

УДК 541.68

Квантово-механическое исследование механизма деформации и разрушения графена

Ю.Г. Яновский¹, Е.А. Никитина¹, Ю.Н. Карнет¹, С.М. Никитин^{1,2,3}¹ Учреждение Российской академии наук Институт прикладной механики РАН, Москва, 119991, Россия² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, МГУ, Москва, 119991, Россия³ Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Россия

В работе в рамках квантово-механического подхода исследованы микроскопические механизмы и характеристики деформации и разрушения графена при его одноосной деформации. Пространственное строение листка графена, теплота его образования и силы деформации были рассчитаны на наноскопическом уровне. Деформации и разрушения описывали в рамках метода механохимической координаты деформации, при этом силы деформации рассчитывали как градиенты энергии по механохимической координате деформации. С использованием этих сил в рамках традиционного макроскопического подхода на основе соотношений линейной теории упругости были определены характеристики деформации и разрушения графена. Хотя силы деформации, использованные при расчете деформационных характеристик, явно имеют наноскопический характер, результаты расчетов показали хорошее соответствие с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: квантовая механика, одноосная деформация, прочность, модули упругости, графен

Quantum mechanics study of the mechanism of deformation and fracture of graphene

Yu.G. Yanovsky¹, E.A. Nikitina¹, Yu.N. Karnet¹ and S.M. Nikitin^{1,2,3}¹ Institute of Applied Mechanics RAS, Moscow, 119991, Russia² Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991, Russia³ Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198, Russia

In the work, the microscopic mechanisms of uniaxial deformation and fracture of graphene are investigated in the framework of quantum mechanics. The spatial structure of the graphene sheet, the heat of its formation and the deformation forces are calculated at the nanoscale level. The deformation and fracture are described by a mechanochemical strain coordinate method and the deformation forces are calculated as energy gradients for the mechanochemical strain coordinate. Using these forces and traditional macroscopic approach with relations of linear theory of elasticity, the strain and fracture characteristics of graphene are determined. Despite the clearly defined nanoscopic character of the deformation forces used in calculation of the strain characteristics, the calculation results agree well with known experimental data.

Keywords: quantum mechanics, uniaxial deformation, strength, elastic moduli, graphene

1. Введение

Проблемы моделирования всегда были актуальны при изучении механических свойств материалов с учетом их структуры, поскольку решение этих проблем приводит к количественным зависимостям макроскопических характеристик деформирования, прочности и сопротивления разрушению материала от параметров структуры. В многообразии новых материалов особое место занимают материалы, имеющие наномасштабную структуру (наноматериалы) и материалы, наполненные наноструктурными частицами нано- и микромасштабов (нанокомпозиты). Этим материалам, как правило, при-

сущи высокие значения характеристик деформирования, прочности и трещиностойкости, что обуславливает их перспективность для различных применений в промышленности. Среди активно исследуемых наноматериалов выделяются углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки, фуллерены, графен и т.д. Они могут выступать как в качестве отдельных нанообъектов, так и в виде перспективных наполнителей матриц других материалов.

Для реальных экспериментов на наномасштабных объектах требуется сложная, высокоточная и дорогостоящая аппаратура. Схемы проведения экспериментов

часто уникальны и инновационны, поэтому, хотя количество выполняемых лабораторных экспериментов растет, они пока не отличаются многообразием. Отсутствуют стандартизированные схемы механических испытаний наноструктурных объектов. В этих условиях особую роль приобретает аналитико-численное моделирование их механического поведения. Проведение компьютерного моделирования позволяет устанавливать взаимосвязь между эффективными характеристиками деформирования, прочности и трещиностойкости на микро- и макроуровнях и параметрами наноструктуры. При этом теоретическое моделирование становится важным инструментом при проектировании наноматериалов и нанокомпозитов, в ряде случаев восполняющим недостаточность экспериментальных данных.

