

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И  
РАЗРУШЕНИЯ ЛИСТА ГРАФЕНА СО ВНУТРЕННЕЙ ТРЕЩИНОЙ, А  
ТАКЖЕ С ДЕФЕКТОМ В ВИДЕ ТЕТРАВАКАНСИИ**

**Магистерская диссертация студента 651 группы кафедры Теории  
Упругости**

**Севастьянова Ярослава Александровича**

**Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Овидько Илья Анатольевич**

**Второй руководитель: кандидат физико-математических наук,  
доцент Семёнов Борис Николаевич**

**Рецензент: кандидат физико-математических наук, доцент Лобода  
Ольга Сергеевна**

**Санкт-Петербург, 2017**

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE RUSSIAN  
FEDERATION**

**SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY**

**NUMERICAL SIMULATION OF DEFORMATION AND DESTRUCTION OF  
A GRAPHENE SHEET WITH THE INTERNAL CRACK AND WITH THE  
DEFECT IN THE FORM OF TETRAVACANCIES**

**Master's Thesis**

**Sevastyanov Yaroslav Aleksandrovich**

**Scientific supervisor: Dr of Physico-Mathematical Sciences,  
Professor Ovid'ko Ilya Anatolyevich**

**Second scientific supervisor: Candidate of Physico-Mathematical  
Sciences, Docent Semenov Boris Nikolaevich**

**Reviewer: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Docent  
Loboda Ol'ga Sergeevna**

**Saint-Petersburg, 2017**

# Оглавление

<b>1</b>	<b>Графен, его свойства и способы моделирования</b>	<b>3</b>
1.1	История изучения графена и его свойств . . . . .	3
1.2	Методика расчета . . . . .	6
1.2.1	Полуэмперические методы . . . . .	6
1.2.2	Метод функционала плотности . . . . .	10
1.2.3	Метод молекулярной динамики . . . . .	11
1.3	Выбор потенциала в методе молекулярной динамики . . . . .	12
1.4	Определение модуля Юнга . . . . .	15
1.5	Предшествующие работы . . . . .	16
1.5.1	Исследование механических характеристик графена на основе многочастичных потенциалов взаимодействия . . . . .	17
1.5.2	Аномальные прочностные характеристики листов графена с дефектом в виде границ зерен . . . . .	18
1.5.3	Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы . . . . .	19
1.5.4	Критерий Гриффитса для хрупкого разрушения в листах графена . . . . .	22
1.5.5	Исследование механических свойств графеновых листов с различными дефектами . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Задача о растяжении графена с трещиной</b>	<b>32</b>

2.1	Исследование. Модель и результаты. . . . .	32
2.2	Выводы . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Задача о растяжении графена с дефектом вида 575757-666-5757</b>	
	<b>тетравакансии.</b>	<b>42</b>
3.1	Исследование. Модель и результаты . . . . .	42
3.2	Выводы . . . . .	46
	<b>Литература</b>	<b>47</b>

# Глава 1

## Графен, его свойства и способы моделирования

### 1.1 История изучения графена и его свойств

Графен – это название, данное плоскому монослою атомов углерода, плотно упакованного в двумерную (2D) сотовидную решетку и являющегося основной для графитовых материалов любых других размерностей. Он может быть завернут в 0D фуллерены, закатан в 1D нано-трубки или сложен в 3D графит. Теоретическое изучение свойств графена началось в 1947 году, когда канадский физик Филипп Уоллес рассчитал закон движения электронов в единичном слое графита и обнаружил, что в определенных его участках зависимость энергии электронов от их импульса является линейной. Спустя сорок лет было выявлено, что электроны в графене описываются специфической (2+1)-мерной версией квантовой электродинамики, что продвигало графен в качестве перспективной концептуальной модели. При этом химики получали различные близкие к графену структуры и ранее, в XIX и в начале XX века, но просто не имели методов, необходимых для подробного анализа таких структур. Английский химик Броди в 1859 году испытал дей-

ствие сильных кислот на графите и получил суспензию кристаллов оксида графена. Доказательство малой толщины этих кристаллов были получены только в 1948 году после эксперимента Дж. Руесса и Ф. Фогта, которые использовали просвечивающий электронный микроскоп. Хотя эти кристаллы были не чистым графеном и их толщина составляла несколько нанометров, в последующих работах Хоффмана и Бёма было показано, что при восстановлении оксида графита попадают также фрагменты графита атомарной толщины. [1]

Однако еще в середине 1930-х гг. Ландау и Пайерлс утверждали, что строго 2D кристаллы термодинамически нестабильны и, следовательно, их существование невозможно. В своей теории они указывали на то, что дивергентный вклад в тепловую флуктуацию в низкоразмерных кристаллических решетках должен приводить к смещению атомов на величину порядка межатомного расстояния при любой конечной температуре. Этот аргумент затем был более строго доказан Мермином и впоследствии многократно подтвержден экспериментально. Температура плавления пленок уменьшается с ее толщиной, в результате чего пленки толщиной несколько десятков атомных слоев перестают быть стабильными. Эта теория привела к тому, что несмотря на то, что было известно, что графен является неотъемлемой частью 3D-материалов, предполагалось, что графен не существует в свободном состоянии и часто описывался как исключительно «академический» материал. [1]

Обратное было доказано только в 2004 году, когда графен был обнаружен экспериментально британскими учеными российского происхождения Андреем Геймом и Константином Новоселовым [2] – и, в особенности когда последующие эксперименты подтвердили, что его носители заряда были действительно безмассовыми дираковскими фермионами. В своих работах, с которых началось активное исследование графена, отдельные слои графена были получены следующим образом: многослойная слоистая структура

графита склеивалась с клейкой ленты, зачем отрывалась, после чего на последней оставались микроскопические доли графитовой структуры. После многократного повторения такой процедуры, на клейкой ленте оставались атомарные слои графита – графен. Полученные двумерные структуры находятся в метастабильном состоянии, но их малый продольный параметр ( $\ll 1$  мм) и высокая прочность межатомных связей не допускают теплового разрушения. Вследствие этого, из-за длинноволновых искривляющих флуктуаций, мембрана в пространстве должна скручиваться. Однако данные флуктуации могут быть подавлены ангармоническим взаимодействием между искривляющими и вытягивающими модами. Таким образом, графен как двумерная структура должен гофрироваться и переставать быть двумерными в математическом смысле слова. Подобное трехмерное искривление ведет к увеличению энергии деформации решетки, но предотвращает тепловые колебания. [1] [3]

Экспериментально показано, что графен обладает уникальными электронными и механическими свойствами, а именно: обладает большой механической жесткостью (модуль Юнга  $E$  – порядка 1 ТПа) [4], хорошей теплопроводностью (коэффициент теплопроводности – порядка 1300 – 1700 Вт/(м·К) [5] и высокой подвижностью носителей заряда. Также в своем бездефектном виде графен демонстрирует рекордную прочность на растяжение ( $\approx 130$  ГПа) и превосходные упругие свойства (максимальная степень упругой деформации  $\varepsilon_{el} \approx 25\%$ . [4] В то же время, реальные листы графена содержат различные топологические дефекты (вакансии, дивакансии, дефекты Стоуна-Уолеса и др.), поэтому влияние дефектов на свойства графена вызывает особый интерес.

## 1.2 Методика расчета

Существует множество различных методов, позволяющих численно рассчитывать энергию многоатомных структур. Они разделяются на четыре класса: методы *ab initio*, методы функционала плотности, полуэмпирические и эмпирические методы. Методы *ab initio* – это методы квантовой химии, не включающие параметры, полученные опытным путем. Эти методы позволяют исследовать систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Даже в настоящее время эти методы редко применяются для расчета молекул и молекулярных фрагментов, содержащих более 10 атомов. Главная причина этого в чрезмерной трудоемкости расчетов (время расчета растет как  $n^4$ ). Полуэмпирические методы, также относящиеся к методам квантовой химии, учитывают параметры, взятые из эксперимента. Метод функционала плотности заменяет многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Эмпирические методы расчета основаны на уравнениях классической механики исключают большое количество экспериментальных параметров. К таким методам, например, относится метод молекулярной динамики. [6]

### 1.2.1 Полуэмпирические методы

Как полуэмпирические методы, так и методы *ab initio* заключаются в решении уравнения Шредингера для атомов и молекул. Однако в попытке устранить существенные недостатки неэмпирических методов, вводятся следующие приближения и упрощения:

- вводятся различного рода приближения, которые позволяют сократить общее количество двухэлектронных интегралов ( $\mu\nu||\rho\sigma$ )
- некоторые двухэлектронные интегралы, а также одноэлектронные интегралы и интегралы перекрывания не рассчитывают, а оценивают, опи-



раясь на экспериментальные данные

В результате скорость расчета увеличивается на несколько порядков, становится возможным расчет крупных органических молекул, содержащих 100-200 атомов. Среди недостатков полуэмперических методов следует отметить меньшую точность расчета (по сравнению с методами *ab initio*), ограниченность использованных в методе схем параметризаций. Кроме того в рамках этих методов затруднительно предсказать и объяснить существование различных аномалий в свойствах, а также появление новых свойств. [6] [7]

Наиболее точными полуэмперическими методами являются методы CNDO, INDO, MNDO.

Методом **CNDO** (Complete Neglect of Differential Overlap) называют метод, в котором схема параметризации и совокупность приближений выбраны таким образом, что с помощью него возможно рассчитывать практически любые органические соединения, состоящие из атомов C, H, N, O. В настоящее время на практике данный метод практически не применяется, однако он является одним из первых удачных полуэмперических методов и все последующие методы сохраняют его основу.

Основные предположения метода CNDO заключаются в следующем:

- в методе используется приближение МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей)
- при построении молекулярных орбиталей используются исключительно атомные орбитали валентных оболочек, а при заполнении молекулярных орбиталей рассматриваются только валентные электроны.
- при расчетах интегралов используют базис орбиталей слейтеровского типа

- используется приближение нулевого дифференциального перекрытия (НДП) – предполагается, любые две атомные орбитали не имеют общих точек. В результате этого приближения все трех- и четырехцентровые двухэлектронные интегралы (на расчет которых и тратится основная доля машинного времени)  $(\mu\nu|\rho\sigma)$ ,  $(\mu\mu|\rho\sigma)$ ,  $(\mu\nu|\rho\rho)$  приравниваются к нулю. Это является ключевым предположением, которое позволяет нам существенно повысить скорость расчета, по сравнению с неэмперическими методами.
- считается, что кулоновские интегралы  $(\mu\mu|\nu\nu)$  зависят исключительно от природы атомов, на которых они локализованы

Единственное преимущество, которым обладает метод CNDO по сравнению с более поздними усовершенствованными полуэмперическими методами – это более высокая скорость расчета. Поэтому сейчас его применяют исключительно для систем, при расчете которых машинное время является лимитирующим фактором. [6] [7]

Метод **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap) появился как попытка преодолеть наиболее существенный недостаток метода CNDO – пренебрежение различием в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами. В методе INDO учитываются все одноцентровые двухэлектронные интегралы  $(\mu\nu|\mu\nu)$ .

Полуэмперические методы превратились в полноценный инструмент исследования различных свойств разнообразных классов органических соединений только с появлением группы методов **MINDO**, в которых существенно видоизменяется схема параметризации:

- кулоновские интегралы не вычисляют, а оценивают по формуле Оно-

Клопмана [7]

$$\gamma_{MN} = \frac{1}{\sqrt{R_{MN}^2 + 0.25 \left( \frac{1}{\gamma_{MM}} + \frac{1}{\gamma_{NN}} \right)^2}},$$

где  $R_{MN}^2$  – межатомное расстояние,  $\gamma_{MM}$  и  $\gamma_{NN}$  – параметры.

- одноэлектронные резонансные интегралы рассчитывают по формуле

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)\beta_{MN} \quad (1.1)$$

, где  $S$  – матрица перекрытия,  $I$  – потенциал ионизации атома,  $\beta_{MN}$  – параметр.

- Энергия отталкивания атомов оценивается по формуле

$$E_{rep} = \sum_{I < J} Z'_I Z'_J \left[ \gamma_{ij} + \left( \frac{1}{R_{ij}} \right) e^{-\alpha_{ij} R_{ij}} \right],$$

где  $\gamma_{ij}$  – кулоновский интеграл, соответствующий отталкиванию двух электронов,  $Z'$  – заряд электрона

Это позволило впервые получить точность сравнимую с точностью эксперимента.

Ключевая идея метода **MNDO** – приближение НДП заменяется приближением нулевого двухатомного дифференциального перекрытия (НДДП), что повышает точность полуэмперического расчета. Ключевые особенности метода MNDO [7]:

- для любой пары атомных орбиталей одного и того же атома учитывается перекрытие, поэтому рассчитываются все одноцентровые интегралы  $(\mu\nu|\rho\sigma)$ , а не исключительно кулоновские  $(\mu\mu|\nu\nu)$  и обменные  $(\mu\nu)$
- кулоновские интегралы  $(\mu\mu|\nu\nu)$  рассчитываются в зависимости от типа орбиталей  $\varphi_\mu$  и  $\varphi_\nu$

- исключена параметризация по связевому типу, параметр  $\beta_{MN}$  в формуле (1.1) заменен на функцию, зависящую исключительно от межатомного расстояния

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_{\mu} + I_{\nu})f(R_{MN})$$

## 1.2.2 Метод функционала плотности

Традиционные методы определения электронной структуры описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Однако подобный подход совершенно непригоден для компьютерного вычисления - для записи волновой функции нам потребовалось бы  $10^{1500}$  бит. Вследствие этого была предложена теория того, что важнейшие свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью скалярной функции трех переменных – функционала электронной плотности  $n(r)$ . Впервые существование подобного функционала было доказано в работе Кона и Хоэнберга [8]. Практический способ построения функционала плотности приведен в работе Кона и Шэма [9].

Предтечей метода Кона-Шэма можно считать метод Томаса-Ферми. Они предположили, что кинетическая энергия взаимодействующих электронов, движущихся во внешнем поле, описывается локальным приближением в формализме теории свободных электронов. Энергию атома можно представить как сумму кинетической и потенциальной энергии взаимодействующих с ядром и друг с другом электронов. Эти энергии и представляются в виде функционала плотности. Метод Томаса-Ферми основывается на квазиклассическом приближении и не может претендовать на точное описание реальных систем. Теория была усовершенствована, стали учитываться квантовые поправки, обменные эффекты, конечные температуры.

