УДК 539.2.21
ББК 30.6

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ НАНОПЛИТЫ НА ЗНАЧЕНИЯ МОДУЛЕЙ ЮНГА И ЖЕСТКОСТЕЙ

О.Е. Глухова, С.С. Вецель

Экспериментально уже установлено, что модуль Юнга графена в 5 раз больше модуля Юнга стали. В настоящее время изучаются другие упругие характеристики графена, в частности жесткости, функция прогиба и др. Целью данной работы является определение жесткостей и построение уравнения прогиба нагруженной равносторонней графеновой однослойной нанопластинки размером ~32 нм при помощи метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в рамках теории упругости тонких плит, а также определение размерного эффекта для упругих характеристик.

Ключевые слова: *графен, модуль Юнга, уравнение прогиба, закон Гука, размерный эффект, метод линейной комбинации атомных орбиталей.*

1. Математическая модель изгиба тонких плит

Под ***пластинкой*** будем понимать упругое и ограниченное двумя параллельными плоскостями тело. Отнесем пластинку к системе координат, которую выберем следующим образом: плоскость *XY* совместим со срединной плоскостью, а ось *z* перпендикулярно. Пластинка, которая работает на изгиб, называется ***плитой.*** В случае с графеновым листом под двумя параллельными плоскостями понимаются виртуальные плоскости, ограничивающие монослой графена в пределах межслойного расстояния в графите 0,34 нм. Срединной плоскостью *XY* примем плоскость, проходящую через центры атомов. Таким образом, задача об изгибе графена (наноплиты) может, в рамках указанного приближения, рассматриваться как трехмерная задача теории упругости.

Теория равновесия плиты, защемленной по краям, построена на двух предположениях: 1) прямолинейные отрезки, которые в недеформированном состоянии пластинки были нормальны к ее плоской срединной поверхности, при изгибе остаются прямолинейными и нормальными к изогнутой срединной поверхности (гипотеза прямых нормалей) и не изменяют своей длины; 2) нормальное напряжение σ_z в сечениях, параллельных срединной плоскости, есть величина малая по сравнению с напряжениями в поперечных сечениях – σ_x, σ_y, σ_{xy} (первая тройка напряжений).

Уравнения равновесия плиты записываются в виде:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\sigma x}{\partial x} + \dfrac{\partial\tau_{xy}}{\partial y} + \dfrac{\partial\tau_{xz}}{\partial z} = 0 \\ \dfrac{\partial\tau_{xy}}{\partial x} + \dfrac{\partial\sigma y}{\partial y} + \dfrac{\partial\tau_{yz}}{\partial z} = 0 \\ \dfrac{\partial\tau_{xz}}{\partial x} + \dfrac{\partial\tau_{yz}}{\partial y} + \dfrac{\partial\sigma z}{\partial z} = 0 \end{cases},$$

где σ_x, σ_y – главные напряжения;
τ_{xy} – касательное напряжение.

Уравнения закона Гука [2]:

$$\begin{cases} \varepsilon_x = a_{11}\,\sigma_x + a_{12}\,\sigma_y + a_{13}\,\sigma_z + a_{16}\,\tau_{xy} \\ \varepsilon_y = a_{12}\,\sigma_x + a_{22}\,\sigma_y + a_{23}\,\sigma_z + a_{26}\,\tau_{xy} \\ \varepsilon_z = a_{13}\,\sigma_x + a_{23}\,\sigma_y + a_{33}\,\sigma_z + a_{36}\,\tau_{xy} \\ \gamma_{yz} = a_{44}\,\tau_{yz} + a_{45}\,\tau_{xz} \\ \gamma_{xz} = a_{45}\,\tau_{yz} + a_{55}\,\tau_{xz} \\ \gamma_{xy} = a_{16}\,\sigma_x + a_{26}\,\sigma_y + a_{36}\,\sigma_z + a_{66}\,\tau_{xy} \end{cases}.$$

Здесь a_{11}, a_{12}, ..., a_{66} – упругие постоянные (коэффициенты деформации); ε_y – относительная деформация вдоль главной диагонали гексагональной решетки графена; ε_x – относительная деформация вдоль меньшей диагонали, перпендикулярной главной диагонали гексагональной решетки графена; γ_{xy} – относительный сдвиг.