Особенностью произведенных расчетов является сочетание наноскопического и макроскопического подходов. Основой наноскопического подхода является представление деформации и разрушения как механохимической реакции. При таком подходе сила деформации и сама деформация описываются градиентом энергии по выбранной координате механохимической реакции. Это позволяет использовать для расчета сил деформации квантово-механическое приближение. Что касается механических характеристик вещества или объекта, то для их расчета используются соотношения линейной теории упругости, в которые вносится сила деформации, определенная квантово-механически. Несмотря на макроскопический характер этих величин такой подход оказался очень успешным применительно к большому набору микро- и нанообъектов [1–5].

Настоящая работа посвящена моделированию деформации и разрушения графена. Графен представляет собой монослой атомов углерода, соединенных в гексагональную (шестигранную) кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость (единичный слой) графита, отделенную от объемного кристалла. Часто графеновые пленки представляют как раскатанные в одной плоскости углеродные нанотрубки, сцепленные друг с другом на очень большом «листе» атомарной толщины.

Основной из существующих в настоящее время способов получения графена [6, 7] строится на механическом отщеплении или отшелушивании слоев графита. Он позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. Этот метод не предполагает масштабного производства, поскольку это ручная процедура.

Каждый атом графеновой плоскости ковалентно связан с тремя соседними. Но так как атом углерода четырехвалентен, четвертый валентный электрон оказывается лишним. Из этих электронов формируются эффективно неспаренные электроны, определяющие особые электронные свойства графена [8], так что этот материал может стать будущей основой наноэлектроники и заме-

нить кремний в интегральных микросхемах. По оценкам графен обладает уникально большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью (~ 1 ТПа [9, 10] и $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт \cdot м $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$ [11] соответственно). Все это делает графен перспективным материалом для использования в самых различных приложениях. Однако поскольку графен впервые был получен только в 2004 г. [6], он еще недостаточно хорошо изучен и привлекает к себе повышенный интерес.

2. Квантово-механические методы моделирования

Основным квантово-механическим методом, в рамках которого в настоящей работе проводилось моделирование структуры и механических свойств графена, был выбран полуэмпирический метод NDDO с параметризацией AM1 [12]. Этот метод реализован в рамках оригинального пакета CLUSTER1. Применяемый метод предназначен для расчета базовых структурных и энергетических характеристик многоатомных наноразмерных кластеров в основном электронном состоянии. В используемом методе ошибка при расчете длин связей составляет в среднем 0.001 нм, валентные углы рассчитываются с точностью до нескольких градусов, а теплоты образования рассчитываются с точностью до 0.5–1.0 ккал/моль [12]. Эти значения имеют тот же порядок, что и типичные ошибки в данных, полученных экспериментальным путем. Таким образом, применяемый метод хорошо воспроизводит экспериментальные геометрические и энергетические характеристики молекулярных систем, не уступает неэмпирическим расчетам по точности при рассмотрении геометрических и энергетических характеристик, однако значительно выигрывает в скорости счета.

Вычислительный эксперимент проводился в кластерном приближении [13], в котором пластинка графена моделировалась кластерами достаточно большой величины (длиной до нескольких десятков нанометров и до сотни атомов). Оборванные валентности атомов углерода на границе модельного кластера насыщались атомами водорода.

3. Приближение механохимической координаты деформации

Для моделирования перестройки структуры кластера графена при увеличении деформации и для анализа микроскопических характеристик деформации молекулярной системы вычислительный эксперимент построен по аналогии с реальными механическими испытаниями в режиме активного нагружения. Однако в реальном эксперименте к образцу прикладывается активная нагрузка (задается сила деформации или давление), и затем рассматривается изменение формы и измеряется удлинение образца. В компьютерном эксперименте в связи со спецификой моделирования изначально

но пошагово задаются удлинения молекулярной системы, а сила деформации рассчитывается.