Установить точное соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией удалось лишь в теоремах Кона и

Хоэнеберга:

1) Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале  $v_{ext}(r)$ , потенциал  $v_{ext}(r)$  определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния  $n(r)$ .

2) Существует универсальный функционал  $E[n]$  электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала  $v_{ext}(r)$ . Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала  $v_{ext}(r)$  экстремум  $E[n]$  достигается для электронной плотности основного состояния  $n(r)$ .

Практическое значение метод приобрел после того, как Кон и Шэм нашли способ вычисления функционала плотности. Идея состояла в том, чтобы заменить истинный функционал на функционал вспомогательной системы свободных частиц. [6] [10]

### 1.2.3 Метод молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики (МД) (метод атом-атомных потенциальных функций) является наиболее мощным вычислительным методом, применяемым для моделирования физических систем, позволяет находить их геометрические характеристики и энергии. Для описания движения атомов и частиц применяется классическая механика Ньютона, поэтому этот метод показывает наибольшую эффективность для тех систем, где квантовые эффекты менее существенны, чем электростатические взаимодействия. МД обладает высоким пространственно-временным разрешением и позволяет получить информацию о процессах, происходящих в атомно-молекулярных масштабах и на временах порядка нескольких наносекунд.

В основе метода лежит следующая математическая модель: атомы представляются в виде шаров, связанных между собой пружинами или стержнями. Энергии длин связей и валентных углов описываются законом Гука. В

связи с этим можно определять деформационные, прочностные свойства и сопротивления разрушению наноструктурных и наномасштабных объектов.

Эффективность МД напрямую зависит от уровня развития компьютерных технологий и графических методов анализа. Современное оборудование позволяет моделировать динамику систем, состоящих из миллионов частиц с большим набором параметров и условий, имитирующих физический эксперимент. Основные вычислительные затраты приходится на расчет электростатического взаимодействия. [6] [11]

Метод молекулярной динамики заключается в численном интегрировании уравнений движения

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial x_j}, \dot{x}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j},$$

где  $H$  – полный гамильтониан системы;  $p_j$  – импульс;  $x_j$  – координата.

Исследование физической системы достигается прежде всего за счет введения адекватных потенциалов, описывающих взаимодействия связей, а также внутри- и межмолекулярных степеней свободы. Потенциальная энергия выглядит при этом следующим образом [12]:

$$U = U_{BMC} + U_{\text{угл}} + U_{\text{торс}} + U_{\text{электростат}} + U_{\text{эксп}},$$

где  $U_{BMC}$  – потенциал внутримолекулярной связи;  $U_{\text{угл}}$  – потенциал угловой связи;  $U_{\text{торс}}$  – торсионный потенциал;  $U_{\text{электростат}}$  – электростатический потенциал;  $U_{\text{эксп}}$  – эмпирическая часть полного потенциала.

### **1.3 Выбор потенциала в методе молекулярной динамики**

Гамильтониан  $H$ , входящий в уравнения движения, представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии взаимодействия атомов. В рабо-

те [11] были опробованы и исследованы следующие потенциалы: MEAM, Tersoff и AIREBO.

**MEAM** является наиболее универсальным потенциалом. Представляет собой модификацию метода «погруженного атома», объединяющий его преимущества с преимуществами многочастичных потенциалов. Функция «погружения» задается в явном виде следующим образом:

$$f(\rho_i) = AE_c \frac{\rho_i}{\rho_i^0} \ln \left( \frac{\rho_i}{\rho_i^0} \right),$$

где  $A$  – подгоночный параметр,  $E_c$  – энергия когезии,  $\rho_i^0$  – электронная плотность структуры с минимальной потенциальной энергией. Имеется параметризация для значительной части таблицы Менделеева. Однако тестовые расчеты показали, что потенциал MEAM плохо описывает графен. [11] [14]

Потенциал **Tersoff** был разработан для описания близкодействующих ковалентных связей атомов кремния и углерода. В его основу была положена гипотеза порядка связей, согласно которой сила связей между двумя атомами не постоянно, а зависит от локального окружения. Однако тестовые расчеты показали, что он неправдоподобно описывает поведение графена при растяжении. Численный расчет, выполненный с помощью Tersoff-потенциала приводит к поперечному расширению графена при его растяжении в продольном направлении. [11] [14]

Потенциал **AIREBO** создан для моделирования сложных процессов с углеводородами. В рамках данного потенциала имеется также возможность моделировать взаимодействие углерода с водородом. Потенциал состоит из трех частей:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^t \right], \quad (1.2)$$

где  $E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R + b_{ij}V_{ij}^A$  – потенциал REBO, который является потенциалом типа Tersoff, описывает близкодействующие ковалентные связи в атомах углерода, где  $V_{ij}^R$  – отталкивающий член;  $V_{ij}^A$  – притягивающий член;  $b_{ij}$

–коэффициент пропорциональности, зависящий от углов. Отталкивающий член в (1) выглядит следующим образом:  $V_{ij}^R = w_{ij}(e_{ij}) \left[ 1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right] A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}}$ , где  $Q_{ij}$ ,  $A_{ij}$  и  $\alpha_{ij}$  зависят от типов взаимодействующих атомов  $i$  и  $j$ . Обрезающая функция  $w_{ij} = w_{ij}(r)$  обеспечивает плавное выключение части REDO при достижении максимального радиуса действия и имеет вид:

$$w_{ij} = \begin{cases} 1 & r_{ij} < r_c, \\ 0.5(1 + \cos(\pi(r_{ij} - r_c)/\Delta)), & r_c < r_{ij} < r_c + \Delta, \\ 0 & r_{ij} > r_c + \Delta, \end{cases} \quad (1.3)$$

где  $r_c$  – радиус обрезания;  $\Delta$  – ширина «размазывания» обрезающей функции  $w_{ij} = w_{ij}(r)$ . Притягивающий член в (1.2) имеет вид:

$$V_{ij}^A = -w_{ij}(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_{ij}^n e^{-\beta_{ij}^n r_{ij}},$$

где  $B_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  также зависят от типов атомов. Потенциал  $E^{LJ}$  – потенциал типа Леннарда-Джонса, который описывает дальнедействующее взаимодействие и представляется в виде:

$$V_{ij}^A = \check{s}_{ij}(r_{ij}) C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + (1 - \hat{s}(r_{ij})) C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}),$$

$$V_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij}(r_{ij}) \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

где  $\check{s}_{ij}, \hat{s}$  и  $C_{ij}$  – функции обрезания;  $V_{ij}^{LJ}$  – классический потенциал Леннарда-Джонса. В формуле (1)  $E^t$  описывает крутильный потенциал вокруг связей:

$$E_{ijkl} = w_{ij}(r_{ij}) w_{ik}(r_{ik}) w_{jl}(r_{jl}) V^t(\omega_{ijkl}),$$

$$V^t = \frac{256}{405} e_{ijkl} \cos^{10}(\omega_{ijkl}/2) - \frac{1}{10} e_{ijkl}$$

Численные значения для коэффициентов AIREBO приведены в [15], радиус обрезания для части REBO составлял 0.2 нм, для части LJ – 1.02 нм. [11] [15]



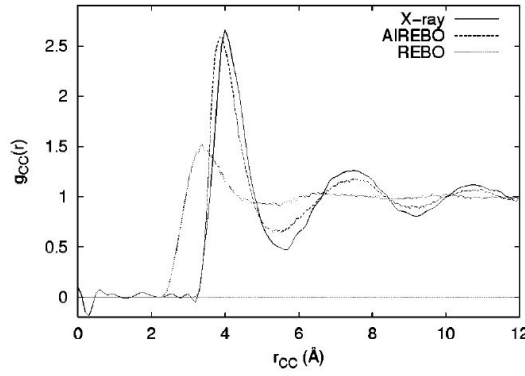


Рис. 1.1. Корреляционная функция  $g_{cc}(r)$  пары С-С для жидкого метана при  $T = 92K$ . На графике представлены кривые результатов полученных с помощью рентгеновской дифракции, а также с помощью моделирования потенциалами AIREBO и REBO. Видно преимущество при использовании потенциала AIREBO. [15]

## 1.4 Определение модуля Юнга

Величина модуля Юнга  $E$  для графена была получена путём исследования тепловых флуктуаций в молекулярно-динамическом расчёте с межатомным потенциалом REBO в работе [16]. Средний квадрат смещения (СКС) атомов в графене связан с акустической фононной модой, имеющий параболическую дисперсию  $\omega = \beta k^2$ .

Предположим, что лист графена квадратной формы со стороной  $L$  образует плоскость  $xy$ . Тогда уравнение для колебаний в  $z$ -направлении приобретает вид:

$$\rho \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \frac{Q}{h} \Delta^2 z = 0, \quad (1.4)$$

где  $Q = (1/12)Eh^3/(1 - \mu^2)$ ,  $\Delta$  – двумерный лапласиан,  $\rho$  – плотность графена,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $h$  – толщина листа графена.

Решение уравнения (1.4) при фиксированных граничных условиях в  $x$ -направлении и периодических граничных условиях в  $y$ -направлении имеет вид

$$\omega_n = k_n^2 \sqrt{\frac{Eh^2}{12\rho(1 - \mu^2)}}$$

$$z_n(t, x, y) = u_n \sin(k_1 x) \cos(k_2 y) \cos(\omega_n t),$$

где  $k_1 = \pi n_1/L$ ,  $k_2 = 2\pi n_2/L$ ,  $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{e}_x + k_2 \mathbf{e}_y$ ,  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  – базисные орты.

Используя эти собственные значения для СКС  $n$ -й моды фонона в плоскости  $(x, y)$ , получаем

$$r_n^2(x, y) = 4k_b T \frac{12(1 - \mu^2)}{E h^3 L^2} \frac{1}{k_n^4} [\sin(k_1 x) \cos(k_2 y)]^2$$

В условиях теплового равновесия при температуре  $T$  все моды являются независимыми и дают некогерентный вклад в СКС. Поэтому для СКС можно получить упрощенное выражение:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle r_n^2 \rangle = 0, 31 \frac{(1 - \mu^2) L^2 k_b T}{h^3 E}$$

Отсюда полагая для графена  $\mu = 0.17$  [] имеем

$$E = 0, 3 \frac{L^2 k_b T}{h^3 \langle r^2 \rangle}$$

Значение  $E$  возрастает от 0.7 до 1.1 ТПа при увеличении ребра графенового листа от 1 до 4 нм и с небольшими колебаниями сохраняется при дальнейшем увеличении размера листа. [16]

## 1.5 Предшествующие работы

В связи со сложностью получения протяженных образцов графена отсутствием технологии его массового изготовления, а также сложностью осуществления экспериментальных исследований, главную роль в изучении свойств графена играет вычислительный эксперимент и математическое моделирование. Графен активно исследовался начиная с самой даты его открытия, главным образом при помощи метода молекулярной динамики.

## 1.5.1 Исследование механических характеристик графена на основе многочастичных потенциалов взаимодействия

Авторами А.С. Книжником, А.С. Минкиным и Б.В. Потапкиным [17] было проведено сравнение различных потенциалов многочастичного взаимодействия типа Терсоффа, основанные на механизме порядка связи – потенциалы Терсоффа, Бреннера, Маруямы, также молекулярно-механический потенциал PPBE-G, дополнительно вводящий зависимость энергии от диэдральных углов между плоскостями, образуемыми тройками атомов. На основе заданных потенциалов производилось вычисление равновесной длины связи, коэффициента Пуассона, модуля Юнга. Под равновесной длиной связи понимается длина связи, соответствующая значению энергии когезии образца. Вычисление производилось для слоя графена, состоявшего из 4096 атомов при помощи программного кода авторской разработки на основе технологии OpenCL.

Потенциал\Механические характеристики	Равновесная длина связи	Коэффициент Пуассона	Модуль Юнга
Потенциал Терсоффа [14]	1.460595	-0.184	1.119
Потенциал Маруямы [19]	1.419445	0.097	0.535
Потенциал Бреннера II поколения (REBO) [13]	1.397615	0.117	1.084
Потенциал PPBE-G [17]	1.447375	0.284	0.865
Эксперимент	1.420	0.249	1.020

Рис.1.2. Механические характеристики однослойного графена для различных потенциалов

Работа подтверждает (Рис. 1.2), что наиболее адекватного результата можно добиться с использованием потенциала PPBE-G. Среди многочастичных потенциалов наиболее точно упругие свойства графена описывает потенциал REBO.

## 1.5.2 Аномальные прочностные характеристики листов графена с дефектом в виде границ зерен

Rassin Grantab, Vivek Shenoy и Rodney S. Ruoff изучали [18] прочностные характеристики листов графена с дефектом в виде границ зерен. Это линейные дефекты, которые являются геометрически необходимыми, вследствие ненулевой разориентировки кристаллических решеток прилегающих к ним двумерных зерен. МД моделирование проводилось при помощи пакета LAMMPS на листах графена  $80 \times 80 \text{ \AA}$ ; дефект в виде границ зерен был расположен по середине листов и был ориентирован под различными углами к направлению armchair (Рис. 1.3.)

