне допустимо, поскольку валентные связи и межатомные взаимодействия в пределах десятиатомного фрагмента в сумме дают примерно такое же значение. Этот факт имеет большое значение в плане практического применения графена и нанотрубок как армирующих добавок в композитные материалы, поскольку ожидаемые жесткость и прочность изделий возрастают в 2–3 раза.

Список литературы

1. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физ. наук. — 2007. — Т. 177, № 3. — С. 107–112.
2. Расчет механических свойств графена в модели валентно-силового поля / Ю.Е. Нагорный [и др.] // Теоретич. и

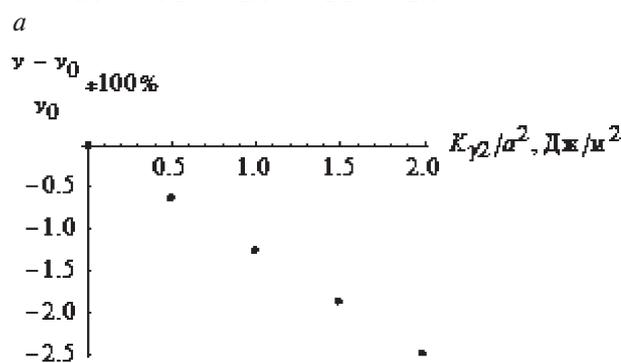
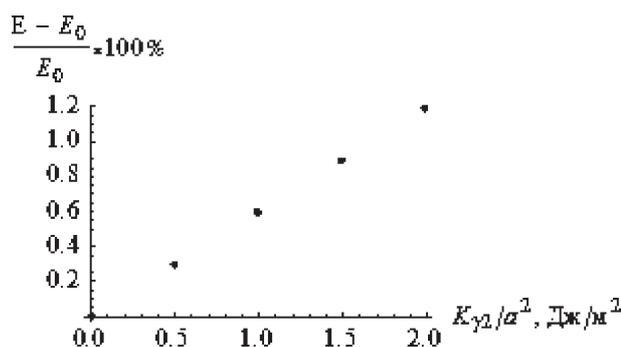


Рисунок 8 — Характерные графики относительных изменений модуля Юнга и коэффициента Пуассона:

а — график относительного изменения модуля Юнга;
б — зависимость изменения коэффициента Пуассона от жесткости

прикладная механика: сб. ст. — Минск: БНТУ 2007. — Вып. 22. — С. 182–186.

3. Zhuravkov, M.A. Finite element modeling of nanoscale structures / M.A. Zhuravkov, Yu.E. Nagornyi, V.I. Repchenkov // Nanotechnologies in Russia — 2011. — Vol. 6, No. 9–10. — Pp. 597–606.
4. Коптев, Г.С. Расчет колебаний молекул / Г.С. Коптев, Ю.А. Пентин. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. — 207 с.
5. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
6. Пул-мл., Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. — М.: Техносфера, 2009. — 336 с.
7. Грибов, Л.А. Колебания молекул / Л.А. Грибов. — М.: Книжный дом «Либриком», 2009. — 544 с.
8. Li, C. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes / C. Li, T.-W. Chou // Int J. Solids Struct. — 2003. — Vol. 40. — Pp. 2487–2499.
9. Грибов, Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию // Л.А. Грибов. — М.: Наука, 1976. — 400 с.
10. Measurement of young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope / K. Enomoto [et al.] // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88, No 15. — Pp. 153115.

Nagornyi Y.E.

Elastic parameters of graphene in general approach of the valence force field

In order to assess the influence of non-bonded atomic interactions on the elastic properties of graphene the transition from fouratomic symmetric structural element of the lattice to tenatomic is made. This leads to the necessity take into account in the design scheme of an additional elements. The finite element model of a rectangular plate, measuring 8×9 hexagonal cells is tested. The model of graphene in the approximation of the valence force field containing the valence segment and angles is used as a basis. Additional bonds alternately in it are involved. Maximum change in Young's modulus at the involving of one additional bond is between 7 and 25 %. Total growth equal ~ 73 % of the module. Poisson's ratio is changed to 1–5 %, and one of the bonds decreases it. All new bonds increase the Poisson ratio of ~ 9 %. Angle elements provide an comparable contribution to elastic modules.

Keywords: *graphene, valence force field, Young's modulus, Poisson's ratio*

Поступила в редакцию 28.11.2012.