Далее приведем описание схемы вычислительного эксперимента. Вначале осуществляются построение и минимизация в квантово-механическом расчете микроскопической модели молекулярной системы. Затем выбирается механохимическая координата деформации, изменение которой позволяет описать требуемую последовательность деформационных состояний. Микроскопическая координата деформации задается двумя группами атомов, определяющих плоскости приложения «деформирующей» силы, направление и вид деформации. Вычислительный эксперимент состоит в последовательной пошаговой деформации молекулярной системы из стабильного исходного состояния до разрыва связей и разрушения вдоль механохимической координаты деформации. Полная оптимизация пространственного строения молекулярной системы проводится в рамках квантово-механического расчета на каждом шаге. Определяющие механохимическую координату деформации атомы исключены из процесса оптимизации. Сила деформации F_i , полученная для i -й механохимической координаты деформации, определяется как градиент полной энергии системы по этой координате.

4. Расчет механических характеристик

Полученные в наноскопическом квантово-химическом расчете силы деформации F_i , рассчитанные для каждой механохимической координаты деформации, используются для расчета деформационных и прочностных характеристик графена. Для этого применяется традиционный макроскопический подход на основе соотношений линейной теории упругости.

При этом рассматриваются такие величины, как суммарная сила деформации молекулярной системы $F = \sum F_i$, начальная длина листа графена $L_{0_z(a)}$, шаг удлинения δL , удлинение листа графена $\Delta L = L - L_{0_z(a)}$, в частности $\Delta L_{cr} = L_{cr} - L_{0_z(a)}$ — удлинение листа графена при разрушении (разрыве) связей, площадь нагружения, т.е. площадь «торца» листа графена, к которой прилагается сила деформации $S = hL_{0_z(a)}$, где h — параметр, характеризующий толщину листа графена, принимаемый, как правило, равным 0.335 нм (экспериментально измеренная толщина пластинки графита [14]).

Искомые деформационные и прочностные характеристики рассчитываются на основе закона Гука:

$$F = \frac{ES}{L_0} \Delta L = k \Delta L.$$

К этим величинам относятся напряжение, приложенное к объекту:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{\sum F_i}{S},$$

относительное удлинение графена

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0},$$

модуль Юнга

$$E = \frac{F}{S} \frac{L_0}{\Delta L} = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

коэффициент жесткости

$$k = \frac{S}{L_0} E,$$

работа деформации

$$A_{\text{разр}} = \sum \Delta F_i \Delta L_i A.$$

Кроме того, разрушение связей в графене характеризуется теплотой образования ΔH_{cr} , напряжением σ_{cr} , деформацией ε_{cr} при критическом (максимальном) значении силы деформации F_{cr} , а также величиной энергии разрыва одной C–C-связи в графене

$$\Delta H_{\text{св}} = \frac{\Delta H_{cr} - \Delta H_0}{N}.$$

5. Особенности квантово-механического расчета графена

Основное состояние графена синглетное, что, казалось бы, должно приводить к использованию обычных квантово-химических схем расчетов, основанных на приближении закрытых оболочек. Однако вследствие наличия у графена слабо взаимодействующих лишних электронов при его расчете следует учитывать спины электронов, в результате чего расчет электронных свойств нужно вести в приближении открытых оболочек с учетом полного конфигурационного взаимодействия. Термин «лишние электроны» вводится для обозначения того факта, что число валентных электронов каждого из углеродных атомов графена на единицу больше числа присоединенных к нему атомов. Проведение расчетов такого рода в настоящее время не представляется возможным для систем, содержащих более двух атомов. Вследствие этого на практике используются однотерминантные методы Хартри–Фока (UHF).

В настоящей работе было показано, что приближение Хартри–Фока применимо к описанию электронных характеристик графена с хорошей точностью. При этом были выявлены следующие отличительные характеристики:

1. Энергии $E_{S=0}^{\text{RHF}}$ и $E_{S=0}^{\text{UHF}}$ синглетного состояния, вычисленные в приближениях ограниченного RHF и неограниченного UHF метода Хартри–Фока соответственно, не совпадают, вследствие чего их разность, названная энергией радикализации E_{rad} и определенная как $E_{\text{rad}} = E_{S=0}^{\text{RHF}} - E_{S=0}^{\text{UHF}}$, отлична от нуля.