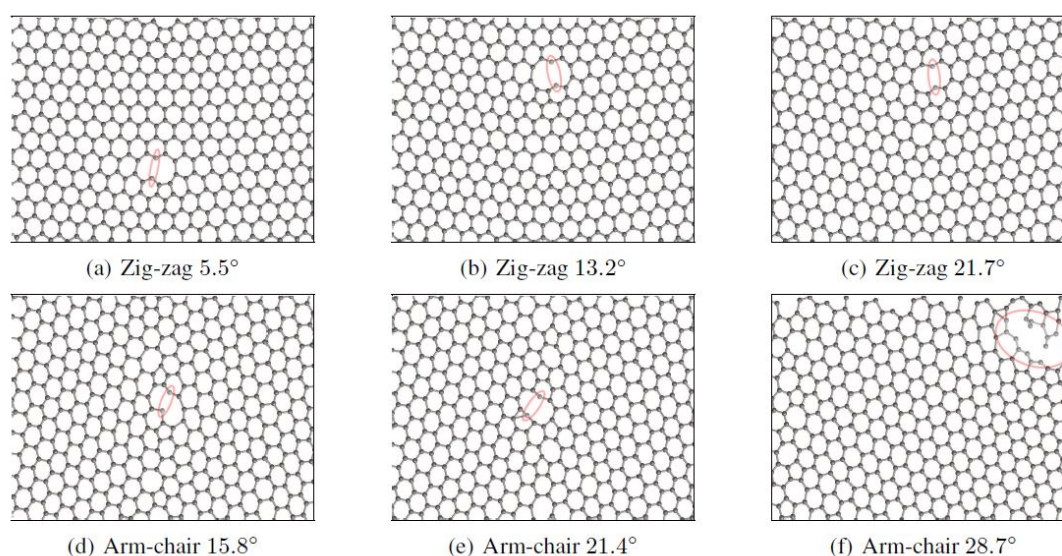


Рис. 1.3. Образцы графена с дефектами вида границ зерен, ориентированных по разным направлениям

Листы графена были продеформированы под действием нагрузки как вдоль направления armchair (Рис. 1.6.), так и вдоль направления zigzag (Рис. 1.6.) при постоянной скорости деформации. На каждом конце листа была выделена полоса шириной  $2.5 \text{ \AA}$ , на которой было ограничено движение вдоль направления деформации. Для описания межатомных взаимодействий был использован выше описанный потенциал AIREBO.

Полученные авторами графики зависимости напряжения от деформации

для разных направлений ориентации дефекта изображены на Рис. 1.4.

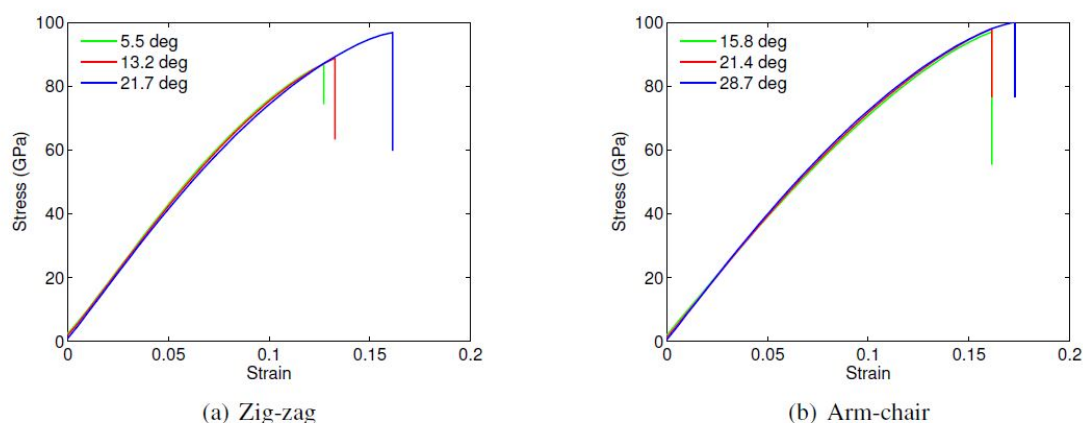


Рис. 1.4. Кривые напряжение-деформация графеновых листов с дефектами в виде границ зерен, ориентированных по разным направлениям. (a) – деформация в направлении zigzag, (b) – деформация в направлении armchair

### 1.5.3 Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы

В.А. Кузькин и А.М. Кривцов [19] поставили себе цель построить потенциал для описания упругих свойств графена в плоскости, который может быть использован при больших относительных поворотах частиц, возникающих в случае деформирования и разрушения графена. Они заметили, что абсолютное большинство известных многочастичных потенциалов неправильно описывают упруги модули графена и предложили альтернативный подход, основанный на использовании моментных взаимодействий.

В качестве модели атома углерода было использовано точечное твердое тело (для краткости – частица). Взаимодействия между частицами осуществляются посредством сил и моментов, зависящих от взаимного расположения и ориентации частиц. В данной работе авторы ограничиваются рассмотрением парных взаимодействий. Основные рассуждения проведены на примере системы из двух частиц, помеченных индексами 1 и 2.  $\underline{F}_i$ ,  $\underline{M}_i$  – сила и момент, действующие на частицу  $i$  со стороны второй частицы,

момент  $\underline{M}_i$  вычислен относительно частицы  $i$ .

В общем случае внутренняя энергия системы  $U$  зависит от положения и ориентации частиц. Ориентация частиц задается с помощью множества единичных векторов  $\{\underline{n}_1^j\}_{j \in \Lambda_1}, \{\underline{n}_2^j\}_{j \in \Lambda_2}$ , следовательно

$$U = U(r_{12}, \{\underline{n}_1^j\}_{j \in \Lambda_1}, \{\underline{n}_2^j\}_{j \in \Lambda_2})$$

. Пользуясь имеющимися положениями, получены формулы, определяющие выражения для сил и моментов:

$$\underline{F} = \frac{\partial U}{\partial r_{12}}, \underline{M}_i = \sum_{j \in \Lambda_i} \frac{\partial U}{\partial \underline{n}_i^j} \cdot \underline{n}_i^j, i = 1, 2.$$

Руководствуясь изложенными в [19] соображениями, энергия взаимодействия частиц 1 и 2 представлена в виде

$$\begin{aligned} U &= \varphi_R(r_{12}) + \varphi_A(r_{12})(U_B + U_T), \\ U_B &= \sum_{j,k=1}^3 \eta(\underline{n}_1^j \cdot \underline{n}_2^k) [\Psi(\underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_1^j) + \Psi(\underline{e}_{21} \cdot \underline{n}_2^k)], \\ U_T &= U_T(\underline{n}_1^4 \cdot \underline{n}_2^4, \underline{e}_{12} \cdot \underline{n}_1^4, \underline{e}_{21} \cdot \underline{n}_2^4). \end{aligned}$$

функции  $\varphi_R, \varphi_A$  описывают притяжение/отталкивание между частицами;  $U_B, U_T$  обеспечивают сопротивление связи сдвигу, изгибу и кручению, векторы  $\underline{n}_i^1, \underline{n}_i^2, \underline{n}_i^3$  расположены в одной плоскости под углами  $\frac{2\pi}{3}$  друг к другу (номер  $i$  связан с частицей).  $\underline{n}_i^4 = \frac{2\underline{n}_i^1 \cdot \underline{n}_i^2}{\sqrt{3}}$ .

Набор функций, удовлетворяющим требованиям, изложенным в [19], имеет следующий вид:

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

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

$$\Psi(s) = s^2 \left( \frac{1}{2} + B_8(s-1) \right), s \in [0; 1];$$

$$\eta(s) = s^2(1 + B_9(s + 1)), s \in [-1; 0];$$

$$U_T(s_1, s_2, s_3) = B_{10}((s_1 + s_2s_3)^2(1 + s_2^2)(1 + s_3^2) - 1),$$

где  $a$  – равновесное расстояние,  $a_{cut}$  – радиус обрезания.

В результате молекулярно-динамического моделирования авторами были получены следующие значения параметров потенциала:

$$B_1 = -0.7899 \text{ нН}\cdot\text{нм}, B_2 = 400.0 \text{ Н/м}, B_3 = -0.6882, B_4 = 0.1774, \\ B_5 = -0.4297 \text{ нН}\cdot\text{нм}, B_6 = 11.07 \text{ нН}, B_7 = 0.1421, B_8 = 4.1260, B_9 = 4.069, \\ B_{10} = 0.2470, a_{cut} = 0.2325 \text{ нм}, J = 0.01 \text{ ма}^2, m = 19.92 \cdot 10^{-21} \text{ г}.$$

Значения механических характеристик графена, полученные в ходе моделирования, а также результаты расчета на основе потенциала AIREBO и экспериментальные данные приведены в таблице (Рис. 1.5.). Видно, что полученные в работе значения механических характеристик хорошо согласуются с экспериментальными данными и результатами расчета на основе потенциала AIREBO.

Параметр	Потенциал (4)	Потенциал AIREBO [9]	Эксперимент [данные]
$E$ , Н/м	346.5	338	350 [13]
$\nu$	0.171	0.21	0.17 [13]
$\sigma_{сг}$ (зигзаг), Н/м	45.8	43	42* [1]
$\sigma_{сг}$ (кресло), Н/м	42.6	34	42* [1]
$\varepsilon_{сг}$ (зигзаг)	0.196	0.20	0.25* [1]
$\varepsilon_{сг}$ (кресло)	0.186	0.13	0.25* [1]
$K_B$ , нН · нм	0.225	0.225**	—
Погрешность	$\leq 1\%$	$\leq 5\%$	$\leq 20\%$

Рис. 1.5. Значения механических характеристик графена, полученные в ходе моделирования, а также результаты расчета на основе потенциала AIREBO и экспериментальные данные

## 1.5.4 Критерий Гриффитса для хрупкого разрушения в листах графена

Применяя классические теории на нанообъекты, ожидается, что существует некоторый «критический размер», после которого теория перестает работать. Исследователи Hanqing Yin, H. Jerry Qi, Feifei Fan, Ting Zhu, Baolin Wang и Yujie Wei поставили себе цель [20] найти подобный предел для критерия Гриффитса – одной из наиболее фундаментальных теорий для характеристики поведения материалов при разрушении. В качестве метода исследования был выбран метод молекулярной динамики, поскольку он позволяет эффективно исследовать хрупкое разрушение в атомарном масштабе. Графен был выбран в качестве материала, поскольку он является плоским материалом и, следовательно, по сравнению с другими материалами аналогичных размеров, содержит меньшее количество атомов, что позволяет существенно ускорить процесс вычисления. Для описания межмолекулярных взаимодействий был использован потенциал AIREBO, все МД симуляции осуществлялось с использованием NVT ансамбля в LAMMPS.

Согласно критерию Гриффитса, критическое напряжение разрушения  $\sigma_f$  для листа с трещиной по середине задается как

$$\sigma_f = \frac{1}{F(\phi)} \sqrt{\frac{E\Gamma}{\pi a}}$$

где  $E$  – Модуль Юнга,  $\Gamma$  – сопротивление разрушению в плоскости с трещиной. Для хрупких материалов  $\Gamma$  также является поверхностной энергией для трехмерных материалов и краевой энергией для двумерных.  $F(\phi)$  это геометрический фактор, который определяется как

$$F(\phi) = (1 - 0.025\phi^2 + 0.06\phi^4) \sqrt{\sec\left(\frac{\pi\phi}{2}\right)}, \phi = W/2a$$

где  $W$  – ширина листа с трещиной по середине длины  $2a$ .



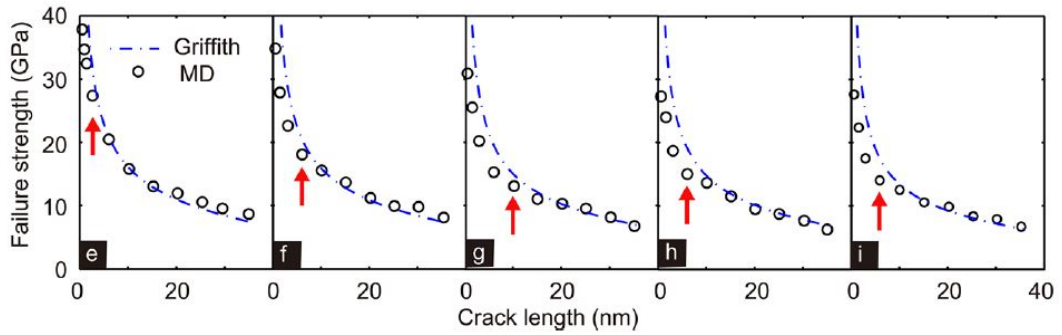


Рис. 1.6. Прочность на разрыв как функции от длины трещины для образцов с трещинами, ориентированными вдоль разных направлений  $\Theta = 0, 7.5, 15.9, 22.5, 30$ .

На графике (Рис. 1.6) показан результат вычисления критического напряжения разрушения по Гриффитсу как функции от длины трещины для образцов с трещинами, ориентированными вдоль разных направлений  $\Theta = 0, 7.5, 15.9, 22.5, 30$ . Угол  $\Theta$  – угол между направлением ориентации и направлением armchair (Рис. 1.7), а также сравнение этого результата с молекулярным моделированием. Параметр  $\Gamma$  подбирался таким образом, чтобы графики совпадали. В дальнейшем полученный таким образом параметр обозначается  $\Gamma_G$ , а краевая энергия, полученная из моделирования методом МД вычислением разницы в энергиях в образцах графена с учетом краев и без, обозначается как  $\Gamma_{MD}$

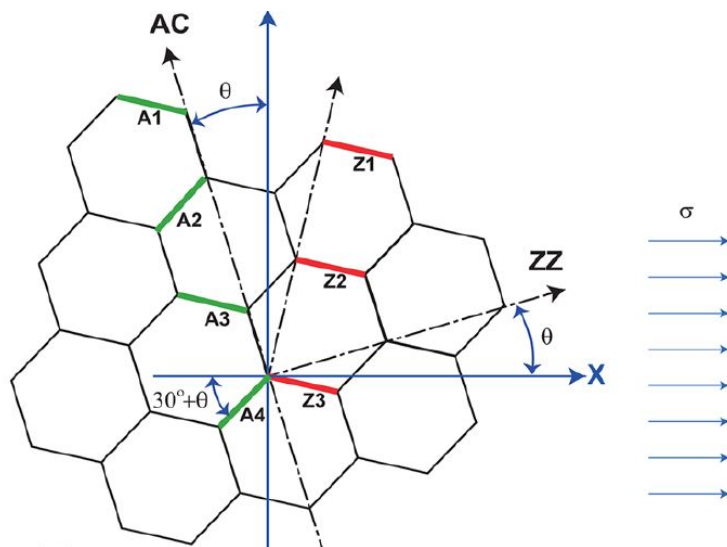


Рис. 1.7. Направления zigzag и armchair в графене

Если мы считаем за хорошую теорию такую, которая прогнозирует, что

теоретическое напряжение Гриффитса не более, чем на 15% превышает результаты моделирования, мы можем увидеть, что критерий Гриффитса работает хорошо для трещин с начальной длиной до 10нм.