На основании второго предположения теории Кирхгофа в уравнениях закона Гука σ_z можно положить равными нулю и рассматривать два первых и шестое уравнения представленной выше системы:

$$\begin{cases} \varepsilon_x = a_{11}\,\sigma_x + a_{12}\,\sigma_y + a_{16}\,\tau_{xy} \\ \varepsilon_y = a_{12}\,\sigma_x + a_{22}\,\sigma_y + a_{26}\,\tau_{xy} \\ \gamma_{xy} = a_{16}\,\sigma_x + a_{26}\,\sigma_y + a_{66}\,\tau_{xy} \end{cases}$$

Эту систему можно рассматривать как систему трех алгебраических уравнений относительно σ_x, σ_y, τ_{xy}. Решая ее, получим:

$$\sigma_x = (a_{22}\,a_{66} - a_{26}a_{26})\,\varepsilon_x + \\ + (a_{26}\,a_{16} - a_{12}a_{66})\,\varepsilon_y + \\ +(a_{12}\,a_{26} - a_{16}a_{22})\,\gamma_{xy}.$$

Аналогичные уравнения получаются для σ_y,τ_{xy}. Если ввести обозначения

$$B_{11} = \frac{(a_{22}\,a_{66} - a_{26}a_{26})}{\Delta};$$
$$B_{12} = \frac{(a_{26}\,a_{16} - a_{12}a_{66})}{\Delta};$$
$$B_{16} = \frac{(a_{12}\,a_{26} - a_{16}a_{22})}{\Delta};$$

(B_{ij} называются приведенными коэффициентами деформации), то для напряжений можно записать:

$$\begin{cases} \sigma_x = B_{11}\,\varepsilon_x + B_{12}\,\varepsilon_y + B_{16}\,\gamma_{xy} \\ \sigma_y = B_{12}\,\varepsilon_x + B_{22}\,\varepsilon_y + B_{26}\,\gamma_{xy} \\ \tau_{xy} = B_{16}\,\varepsilon_x + B_{26}\,\varepsilon_y + B_{66}\,\gamma_{xy} \end{cases}.$$

Введем новые постоянные:

$$\mathrm{D}_{ij} = \mathrm{B}_{ij}\frac{h^3}{12}, (i, j = 1, 2, 6).$$

Постоянные D_{ij} называются жесткостями: D_{11} и D_{22} – жесткости изгиба относительно осей OY и OX соответственно; D_{66} – жесткость кручения; h – толщина пластинки.

В итоге основное дифференциальное уравнение теории изгиба тонких анизотропных плит имеет вид:

$$\mathrm{D}_{11}\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 4\mathrm{D}_{16}\frac{\partial^4 w}{\partial x^3\partial y} + \\ + 2(\mathrm{D}_{12} + 2\mathrm{D}_{66})\frac{\partial^4 w}{\partial x^2\partial y^2} + \\ + 4\mathrm{D}_{26}\frac{\partial^4 w}{\partial x\partial y^3} + \mathrm{D}_{22}\frac{\partial^4 w}{\partial y^4} = q(x, y), \quad (1)$$

где $q(x, y)$ – действующая на плиту нагрузка;
$W = W(x, y)$ – функция прогиба пластинки.

Графен имеет два различных модуля Юнга в направлении осей Ox и Oy, а значит его можно считать ортотропным материалом. Ортотропный материал – такой материал, у которого в каждой точке имеется три плоскости упругой симметрии. Пусть три плоскости упругой симметрии совпадают с координатными плоскостями, тогда $a_{16} = a_{26} = 0$. Упростим основное дифференциальное уравнение теории изгиба тонких плит (1). Введем технические константы:

$$a_{11}=1/E_1,\ a_{22} = 1/E_2,$$
$$a_{12} = -\frac{\vartheta_1}{E_1} = -\frac{\vartheta_2}{E_2},\ a_{66} = 1/G,$$

где E_1 – модуль Юнга вдоль оси OX,
E_2 – модуль Юнга вдоль оси OY

$$E_i = \frac{2\Delta U}{\varepsilon^2 Fl};$$

υ_1, υ_2 – коэффициенты Пуассона вдоль осей Ox, Oy соответственно;
G – модуль Юнга второго рода:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}.$$