2. UHF-решение выявляет в синглетном состоянии отличную от нуля спиновую плотность на атомах $D_A^{(1)}$, определяемую как $D_A^{(1)} = \sum_{i \in A} P_{ii}^{(1)\alpha} - P_{ii}^{(1)\beta}$, где P_{ii}^{α} и

P_{ii}^{β} — элементы матрицы плотности для электронов со спином α и β соответственно.

3. Собственное значение $\langle S^2 \rangle^{(1)}$ оператора \hat{S}^2 отлично от нуля.

Появление ненулевой спиновой плотности и полного спина обусловлено исключением части и/или целого лишнего электронов из ковалентного спаривания, т.е. появлением эффективно неспаренных электронов. Распределение таких неспаренных электронов описывается функцией плотности, которая в УНФ-приближении имеет вид: $DS = 2PS - (PS)^2$, где $P = P^{\alpha} + P^{\beta}$ — матрица плотности, а S — матрица перекрывания орбиталей. В случае NDDO-приближения, используемого в настоящей работе, вследствие нулевого перекрывания орбиталей $S = I$, где I — матрица идентичности. В этих условиях матрица плотности D имеет вид: $D = (P^{\alpha} - P^{\beta})^2$. Элементы матриц плотности $P_{ij}^{\alpha(\beta)}$ выражаются через собственные вектора УНФ-решения $P_{ij}^{\alpha(\beta)} = \sum_k^{N^{\alpha(\beta)}} C_{ik}^{\alpha(\beta)} \times C_{jk}^{\alpha(\beta)}$, N^{α} и N^{β} — числа электронов со спином α и β соответственно.

Легко показать, что число эффективно неспаренных электронов на атоме A может быть вычислено как $N_{DA} = \sum_{i \in A} \sum_{B=1}^{NAT} \sum_{j \in B} D_{ij}$, а полное число неспаренных электронов $N_D = \sum N_{DA}$ определяется выражением $N_D = \sum_{i,j=1}^{NORBS} D_{ij}$, в котором суммирование производится по всем орбиталям. Величины N_D и N_{DA} количественно характеризуют молекулярную и атомную химические восприимчивости молекулярного объекта соответственно.

Концепцию радикализации химической связи по мере ее удлинения, количественно описываемую N_D , можно использовать как новую микроскопическую характеристику, описывающую состояние химических связей при деформации. Эта концепция впервые применена в проведенном исследовании деформации и разрушения графена, вследствие чего к набору макроскопических механических величин, характеризующих механические свойства молекулярного объекта, добавились новые величины — полное и парциальное число эффективно неспаренных электронов N_D и N_{DA} , описывающие состояние химических связей в деформируемом объекте.

6. Моделирование деформации и разрушения графена

К настоящему времени существует совсем немного экспериментальных работ, посвященных определению механических характеристик нанографеновой мембраны [9, 10]. Так, в экспериментальной работе [10] под воздействием укола иглой атомно-силового микроскопа

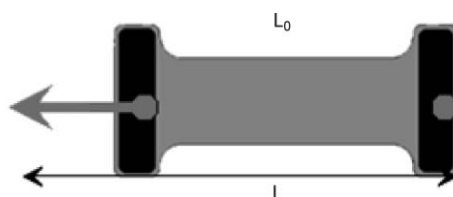


Рис. 1. Схема физического эксперимента по одноосному растяжению

пластинка графена подвергается растяжению и изгибу. Меняется напряжение, прикладываемое к игле микроскопа, и измеряется глубина прогиба мембраны. Эксперимент оканчивается после полного разрыва мембраны. В вычислительном эксперименте, проведенном в настоящей работе, рассматривалось только одноосное растяжение графенового листа, упрощенная схема которого показана на рис. 1. Растяжение происходит относительно крепежа на правом крае объекта при приложении нагрузки на левом крае.