Авторами было замечено еще одно интересное наблюдение. По сравнению с экспериментальными измерениями, значения сопротивления разрушению по Гриффитсу  $\Gamma_G$  значительно варьируется в зависимости от направления ориентации трещины (Рис. 1.8.). Для малых углов  $\Theta$  разница между  $\Gamma_G$  и  $\Gamma_{MD}$  наиболее значительна, но она практически исчезает в случае, когда трещина направлена вдоль направления zigzag ( $\Theta = 30^\circ$ ).

crack angle $\theta$	$0^\circ$	$7.5^\circ$	$15.9^\circ$	$22.5^\circ$	$30^\circ$
chirality $C_h$ (m,n)	(1,1)	(5,8)	(2,5)	(2,11)	(1,0)
$\Gamma_G$	15.9	15.1	14.0	13.5	11.0
$\Gamma_{MD}$	11.7	12.7	13.1	13.4	11.0

Рис. 1.8. Параметры  $\Gamma_G$  и  $\Gamma_{MD}$  в зависимости от ориентации трещины

Для того, чтобы понять причину подобной разницы, авторы исследовали деформацию трещины на атомном уровне.

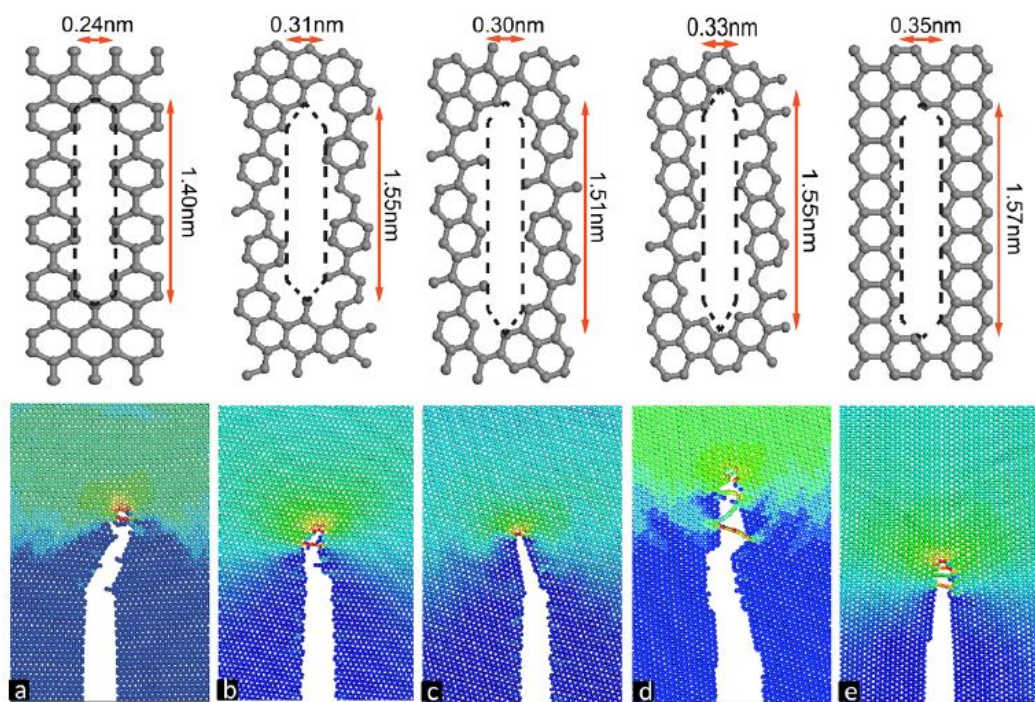


Рис. 1.9. Атомные структуры до (первый ряд) и сразу после (второй ряд) расширения трещины, демонстрирующие эффект искривления трещины. (a)  $\Theta = 0^\circ$ ; (b)  $\Theta = 7.5^\circ$ ; (c)  $\Theta = 15.9^\circ$ ; (d)  $\Theta = 22.5^\circ$ ; (e)  $\Theta = 30^\circ$ ;

Было смоделировано 5 различных листов графена с трещинами, ориентированными вдоль разных углов (Рис. 1.9.). Можно увидеть характерные особенности моделирования – трещина распространяется под изломом, а предпочтительный путь распространения трещины вдоль направления zigzag. Отклонение фактического пути трещины от первоначального направления требует более высокой движущей силы трещины, то есть, большей скорости высвобождения энергии деформации для расширения трещины. Это объясняет видимую разницу между параметрами  $\Gamma_G$  и  $\Gamma_{MD}$ . Авторы также замечают, что трещины могут в дальнейшем отклоняться от исходного зигзагообразного направления и продолжить распространяться в альтернативном направлении zigzag, формируя тем самым зизагообразный путь следования трещины. Хотя графен и разрушается хрупким образом, зигзагообразная трещина рассеивает больше энергии, чем прямая. В результате разница между  $\Gamma_G$  и  $\Gamma_{MD}$  является наибольшей тогда, когда трещина ориентирована вдоль направления armchair, которое наибольшим образом от-

клонено от направления zigzag.

Тот факт, что данные трещины с различной ориентацией предпочитают изгибаться в направлении zigzag является нелогичным с энергетической точки зрения, так как ожидается, что трещины распространяются вдоль края с самым низким сопротивлением разрушению. Например, считается, что трещина ориентированная в направлении armchair, прозодит по прямому пути, который является более энергетически выгодным, чем изломанный путь вдоль направления zigzag. Результат молекулярного моделирования, полученный авторами статьи, указывает на то, что расширение трещины определяется прочностью связей на вершине трещины (критическое напряжение для разрыва у трещины, ориентированной в направлении zigzag, является наименьшим), а не более низким показателем сопротивления разрушению  $\Gamma_{MD}$ .

### **1.5.5 Исследование механических свойств графеновых листов с различными дефектами**

И.А. Овидько, А.С. Кочневым и Б.Н. Семеновым проведено множество работ [21]- [28], исследующих механические свойства листов графена с различными дефектами.

В работе [21] исследовались дефекты 5-8-5 (Рис. 1.10), которые часто возникают в графеновых листах вследствие облучения. Они способны сильно влиять как на прочность, так и на срок службы графеновых образцов под механической нагрузкой. Структура графенового листа с указанным дефектом деформировалась при помощи метода молекулярной динамики с потенциалом AIREBO с использованием программного обеспечения LAMMPS. Была получена зависимость «напряжение-деформация».

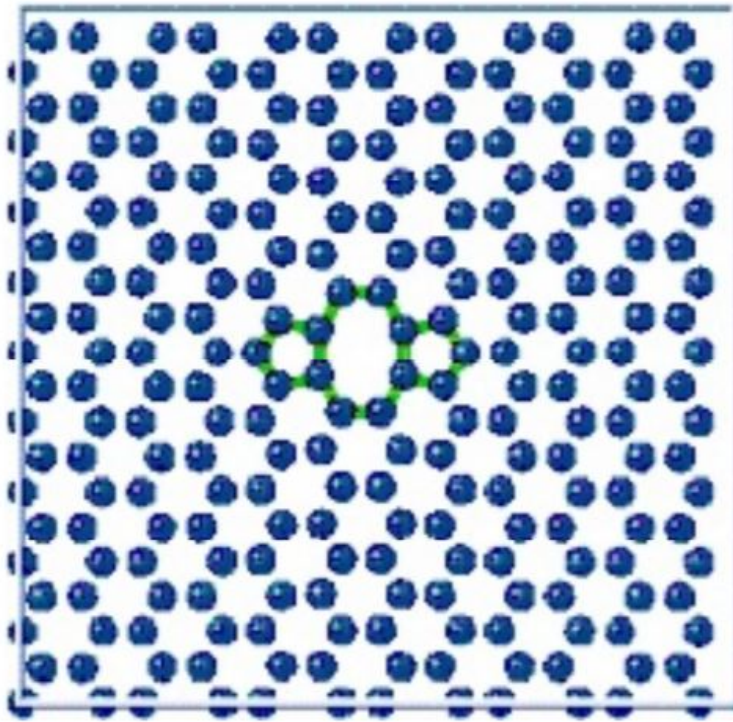


Рис. 1.10. Лист графена, содержащий 5-8-5 дефект

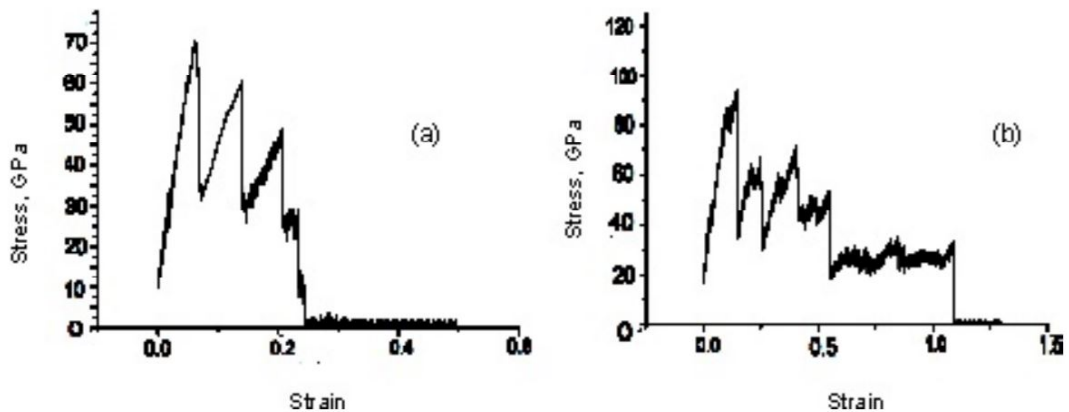


Рис. 1.11. Зависимости «напряжение-деформация», характеризующие процессы деформации и разрушения в графене с дефектами 5-8-5, (а) – нагрузка вдоль направления armchair, (б) – нагрузка вдоль направления zigzag

Полученные зависимости (Рис. 1.11) содержат несколько «пиков», которые отражают многоступенчатый характер разрушения. Предел прочности на растяжение для деформации в направлении armchair составил  $\sigma_{def-armchair} = 69$  GPa, а в направлении zigzag  $\sigma_{def-armchair} = 92$  GPa

В работе [27] исследовались ансамбли 5-8-5 дефектов высокой плотности. Структура графенового листа с указанным дефектом (Рис. 1.12) де-

формировалась при помощи метода молекулярной динамики с потенциалом AIREBO с использованием программного обеспечения LAMMPS. Была получена зависимость «напряжение-деформация» (Рис. 1.13), а также было исследовано изменение температуры от предела прочности на растяжение и от степени предельного растяжения (Рис. 1.14).

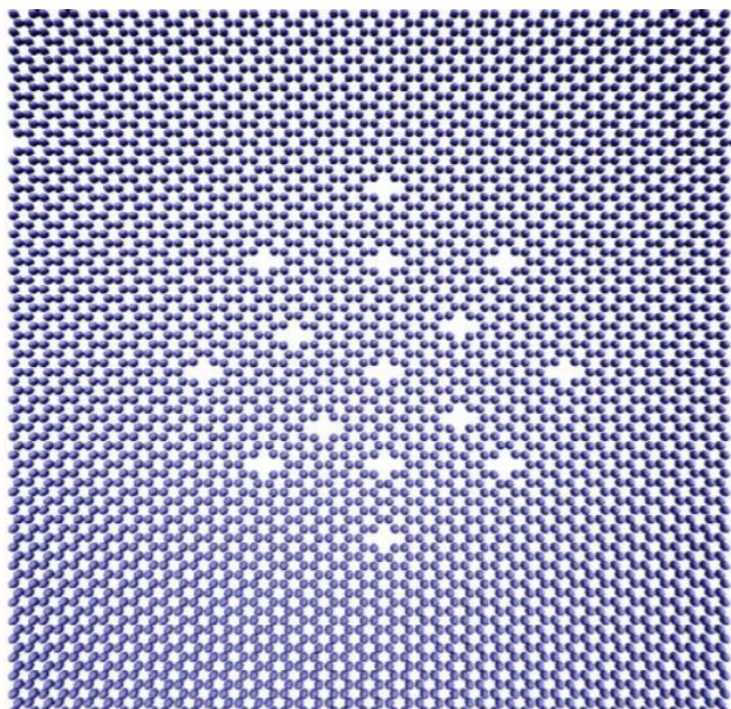


Рис. 1.12. «Пятно» 5-8-5 дефектов в графеновом листе в исходном состоянии (до начала деформирования).

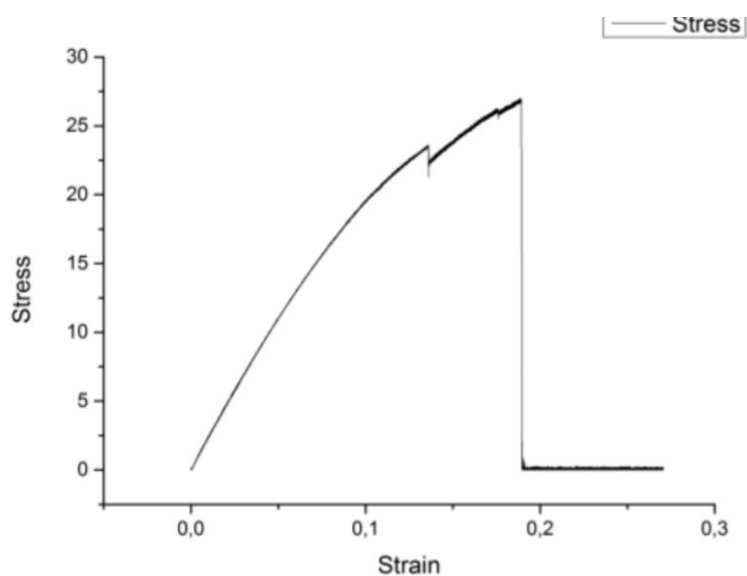


Рис. 1.13. Зависимость «напряжение-деформация» при  $T = 200\text{K}$ , характеризующие процессы деформации и разрушения в графене с ансамблем дефектов 5-8-5.