Выразим приведенные коэффициенты деформации и жесткости через модули упругости:

$$B_{11} = a_{22}/(a_{11}a_{22} - a_{12}{}^2) = \\ = E_1/(1 - \vartheta_1\vartheta_2),\ B_{22} = E_2/(1 - \vartheta_1\vartheta_2),$$

$$B_{12} = \vartheta_1 E_2/(1 - \vartheta_1\vartheta_2) = \\ = \vartheta_2 E_1/(1 - \vartheta_1\vartheta_2),\ B_{16} = \\ = B_{26} = 0,\ B_{66} = 1/a_{66} = G,$$

$$D_{11} = \frac{E_1 h^3}{12(1-\vartheta_1 \vartheta_2)} = D_1,$$
$$D_{22} = \frac{E_2 h^3}{12(1-\vartheta_1 \vartheta_2)} = D_2,$$
$$D_{12} = \frac{\vartheta_1 E_2 h^3}{12(1-\vartheta_1 \vartheta_2)} = \frac{\vartheta_2 E_1 h^3}{12(1-\vartheta_1 \vartheta_2)};$$
$$D_{16} = D_{26} = 0,$$
$$D_{66} = \frac{G h^3}{12} = D_\text{k},$$
$$D_3 = D_{12} + 2D_{66} = \vartheta_2 D_1 + 2D_\text{k} = \vartheta_1 D_2 + 2D_\text{k}.$$

Уравнение для функции прогиба W для ортотропного материала принимает вид:

$$D_1 \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2D_3 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + D_2 \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} = q(x, y). \quad (2)$$

2. Размерный эффект

В нашей работе мы также рассмотрели влияние размерного эффекта на значения модулей Юнга E_x и E_y и жесткостей D_1, D_2, D_3 (рис. 1–5). В ходе исследования мы постепенно увеличивали линейные размеры образцов, таким образом было проведено 60 отдельных экспериментов. В результате получены экспериментальные данные, которые позволили вычислить значения соответствующих модулей Юнга и жесткостей, которые являются коэффициентами при частных производных в уравнении (2).

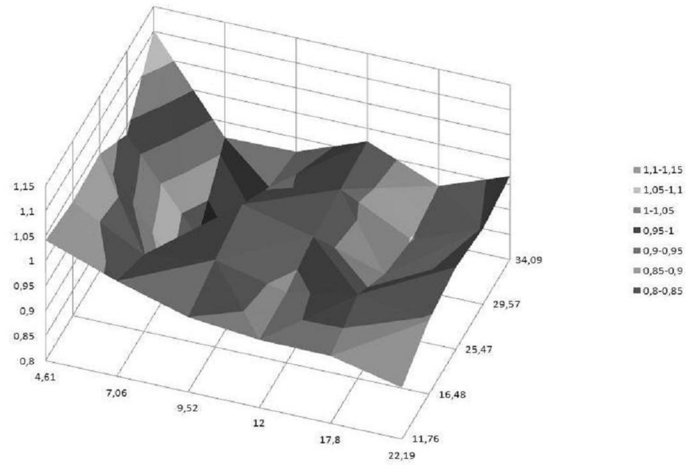

Рис. 1. Размерный эффект для модуля Юнга E_x
(линейные размеры приведены в ангстремах, значения модуля Юнга – в ТПа)

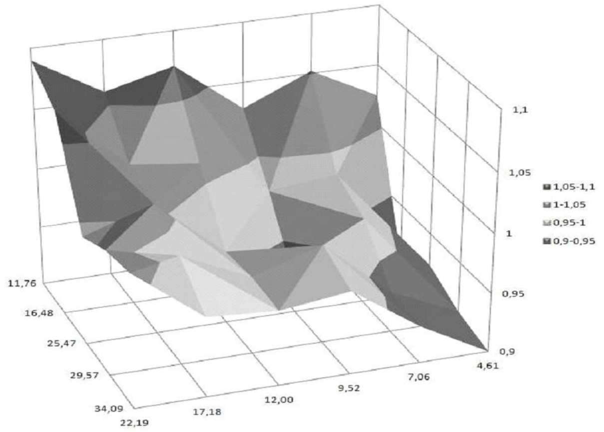

Рис. 2. Размерный эффект для модуля Юнга E_y
(линейные размеры приведены в ангстремах, значения модуля Юнга – в ТПа)