В качестве кластерной модели графеновой мембраны был выбран листок графена (рис. 2), состоящий из 88 атомов и с поперечными размерами $L_{0_z} = 1.22$ нм и $L_{0_a} = 1.14$ нм, где индексы z и a обозначают зигзагообразный и кресельный края листа. Из эксперимента известно [15], что деформационный отклик однослойных углеродных структур на приложение нагрузки зависит от их хиральности. Такой вывод был сделан для однослойных углеродных трубок, и поэтому в настоящей работе также ставилась цель рассмотреть зависимость деформации графена от направления приложения деформации.

Для расчета деформации модели, представленной на рис. 2, были выбраны два нормальных направления по отношению к кресельным и зигзагообразным краям графенового листа, как это показано на рис. 3. Таким

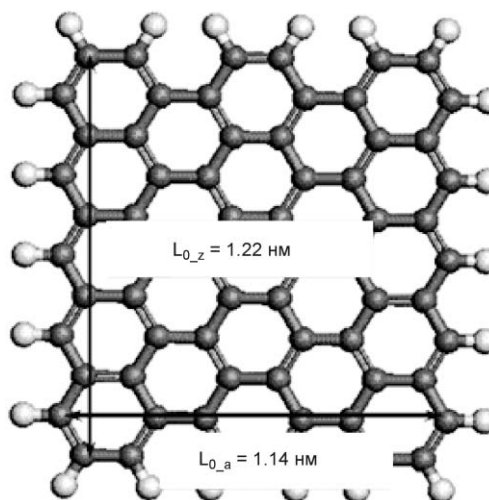


Рис. 2. Модель пластинки графена

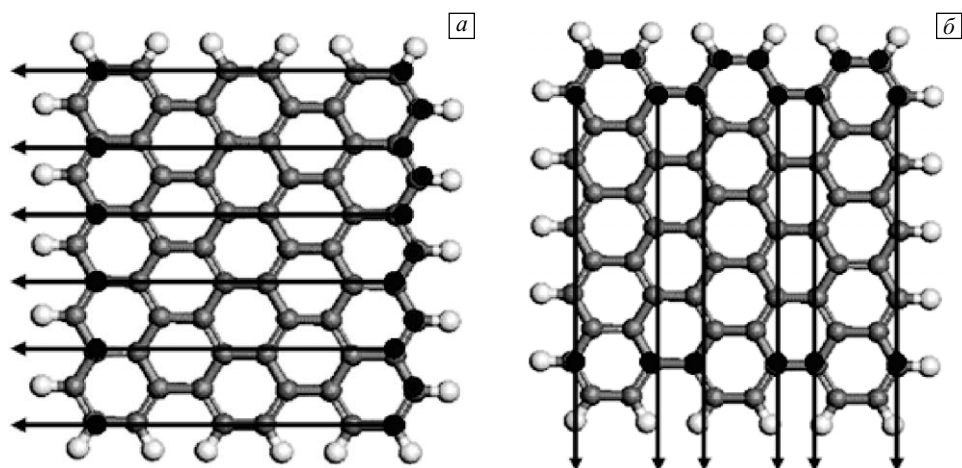


Рис. 3. Механохимические координаты одноосного растяжения графена для деформационных мод типа «зигзаг» (а) и «кресло» (б)