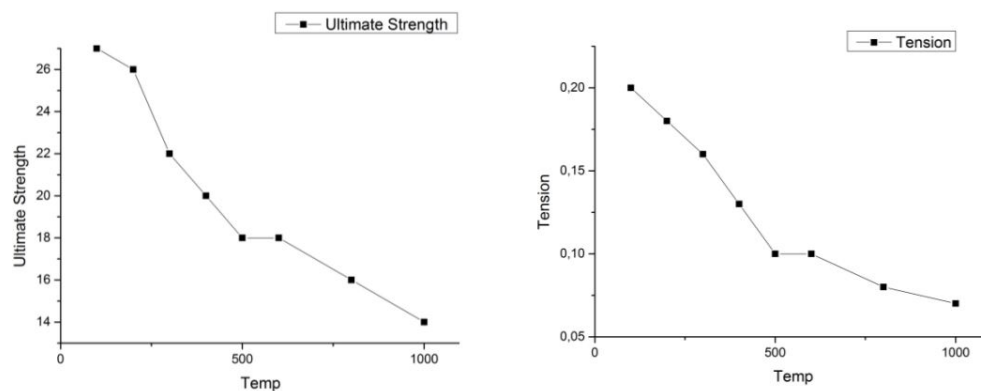


Рис. 1.14. Влияние температуры на параметры листа с пятном дефектов.

В проведенном исследовании было также показано, что ансамбль 5-8-5 дефектов в графене ведет себя как единый структурный элемент при разрушении графена. Разрушение реализуется либо в окрестности нескольких дефектов «пятна» одновременно, либо путем образования трещины с последующим ее лавинообразным развитием, которое ведет к катастрофическому разрушению материала.

В работе [28] исследовались дефекты 5-5-5-9, представляющих собой 4 вакансии, которые создают локальную конфигурацию «пятиугольник – пятиугольник – пятиугольник – девятиугольник» в гексагональной кристаллической решетке графена (Рис. 1.15.). Структура графенового листа с указанным дефектом деформировалась при помощи метода молекулярной динамики с потенциалом AIREBO с использованием программного обеспечения LAMMPS. Были получены зависимости «напряжение-деформация» при растяжении в направлении armchair (Рис. 1.16.) и zigzag (Рис. 1.17.).

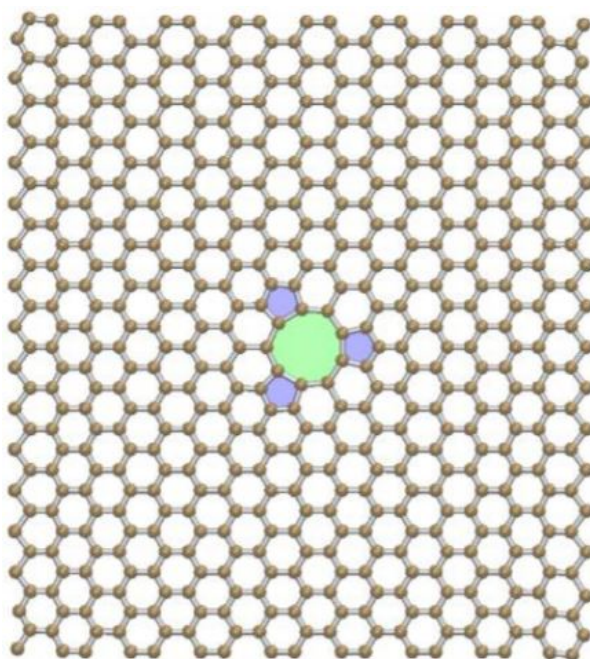


Рис. 1.15. «Пятно» 5-5-5-9 дефектов в графеновом листе в исходном состоянии (до начала деформирования).

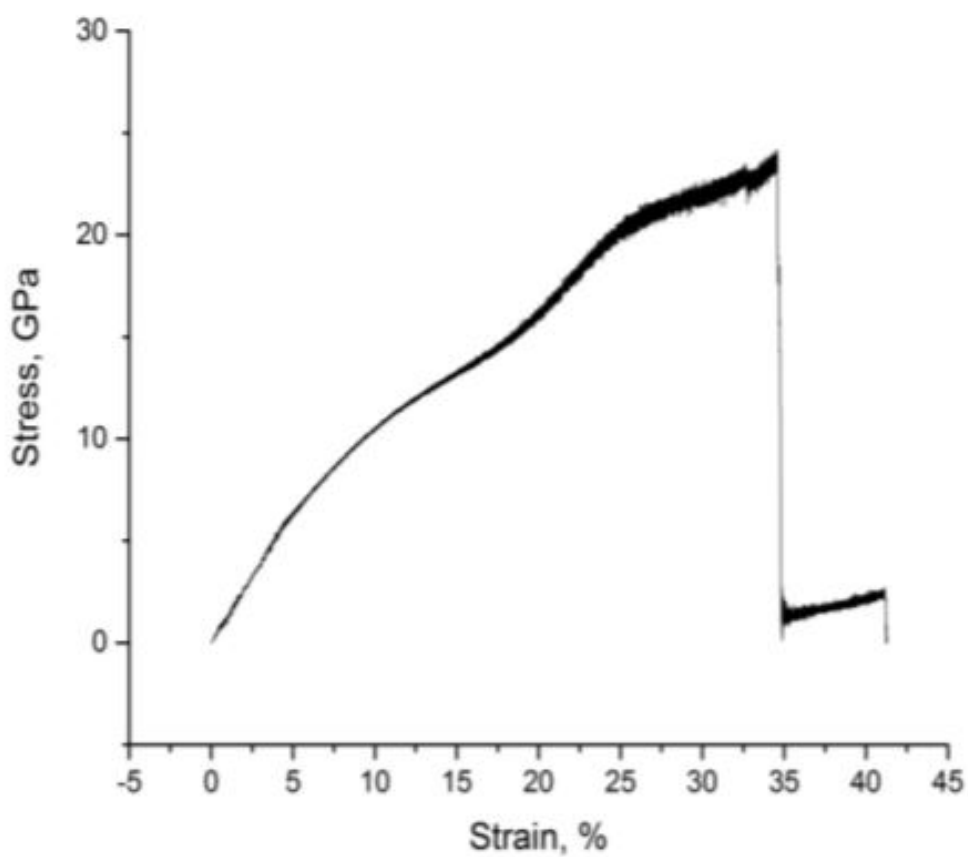


Рис. 1.16. Зависимость напряжения от деформации при растяжении в направлении armchair.



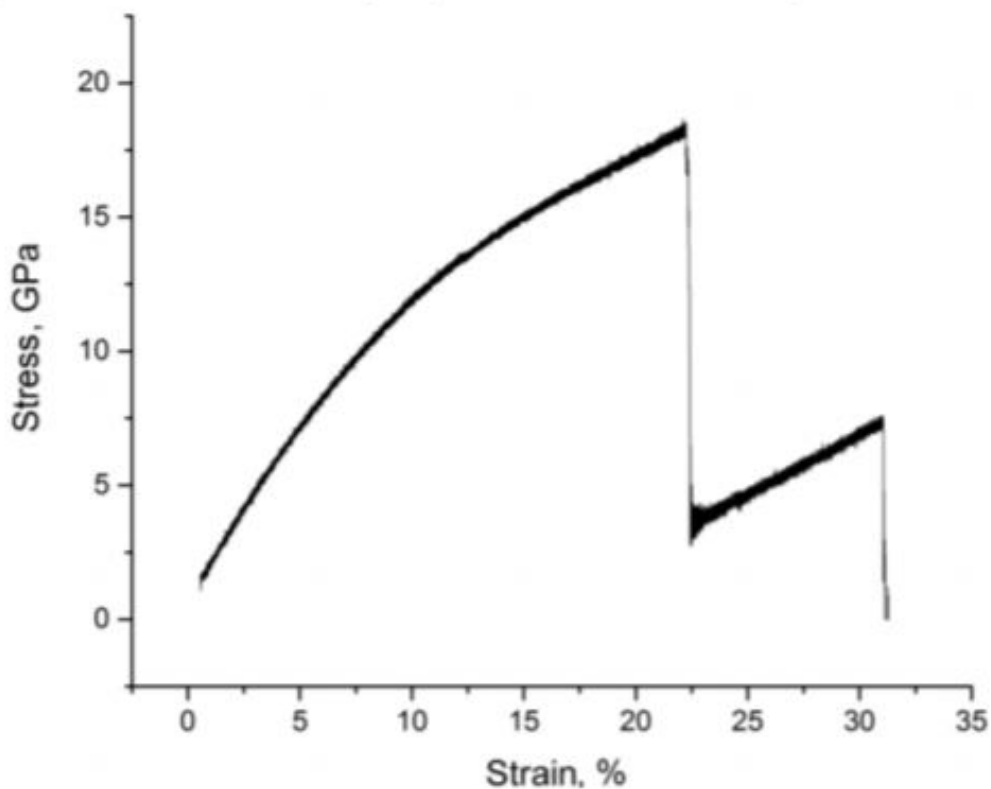


Рис. 1.17. Зависимость напряжения от деформации при растяжении в направлении zigzag.

Выявлено, что присутствие 5-5-5-9 дефектов в графеновых листах при растяжении приводит к драматическому снижению (в 5-7 раз) их прочности по сравнению с прочностью бездефектного графена. Предел прочности на растяжение для деформации в направлении armchair составил  $\sigma_{def-armchair} = 24$  GPa, а в направлении zigzag  $\sigma_{def-armchair} = 18$  GPa

## Глава 2

# Задача о растяжении графена с трещиной

### 2.1 Исследование. Модель и результаты.

Главной задачей текущей работы было выполнить компьютерное моделирование методом молекулярной динамики листов графена с дефектом в виде трещины, а также найти основные механические характеристики подобных листов (зависимость «напряжение-деформация», предел прочности на натяжение). Кроме того, интересен учет фактор влияния направления нагрузки на поведение деформируемого листа, а также на механические характеристики. Было выполнено две МД симуляции – деформация листа в направлении armchair, деформация в направлении zigzag.

Для описания процессов деформации и разрушения был использован пакет для классической МД LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). В качестве описания межатомных связей был использован потенциал AIREBO. Начальная ячейка моделирования имеет квадратную форму с размером  $97 \text{ \AA}$  x  $96 \text{ \AA}$  и характеризуется периодическими граничными условиями вдоль направлений, параллельных его ребрам. Рас-

стояние между атомами углерода в графене в своем первоначальном состоянии принимается равным 1.42 Å. Толщина графенового листа составляет 3 Å.

На первом этапе работы проводятся процедуры, предшествующие моделированию. Для начала с помощью молекулярного редактора AVOGADRO в начальной ячейке графенового листа была вырезана трещина размером 50 Å x 5 Å. После чего в аналогичном по размеру листе была вырезана подобная трещина размером 4 Å x 46 Å (Рис.2.1.). Произведена данная операция для того, чтобы получить две симметричные структуры, деформируя которые перпендикулярно направлению трещины, имелась бы возможность сравнить деформацию в направлениях zigzag и armchair. Далее полученная графеновая структура была предварительно прорелаксирована при помощи NVT симуляции (при помощи термостата обеспечивался канонический ансамбль, где число частиц (N), объем (V) и температура (T) поддерживаются постоянным) включающей 1,000,000 шагов итерации при нулевом давлении и при комнатной температуре.

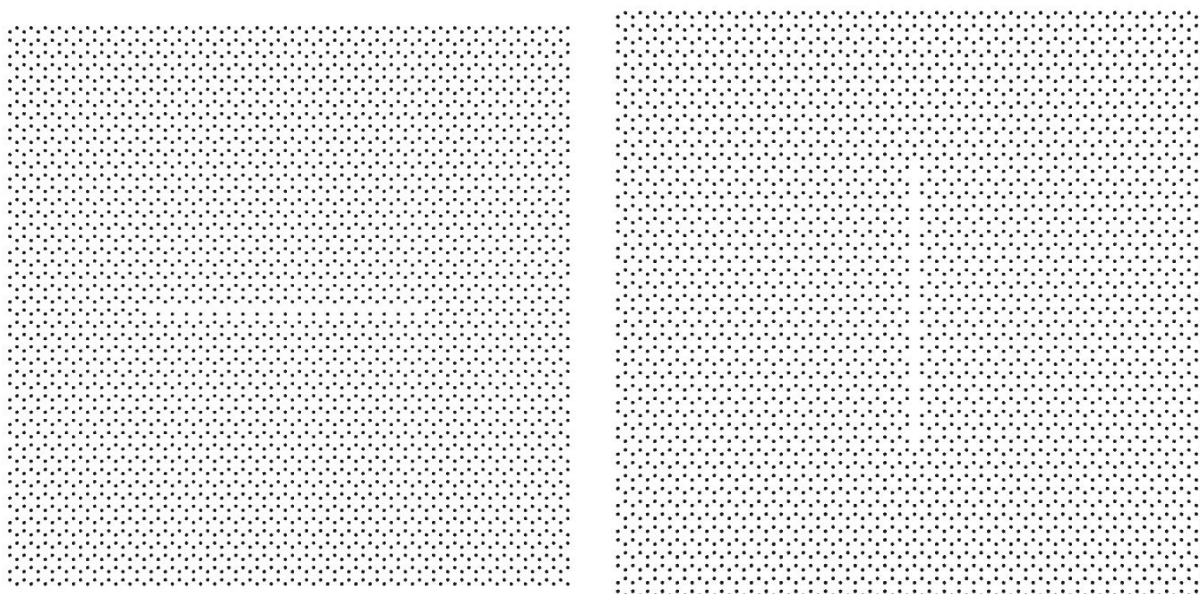


Рис. 2.1. Две решетки графена с трещиной при помещении в термостат.

Для моделирования температурных процессов использовался термостат Ноэ-Гувера [29] со значением температуры 300 К. Берется за основу алго-

ритм Берендсена, который корректирует производную температуры по времени согласно уравнению

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T}$$

т.е. отклонения температуры  $T - T_0$  экспоненциально убывают с временной постоянной равной  $\tau_T$ . Поскольку температура определяется кинетической энергией, которая пропорциональна квадрату скорости частиц, то корректируется не сама температура, а скорость частиц. Для этого после определения скоростей частиц их значения умножаются на фактор  $\lambda$ :

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}$$

Главное преимущество этого метода в том, что интенсивность теплообмена может изменяться и адаптироваться под конкретные цели. Основной недостаток в том, что термостат Берендсена подавляет флуктуации кинетической энергии. Для расчетов равновесных систем необходимо использовать более точные методы, например, термостат Нозе-Гувера. В этом случае к системе добавляется тепловой резервуар и потери на трение. Сила трения пропорциональна произведению скорости частицы на коэффициент трения  $\xi$ , а производная по времени от  $\xi$  вычисляется как разность между текущей кинетической энергией и энергией, соответствующей исходной температуре.