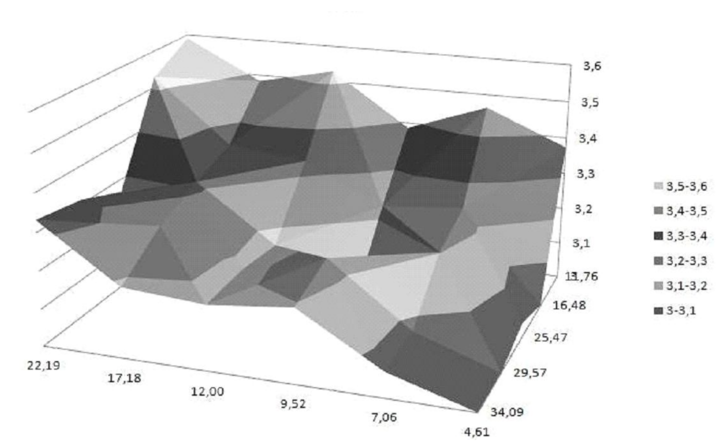

Рис. 3. Размерный эффект для изгибной жесткости D_1
(линейные размеры приведены в ангстремах, значения жесткости – в ТПа*м^3)

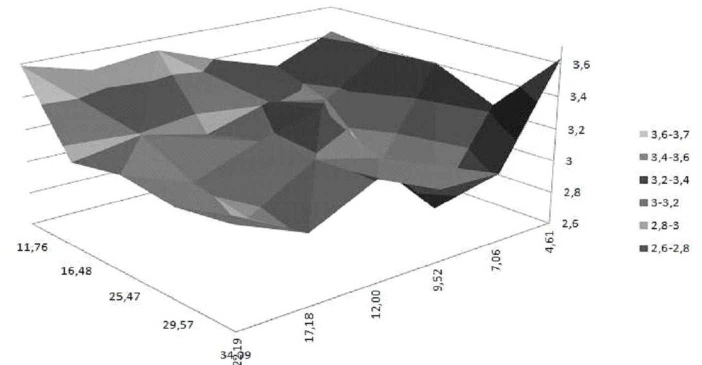

Рис. 4. Размерный эффект для изгибной жесткости D_2 (линейные размеры приведены в ангстремах, значения жесткости – в ТПа*м^3)

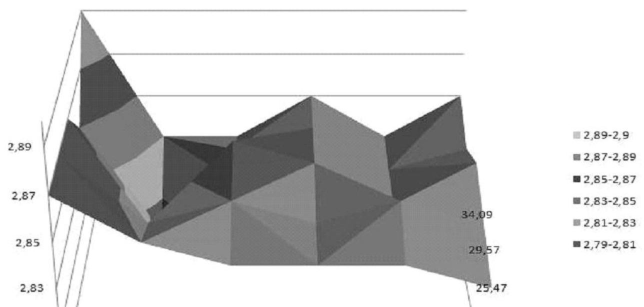

Рис. 5. Размерный эффект для крутильной жесткости D_3 (линейные размеры приведены в ангстремах, значения жесткости – в ТПа*м^3)

3. Квантовая модель графена: метод линейной комбинации атомных орбиталей

Метод ЛКАО (или метод сильной связи) был ранее представлен в [1] и модифицирован для изучения стабильности углеродных нанокластеров. В рамках данного метода полная энергия системы ионных ядер и валентных электронов записывается следующим образом:

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep} + E_{vdW}. \tag{3}$$

В данном выражении E_{bond} – энергия связи структуры, которая вычисляется как сумма энергий одночастичных заполненных состояний. Эти энергии находятся в результате решения уравнения Шредингера

$$\mathbf{H} \,|\, щ_n \rangle = е_n \,|\, щ_n \rangle, \qquad (4)$$

где $\mathbf{H}$ – одноэлектронный гамильтониан;
ε_n – энергия n-го одночастичного состояния.

Волновые функции $|\, \psi_n \rangle$ могут быть аппроксимированы линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО)

$$|\, щ_n \rangle = \sum_{lб} C_{lб}^n \,|\, \varphi_{lб} \rangle, \qquad (5)$$

где $\{\varphi_{n\alpha}\}$ – ортогональный базисный набор;
l – индекс квантового числа;
α – обозначает ионы.