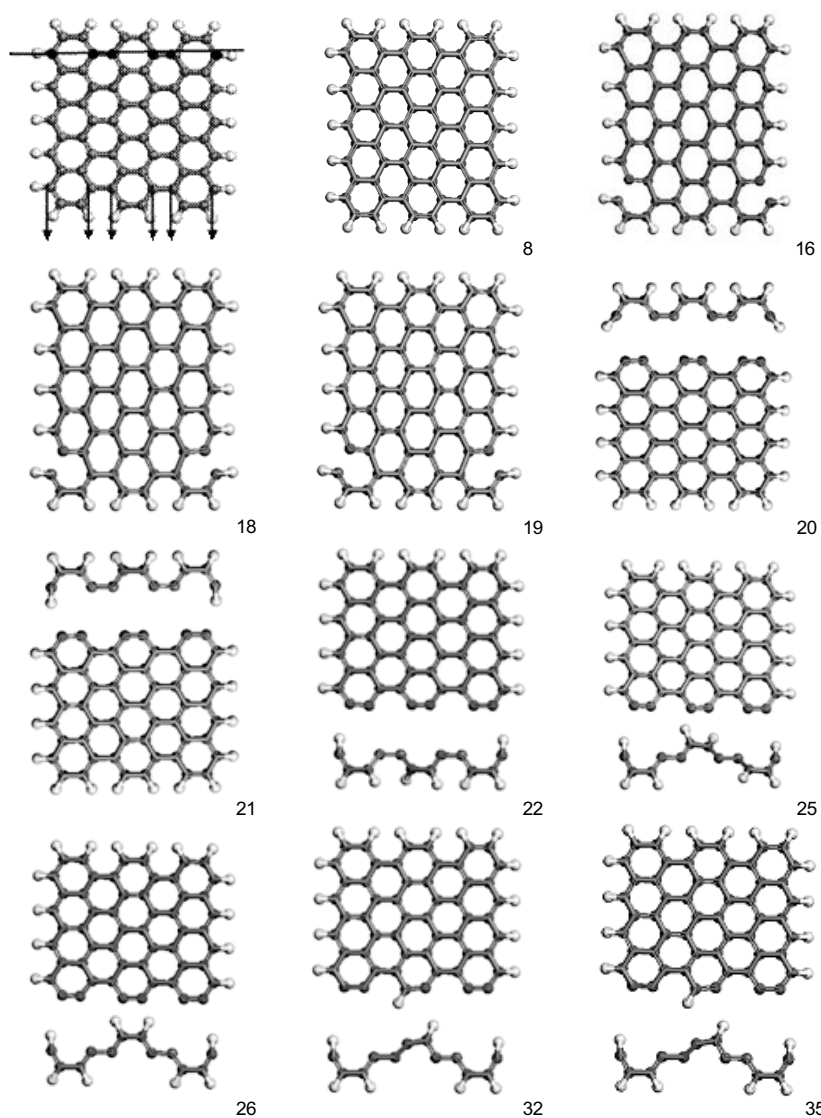


Рис. 4. Изменение структуры графенового листа при пошаговом одноосном растяжении. Деформационная мода «кресло»

образом, вычислительный эксперимент был проведен для двух деформационных мод, обозначаемых ниже как мода «зигзаг» и мода «кресло». Определение соответствующих механохимических координат деформации для упомянутых выше двух мод деформации показано на рис. 3. Концы координат обозначены точками, начальные длины координат равны L_0 , текущая длина координат в обоих случаях составляла $L = L_0 + n\delta L$, где δL — шаг удлинения координаты; n — число шагов. Расчеты выполнены пошаговым удлинением шести механохимических координат с длиной шага $\delta L = 0.01$ нм. Закрепление концов означает иммобилизацию соответствующих атомов в процессе оптимизации структуры объекта в поиске минимума полной энергии. Это обуславливает появление остаточного градиента полной энергии системы на этих координатах, которые, в свою очередь, определяют силы деформации F_i , приложенные к каждой i -й механохимической координате деформации. На языке макроскопической деформации это отвечает ситуации, когда один из концов объекта жестко закреплен, а за второй тянут.