На втором этапе проводится непосредственно деформация графеновых листов – каждая из структур была подвержена одноосному растяжению со скоростью деформации  $0.002 \text{ ps}^{-1}$  в направлении, перпендикулярном ориентации трещины (перед моментом начала разрушения, для более корректной симуляции, скорость была понижена до  $0.0001 \text{ ps}^{-1}$ ). Оказалось, что после начала температурных колебаний расстояние между атомами сокращается до величины межатомного взаимодействия, и трещина таких размеров вырождается (Рис. 2.2).

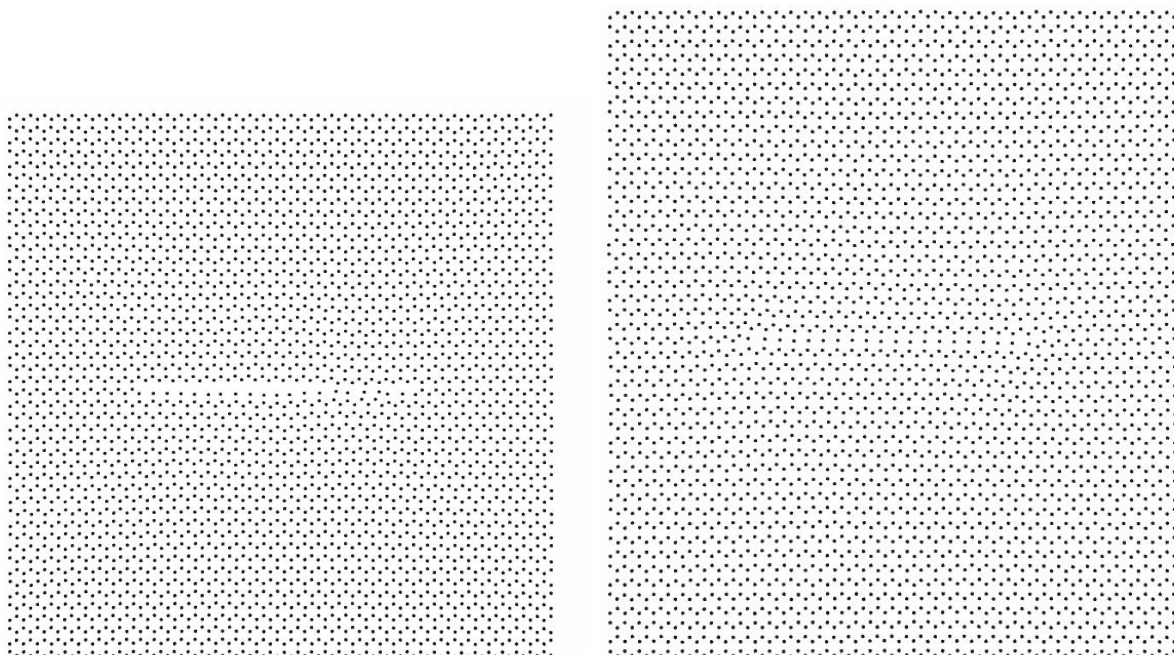


Рис. 2.2. Формирование «квazitрещины» по середине графенового листа после начала температурных колебаний. Дефект в виде трещины вырождается в дефект вида длинной цепочки вакансий и соответствующих дисклинаций.

Получившаяся «квazitрещина» представляет собой длинные цепочки вакансий и соответствующих дисклинаций. Симметрия у данных двух листов нарушается, поэтому рассмотрим только один случай. Получена эволюция графенового листа с «квazitрещиной» (Рис. 2.3.) под воздействием деформации в направлении *armchair*, а также график зависимости «напряжение-деформация».

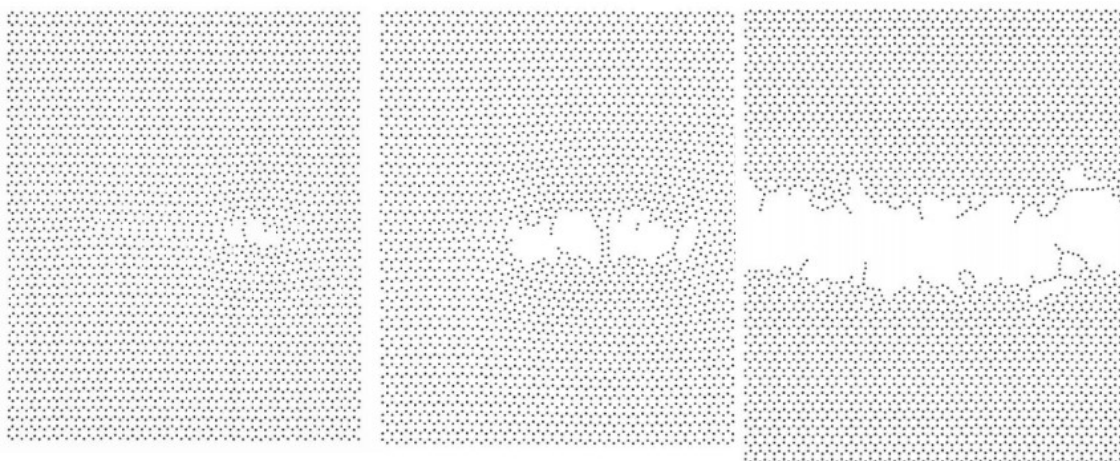


Рис. 2.3. Процесс деформации и разрушения в листе графена с дефектом в виде «квazitрещины» при растяжении в направлении armchair. Слева направо – в сторону возрастания деформации.

Разрушение листа графена с квазитрещиной начинается с её трансформации в трещину без увеличения длины квазитрещины. После таковой трансформации результирующая трещина начинает удлиняться, т.е. реализуется обычный рост трещины. Сравнивая полученные данные (Рис. 2.4) с известными результатами показателей механических параметров чистого графена [6], видно, что «квazitрещина» вызывает падение предела прочности на напряжение со 100 ГПа до 70 ГПа и падение предельной деформации со 17% до 14%.

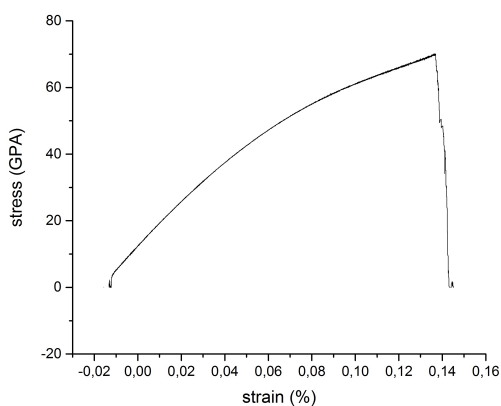


Рис. 2.4. Полученная зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\epsilon$  при растяжении в направлении armchair

Трещины в листах графена были увеличены до размеров  $51 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$  и

7 Å x 46 Å (Рис. 2.5.) соответственно, опыт был повторен. В этот раз эффекта образования «квазитрещины» не наблюдалось. Получена эволюция графенового листа с трещиной под воздействием деформации в направлении armchair, эволюция графенового листа с трещиной под воздействием деформации в направлении zigzag (Рис. 2.6-2.9) а также график зависимости «напряжение-деформация» для каждого из листов (Рис. 2.10.).

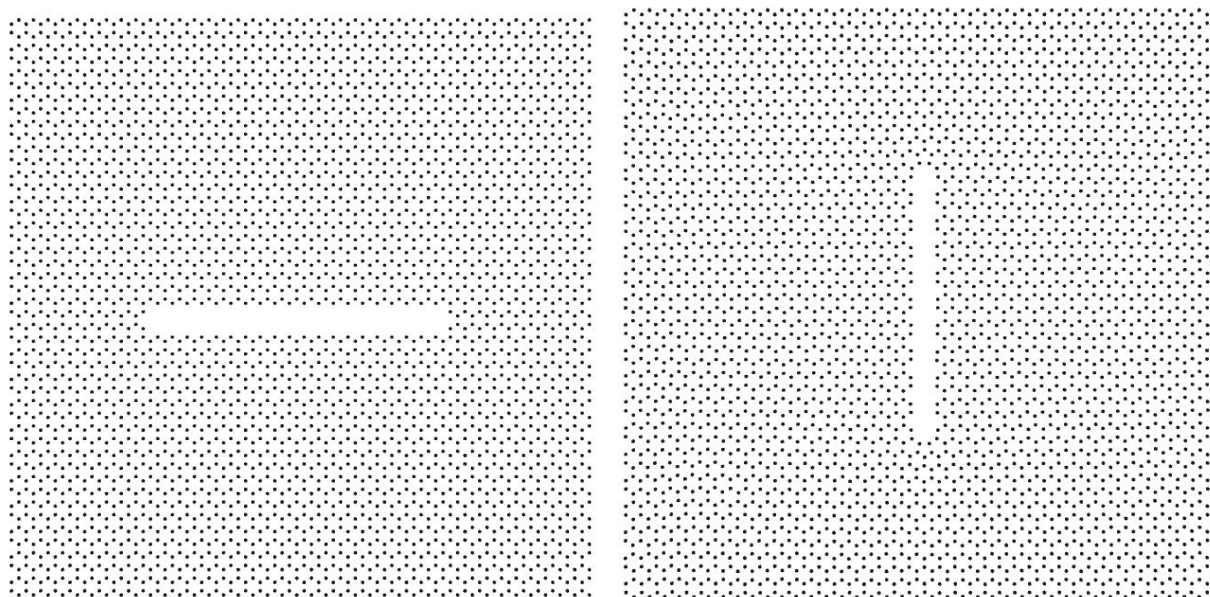


Рис. 2.5. Образцы с увеличенной трещиной при помещении в термостат.

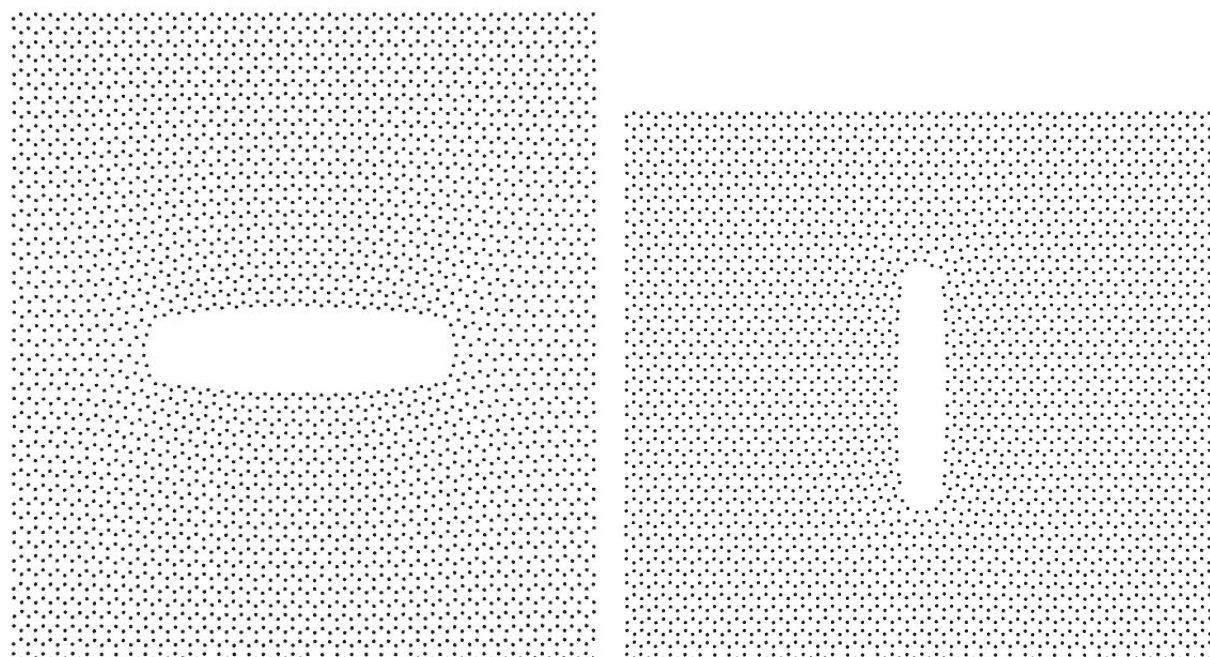


Рис. 2.6. Разрушение образца с трещиной. Рис. слева - растяжение в кресельнообразном направлении, Рис. справа - в зигзагообразном

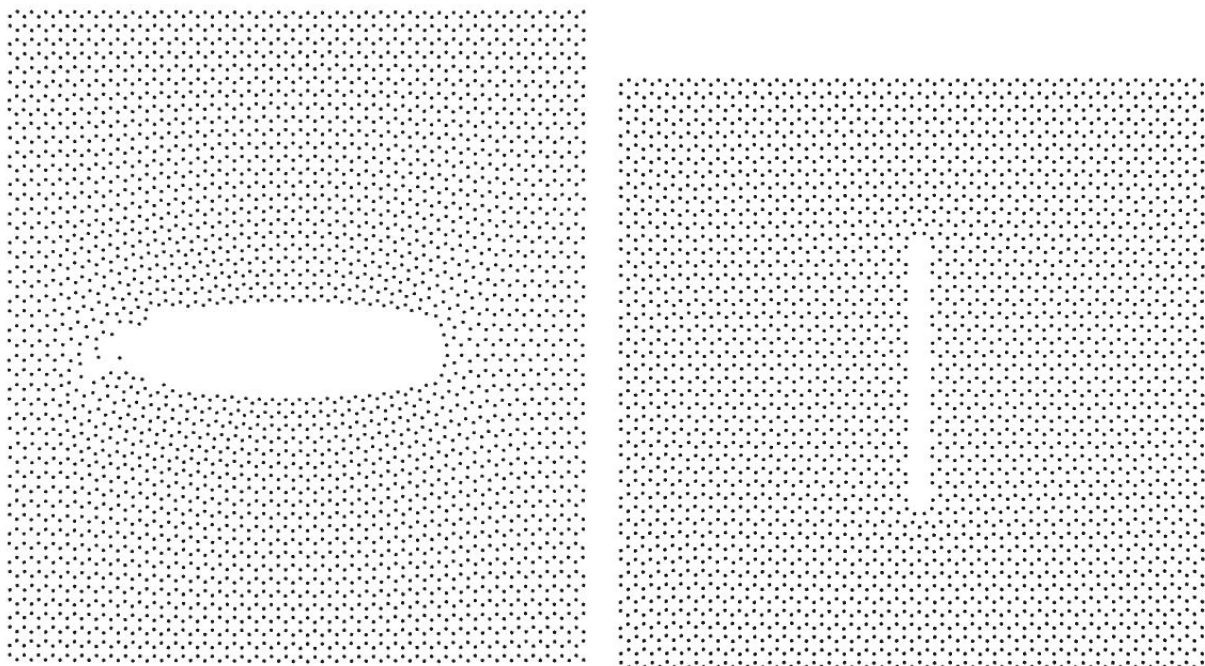


Рис. 2.7. Разрушение образца с трещиной. Рис. слева - растяжение в кресельнообразном направлении, Рис. справа - в зигзагообразном

Разрушение листа графена с трещиной начинается с её удлинения. Результаты (Рис. 10) свидетельствуют о том, что прочность у armchair ориентированного графена с трещиной составляет 42 ГПа, а у zigzag ориентированного 48 ГПа. Предельная деформация равна 10.7% и 13% соответственно.