Матричные элементы в уравнении (4) были вычислены после подбора подходящих данных, полученных из эксперимента.

Терм E_{rep} в уравнении (3) – феноменологическая энергия, которая представляет собой отталкивательный потенциал. Эта энергия может быть представлена в виде суммы парных потенциалов

$$E_{rep} = \sum_{б,в\rangle б} V_{rep}(r_{\alpha\beta}), \qquad (6)$$

где V_{rep} – парный потенциал между атомами α и β. Этот потенциал описывает взаимодействие между связанными и несвязанными атомами [1]:

$$V_{rep} = V_{ij\gamma}^0 \left(\frac{1.54}{r_{\alpha\beta}} \right)^{2.796} \times$$
$$\times \exp\left\{ 2.796 \left[-\left(\frac{r_{\alpha\beta}}{2.32} \right)^{22} + \left(\frac{1.54}{2.32} \right)^{22} \right] \right\}, \qquad (7)$$

где i и j – орбитальные моменты волновой функции, γ представляет тип связи (σ or π). Значения параметров $V_{ijг}^0$: $V_{ssy}^0 = -4.344$; $V_{sp\sigma}^0 = 3.969$; $V_{pp\sigma}^0 = 5.457$; $V_{pp\pi}^0 = -1.938$ eV [1].

4. Результаты

Вычислены значения модуля Юнга, модуля Юнга второго рода для графена и рассчитаны жесткости. Результаты приведены в таблице 1. Для сравнения: модуль сдвига для алмаза составляет 478 ГПа, а модуль Юнга для стали 210 ГПа. Для образцов графена микронных размеров были получены значения модуля Юнга 1,0 ± 0,1 ТПа [3]. Это достаточно хорошо согласуется с полученными здесь результатами: с увеличением размеров образца модуль Юнга будет увеличиваться, стремясь к определенному значению (по аналогии с углеродными нанотрубками [1]).

Таким образом, зная жесткости и приведенные коэффициенты деформации B_{ij} для графена (табл. 2), мы можем записать систему для определения главных и касательных напряжений, а также и уравнение для функции прогиба $W(x, y)$. Следовательно, зная коэффициенты уравнения для функции прогиба, можно решать задачу изгиба графеновой наноплиты.

Таблица 1

Значения модуля Юнга первого и второго рода, коэффициентов Пуассона

Модуль Юнга E_x (E_1), ТПа	Модуль Юнга E_y(E_2), ТПа	Коэффициент Пуассона ν_1	Коэффициент Пуассона ν_2	Модуль сдвига G_x, ТПа	Модуль сдвига G_y, ТПа
0,852	0,671	0,92	0,062	0,39	0,32

Таблица 2

Значения приведенных коэффициентов деформации и жесткостей

B_{11}	B_{22}	B_{12}	B_{66}	D_1, ТПа * м^3	D_2, ТПа * м^3	D_3, ТПа * м^3
0,8568	0,6749	0,0620	0,3902	2,806 * 10^{-30}	2,211 * 10^{-30}	2,243 * 10^{-30}

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глухова, О. Е. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок «zig-zag» и «arm-chair» от геометрических параметров» / О. Е. Глухова, О. А. Терентьев // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, вып. 7. – С. 1329–1335.

2. Лехницкий, С. Г. Анизотропные пластинки / С. Г. Лехницкий. – М. : Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1957. – 463 с.

3. Changgu, Lee. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene / Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone // Science. – 2008, 18 July. – Vol. 321. – P. 385–388.

STUDY THE INFLUENCE OF THE LINEAR DIMENSIONS OF NANOPLATE ON THE VALUES OF YOUNG'S MODULUS AND HARDNESS

O.E. Glukhova, S.S.Vetsel

Experimentally found that the Young's modulus of graphene to 5 times more of Young's modulus of steel. Currently exploring other elastic properties of graphene, in particular the stiffness, Poisson's ratio, a function of deflection, etc. The purpose of this study is to determine the stiffness and the construction of the equation of deflection loaded equilateral-layer graphene plate size ~32 nm by the method of linear combination of atomic orbitals (LCAO) using elasticity theory of thin plates, and determination of the size effect for the elastic characteristics.

Key words: *graphene, Young's modulus, stiffness equation of the deflection, Hooke's law, size effect, method of linear combination of atomic orbitals.*