7. Деформация и разрушение графена по типу «кресло»

На рис. 4 приведена серия оптимизированных структур графенового листка, отвечающих различным шагам одноосного растяжения (шаги указаны цифрами). Как видно из рисунка, до 19 шага наблюдается однородное вытягивание листка вдоль механохимической координаты деформации. Но 20-м шаге происходит одновременный разрыв шести C–C-связей, отделяется 12-атомная

цепочка атомов углерода и оставшийся кусок графена сокращается в размере и принимает равновесную форму, характерную для исходного объекта, лишь укороченного на 12 атомов. На протяжении дальнейших шагов деформации происходят конфигурационные изменения в цепочечном осколке, в то время как графеновый фрагмент сохраняет свою форму. Воздействие деформации оканчивается на 32-м шаге, сопровождающимся переходом одного атома водорода с цепочечного фрагмента на графеновый.

Зависимость рассчитанных сил деформации F_i от удлинения, представленная на рис. 5, подтверждает приведенную выше картину деформации образца. Как видно из рисунка, на 20-м шаге силы деформации на всех шести механохимических координатах деформации падают до нуля (или перестают изменяться дальше). Через два шага начинается новое изменение ряда сил, связанное с конфигурационными изменениями в цепочечном фрагменте. Сначала происходит поворот двух атомов водорода относительно центральной связи фрагмента на 180° (первый максимум на 26-м шаге), а затем отторжение атома водорода от цепочки и его переход на графеновый фрагмент (максимум на 32-м шаге). Изменения прекращаются на 34-м шаге. Он соответствует окончанию процесса разрушения графена в данном случае.

На рис. 6 представлена полная сила деформации объекта F в зависимости от удлинения. Полная сила демонстрирует лишь разрушение объекта на 20-м шаге, которое быстро стабилизируется, так что процесс разрушения можно было бы считать завершенным уже на

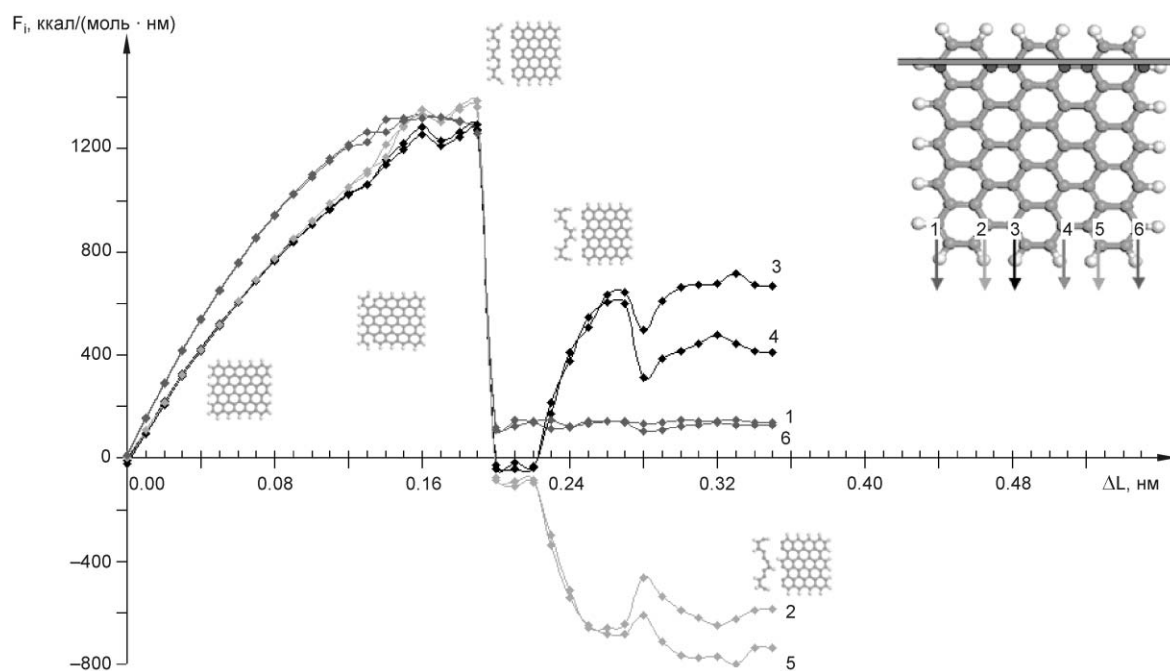


Рис. 5. Зависимость сил деформации F_i i -й механохимической координаты деформации от удлинения. Деформационная мода «кресло»