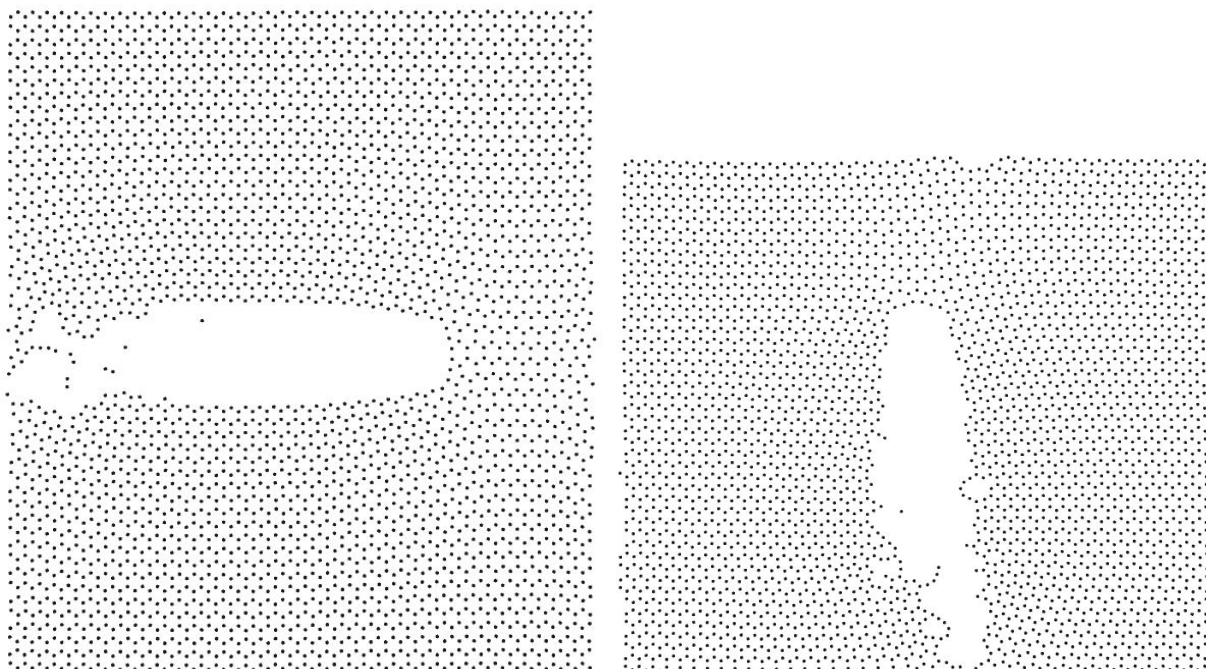


Рис. 2.8. Разрушение образца с трещиной. Рис. слева - растяжение в кресельнообразном направлении, Рис. справа - в зигзагообразном

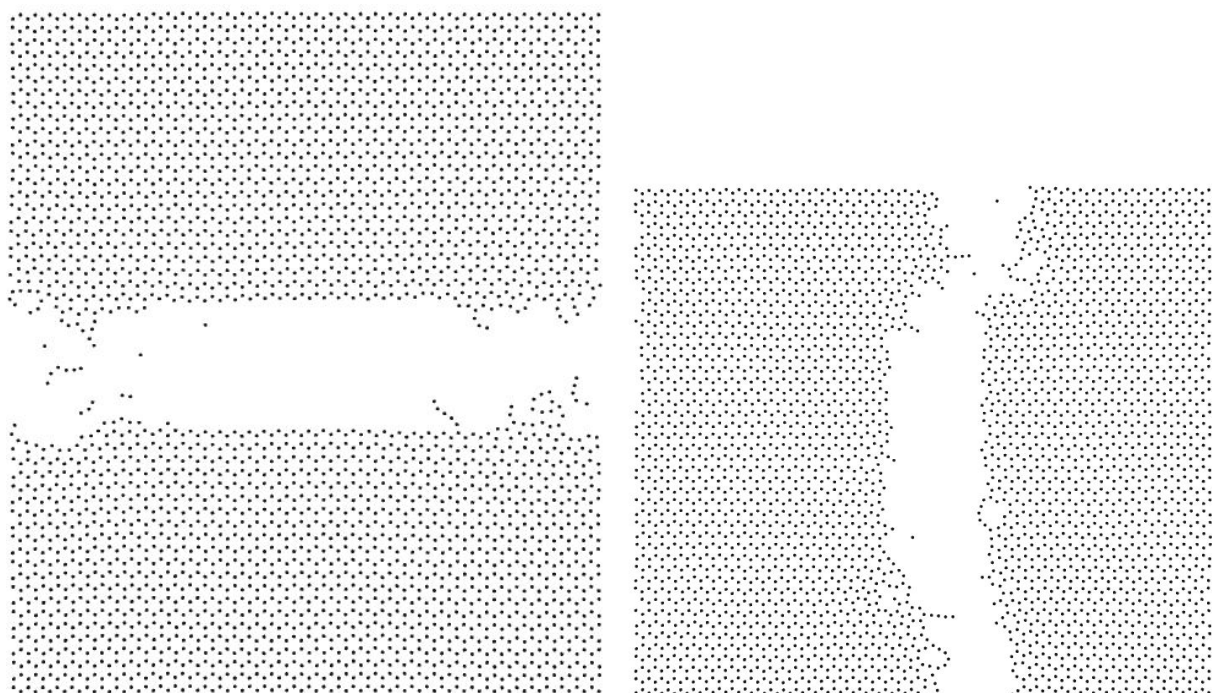


Рис. 2.9. Разрушение образца с трещиной. Рис. слева - растяжение в кресельнообразном направлении, Рис. справа - в зигзагообразном

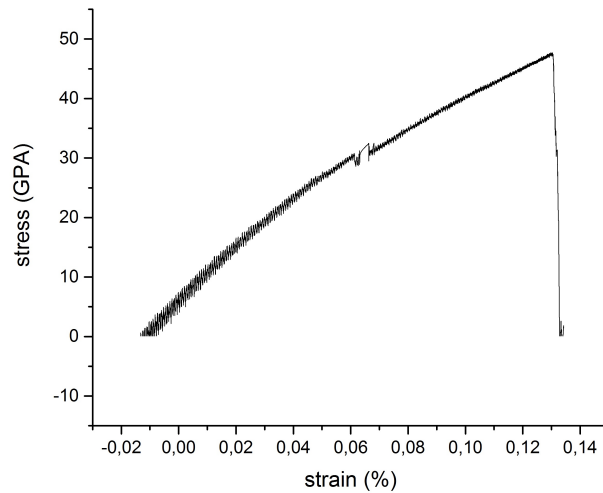
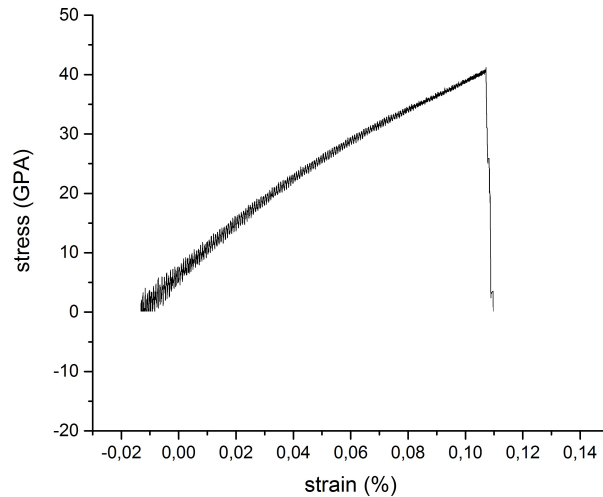


Рис. 2.10. Полученные зависимости напряжения  $\sigma$  от деформации  $\epsilon$

## 2.2 Выводы

Проведенное исследование показывает, что листы графена с квазитрещинами при растяжении демонстрируют более высокие показатели предельной прочности и деформации, по сравнению с аналогичными листами графена, содержащими полноценные трещины той же длины. Разрушение листа графена с квазитрещиной начинается с её трансформации в трещину без увеличения длины квазитрещины. После таковой трансформации результирующая трещина начинает удлиняться, т.е. реализуется обычный рост трещины.

Разрушение листа графена с трещиной начинается с ее удлинения с последующим лавинообразным развитием, которое ведет к разрушению материала. Пределы прочности и деформации у листа zigzag-ориентированного графена выше соответствующих величин у armchair-ориентированного листа, что качественно согласуется с данными из работы [20]. Листы графена с квазитрещинами и трещинами демонстрируют хрупкое поведение. На межатомном уровне это означает, что эволюция квазитрещин и трещин реализуется посредством разрывов межатомных связей. По проделанной работе нельзя однозначно сказать, какая геометрия для берегов новых участков трещин является предпочтительной. Визуально можно уследить некоторое различие между почти идеально перпендикулярным развитием трещины в armchair-ориентированном листе (Рис. 2.9, образец слева) и несколько отклоненным в zigzag-ориентированном (Рис. 2.9, образец справа), наталкивающие на гипотезу о том, что предпочтительным является направление zigzag (что согласуется с теорией, изложенной в [20]). Однако трещина после начала разрушения развивается настолько быстро, что сложно сказать, выходит ли полученный результат за пределы погрешности.

## **Глава 3**

# **Задача о растяжении графена с дефектом вида *575757-666-5757* тетравакансии.**

### **3.1 Исследование. Модель и результаты**

На этот раз в аналогичном листе графена была построена структура дефекта *575757-666-5757* (тетравакансия)

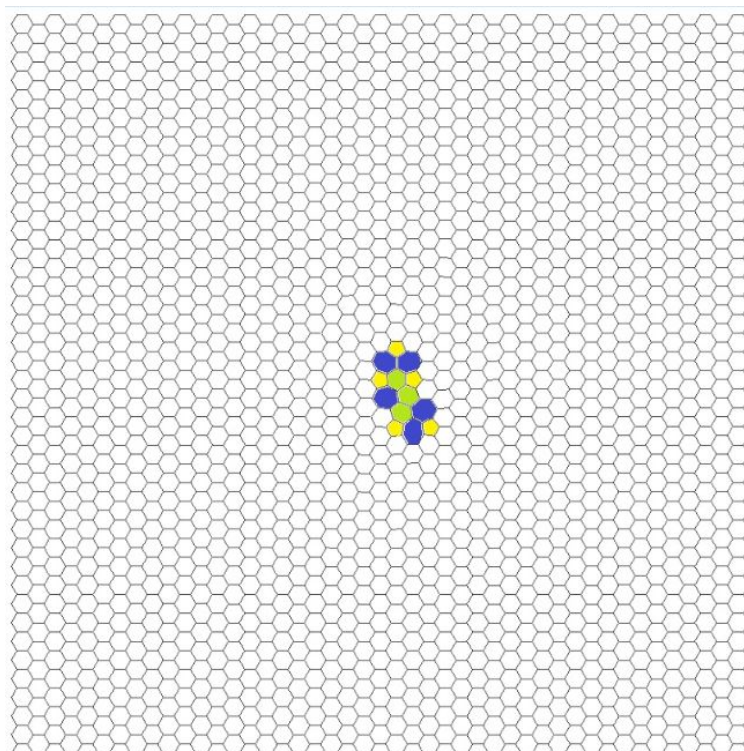


Рис. 3.1. Лист графена, содержащий 575757-666-5757 тетравакансию. 5- и 7- дисклинации, составляющие тетравакансию, показаны желтыми пятиугольниками и синими семиугольниками соответственно. Шестиугольники, принадлежащие к тетравакансии, окрашены в зеленый цвет.

Подобные дефекты могут присутствовать в графенных листах в следствие радиации [30]. В частности, вытянутые 575757-666-5757 тетравакансии в числе четырех наиболее часто наблюдаемых дефектов вида тетравакансии в монослойном графене под действием облучения электронами. Строго говоря, подобные тетравакансии способны оказывать сильное воздействие на прочность, а следовательно и на срок службы образцов графена под механической нагрузкой. Главная цель этой части работы - выполнить компьютерное моделирование деформации подобных графеновых листов и получить зависимость напряжение-деформация, получить величины предела упругой и пластичной деформаций, а так же предельной прочности на растяжение.

Каждый 575757-666-5757 дефект представляет собой вытянутую тетравакансию, состоящую из пяти пар конфигураций «пятиугольник-семиугольник»,

окруженных тремя конфигурациями «шестиугольник». Таким образом геометрия вытянутой тетравакансии представляет собой не что среднее между геометриями линейных и точечных дефектов. В этом контексте возникает крупный интерес к описанию процессов деформации и разрушения в графеновых листах, содержащих эти дефекты. В настоящей работе проведены два параллельных испытания на растяжение с нагрузкой поданной параллельно и перпендикулярно оси удлинения тетравакансии.

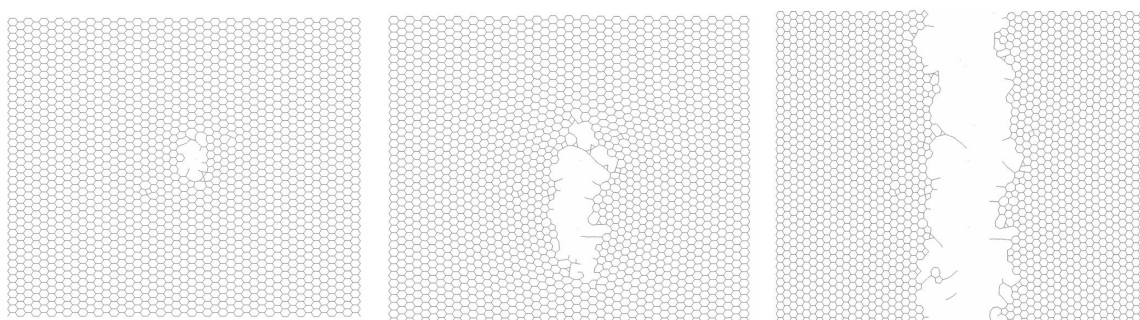


Рис. 3.2. Разрушение образца с 575757-666-5757 тетравакансией в направлении armchair. Слева направо – в сторону возрастания деформации.

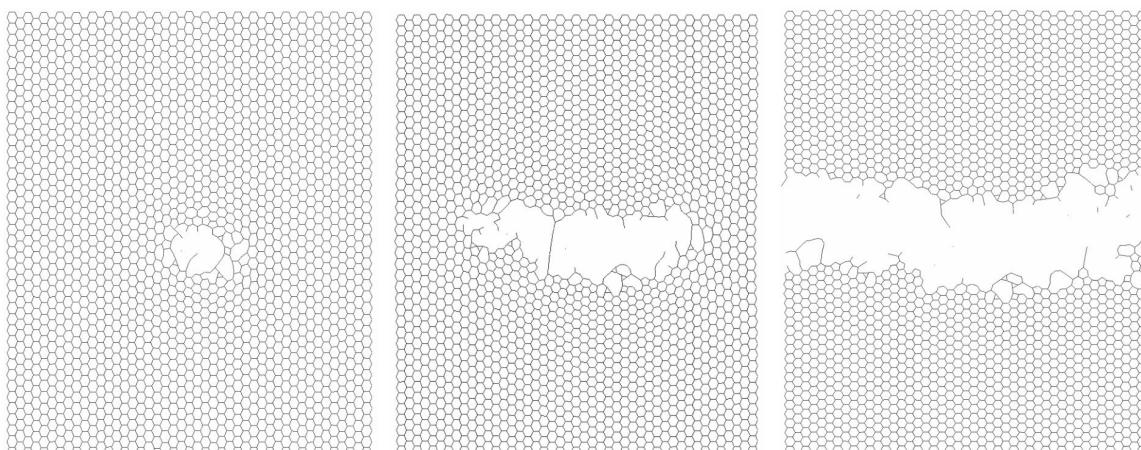


Рис. 3.3. Разрушение образца с 575757-666-5757 тетравакансией в направлении zigzag. Слева направо – в сторону возрастания деформации.

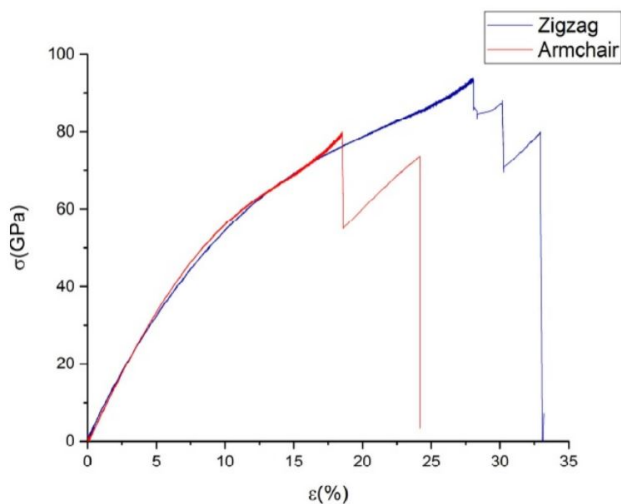


Рис. 3.4. Полученная зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\epsilon$  для деформации в направлениях armchair и zigzag

Моделирование деформации листа графена проходило при аналогичных начальных условиях и по аналогичному алгоритму (сравнивая с задачей, описанной в Главе 2). В листе графена при помощи молекулярного редактора AVOGADRO был построен 575757-666-5757 дефект, имеющий размерность 10 x 10 нм. В качестве граничных условий для расчетной области были использованы периодические граничные условия. Расстояние между атомами углерода принимается равным 1.42 Å.

На Рис. 2 изображена эволюция графенового листа, содержащего дефект в виде удлиненной тетравакансии, под воздействием напряжения, направленного в направлении armchair. На Рис. 3.3 изображена эволюция графенового листа, содержащего дефект в виде удлиненной тетравакансии, под воздействием напряжения, направленного в направлении zigzag. Когда растягивающая нагрузка прикладывается к листу графена, структурные дефекты, несущие как пластическую деформацию, так и разрывы возникают, в первую очередь, в окрестности ранее существовавшей тетравакансии. (Рис. 3.2а)(Рис. 3.3а). Дефекты, который являются носителями пластической деформации, это пары 5- и 7-дисклинаций и редко другие конфигурации. Дефекты, которые являются носителями разрывов это трещиноподобные клетки, которые представляют из себя кольца из n углеродных атомов, где

$n > 7$ .

Последующая деформация графенового листа под нагрузкой сопровождается генерацией  $n$ -дисклинаций, а также их сближением с уже существующими дисклинациями. Эти процессы приводят к формированию больших ограниченных пустот, содержащих высокую плотность  $n$ -дисклинаций, где  $n = 3, 4, 5, 7, 8, \dots$  (Рис. 3.2б)(Рис. 3.3б). В конечном итоге полости разрастаются до катастрофической величины, и графенный лист разрывается на две части (Рис. 3.2в)(Рис. 3.3в).

На Рис. 3.4 представлены зависимости напряжения от деформации в графеновых листах, которые деформируются в направлениях zigzag и armchair. Каждая из зависимостей «напряжение-деформация» имеет упругую и пластическую область. Область пластической деформации содержит несколько «падений», каждое из которых связано либо с переупорядочиванием, либо с разрушением межатомных связей.

## 3.2 Выводы

Было проведено моделирование процессов деформации и разрушения в графенных листах, содержащих дефект в виде 575757-666-5757 тетракавакансий. Моделирование было проведено при помощи метода молекулярной динамики, межмолекулярные связи задавались при использовании потенциала AIREBO.

Моделирование показало, что в графеновых листах с данными дефектами присутствуют стадии как упругой, так и пластической деформации. Основные дефекты, которые являются носителями пластической деформации это пары 5- и 7- дисклинаций. Дефекты, которые являются носителями разрывов это трещиноподобные  $n$ -клетки, которые представляют из себя кольца из  $n$  углеродных атомов, где  $n > 7$ . Во время стадии пластической деформации, крупная полость зарождаются за счет сближения нескольких



трещиноподобных п-клеток. Затем эта полость растёт через схождение с новыми п-клетками, интенсивно генерируемыми в окрестности ее края. В конечном итоге, полость растёт и вырастает до критической отметки и графеновый лист разрывается на две отдельные части.

В результате моделирования были получены основные механические характеристики листов графена, содержащих дефект в виде тетравакансии. В направлении «zigzag» предельное значение упругой деформации составляет  $\varepsilon_{el} \approx 27\%$ , предельное значение пластической деформации равняется  $\varepsilon_{pl} \approx 6\%$ , предел прочности на растяжение  $\sigma_t \approx 94$  GPa. В направлении «armchair»,  $\varepsilon_{el} \approx 17\%$ ,  $\varepsilon_{pl} \approx 7\%$ ,  $\sigma_t \approx 80$  GPa соответственно.

Получив эти значения и сравнивая их со значениями для «чистого» графена, можно заключить, что наличие дефекта в виде тетравакансии слабо влияет на максимальную упругую деформацию и незначительно (на 20-30%) уменьшает прочность на растяжение. В то же время, в отличие от бездефектного графена, графеновые листы под нашим рассмотрением демонстрируют существенную пластичность.

# Литература

1. *A.K. Geim, K.S. Novoselov*. The Rise of Graphene. // Nature Materials – 2007 – №6 – P. 183-191
2. *K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. // Science – 2004 – Vol. 306, Issue 5696 – P. 666-669
3. *Квашин А.Г.* Особенности образования новых квазидвумерных наноструктур и их физические свойства. дис. ... канд. ф-м. наук 01.04.07, Москва, 2015, 132с.
4. *Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J.* Measurements of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. // Science – 2008. – V.321. – P. 385-388
5. *А.А. Селезнев, А.Ю. Алейников, Н.С. Ганчук, С.Н. Ганчук, Р.Е. Jones, J.A. Zimmerman* Расчет коэффициента теплопроводности однослойных и многослойных пластин графена методом молекулярной динамики Физика твердого тела – 2013 – Том 55, вып. 4 – С. 816-821
6. *О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, И.Н. Салий, А.С. Колесникова, Е.Л. Коссович, М.М. Слепченков, А.Н. Савин, Д.С. Шмыгин* Теоретические методы исследования наноструктур // Вестник СамГУ – 2012 – №9(100) – С.106-117

7. *В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина* Полуэмперические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие. // Издательство «Универс-групп» – Москва – 2005
8. *P. Hohnberg, W. Kohn* Inhomogeneous Electron Gas // Physical review letters – 1964 – № 136, B864
9. *W. Kohn, L.J. Sham* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical review letters – 1965 – № 140, A1133
10. *А.М. Сатанин* Введение в теорию функционала плотности: учебное пособие // НГУ им. Н.И. Лобачевского – Нижний Новгород – 2015
11. *С.П. Киселев, Е.В. Жиров* Численное моделирование деформирования и разрушения графена при одноосном растяжении методом молекулярной динамики. // Физическая мезаника – 2012 – №15 2 – С. 69-76
12. *Х.Т. Холмуродов, М.В. Алтайский, И.В. Пузынин, Т. Дардин, Ф.П. Филатов* Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов. // Физика элементарных частиц и атомного ядра – 2003 – Т.35 В.2
13. *В.И. Мажукин, А.В. Шапранов* Математическое моделирование процессов нагрева и плавления металлов. Часть I. Модель и вычислительный алгоритм. // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша – 2012. – №31. 27 – URL:вычислительный алгоритм // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2012. № 31. 27 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2012-31>
14. *В.И. Мажукин, А.В. Шапранов, А.В. Руденко* Сравнительный анализ потенциалов межатомного взаимодействия для кристаллического кремния // MATHEMATICA MONTISNIGRI – 2014 – Vol XXX – С. 56-75

15. *Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.* A reactive potential for hydrocarbon with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V.112. – P. 6472-6486
16. *А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова* Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических взаимодействиях. // *Успехи физических наук* – 2014 – Том 184, № 10
17. *А.А. Книжник, А.С. Минкин, Б.В. Потапкин* Исследование механических характеристик графена на основе многочастичных потенциалов взаимодействия. // *Труды Международной суперкомпьютерной конференции. Российская академия наук* – 2014 – С. 105-109
18. *Rassin Grantab, Vivek B. Shenoy, Rodney S. Ruoff* Anomalous Strength Characteristics of Tilt Grain Boundaries in Graphene *Science* – 2010 – № 330, 946
19. *В.А. Кузькин, А.М. Кривцов* Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы. // *Доклады академии наук* – 2011. – Том 440, № 4 – С. 1-4
20. *Hanqing Yin, H. Jerry Qi, Feifei Fan, Ting Zhu, Baolin Wang, Yujie Wei* Griffith criterion for brittle fracture in graphene // *Nano Letters* – 2015 – № 15 – P. 1918-1924
21. *A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov* Tensile strength of graphene containing 5-8-5 defects // *Reviews on advanced materials science* – 2014 – № 37(1-2), P. 105-110
22. *A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko* Giant plasticity of ultranarrow graphene nanoribbons// *Reviews on advanced materials science* – 2015 – № 43(1-2), P. 89-93

23. *A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko* Local crystal-to-glass and glass-to-crystal transformations in graphene under tensile deformation // *Reviews on advanced materials science* – 2015 – № 43(1-2), P. 77-82
24. *A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov* Superplasticity of highly disclinated graphene // *Reviews on advanced materials science* – 2015 – № 47(1-2), P. 79-85
25. *A.S. Kochnev, Morozov N.F., I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov* Deformation and fracture processes in graphene nanoribbons with linear quadrupoles of disclinations // *Doklady Physics* – 2016 – № 61(5), P. 239-242
26. *A.S. Kochnev, Morozov N.F., I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov* Deformation and fracture in graphene with divacancies of the 555-777 type// *Doklady Physics* – 2016 – № 61(8), P. 403-406
27. *A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov* Mechanical characteristics of graphene sheets containing high-density ensembles of 5-8-5 defects // *Materials Physics and Mechanics* – 2014 – № 21(3), P. 275-282
28. *A.S. Kochnev, I.A. Ovid'ko, B.N. Semenov* Mechanical characteristics of graphene sheets containing 5-5-5-9 defects // *Materials Physics and Mechanics* – 2016 – № 27(1), P. 60-67
29. *И.М.Неелов* Введение в молекулярное моделирование биополимеров: учебное пособие // НИУ ИТМО – 2014 – 101с.
30. *A.W. Robertson, G.-D. Lee, K.He, E.Yoon, A.I. Kirkland, J.H. Warner* Stability and Dynamics of the Tetravacancy in Graphene // *Nano Letters* – 2014 – № 14 – P. 1634-1642