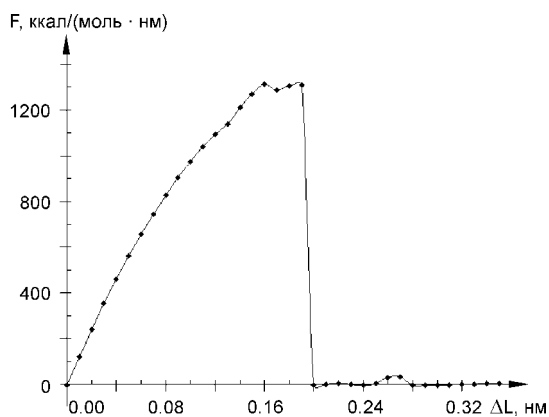


Рис. 6. Зависимость силы деформации F от удлинения. Деформационная мода «кресло»

22-м, 24-м шаге. И в этом смысле полная сила, участвующая в дальнейшем в определении всех механических величин, менее чувствительна к структурным изменениям фрагментов, чем силы деформации отдельных механохимических координат деформации. На рис. 7 представлена зависимость теплоты образования образца от удлинения. Как видно из рисунка, приведенная зависимость качественно повторяет зависимость суммарной силы деформации, указывая на начало процесса разрушения на 20-м шаге и его завершение на 34-м шаге.

Важную информацию о деформационном процессе дает зависимость полного числа неспаренных электронов от удлинения, представленная на рис. 8. Как видно из рисунка, число N_D равномерно растет вплоть до 20-го шага вследствие равномерного растяжения графенового фрагмента, сопровождающегося удлинением С–С-связей. На 20-м шаге вследствие разрыва связей число неспаренных электронов резко увеличивается, сохраняется некоторое время почти постоянным, а затем несколько уменьшается вследствие структурной перестройки цепочечного фрагмента. Эта зависимость свидетельствует также о различной химической активности

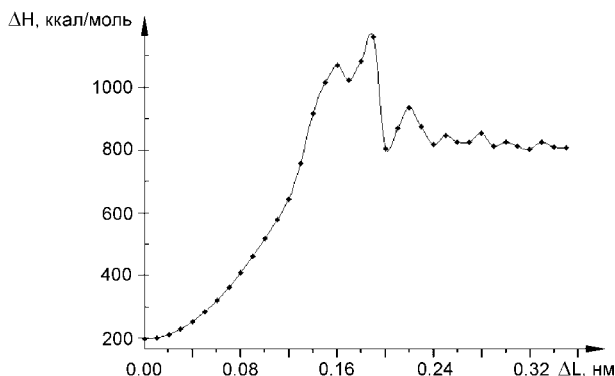


Рис. 7. Зависимость теплоты образования образца от удлинения. Деформационная мода «кресло»

деформируемого объекта в процессе деформации. К 34-му шагу это число достигает постоянного значения, свидетельствуя о завершении процесса разрушения. Результатом этого процесса является образование 12-атомного цепочечного фрагмента, объединяющего атомы углерода в sp^3 -, sp^2 -конфигурации, и укороченного графенового листа, один из краев которого образован атомами в «кресельной» конфигурации. Единственное исключение составляет атом углерода в середине края с присоединенным к нему в процессе разрушения атомом водорода.

8. Деформация и разрушение графена по типу «зигзаг»

Структурное развитие деформации исследованного фрагмента при деформационной моде «зигзаг» представлено на рис. 9. Соответствующие силы деформации на отдельных механохимических координатах деформации в зависимости от удлинения представлены на рис. 10. Полные силы и теплота образования графенового листа показаны на рис. 11 и 12. На рис. 13 представлена зависимость полного числа неспаренных электронов от удлинения.

При сравнении этих рисунков с рис. 4–8 становится очевидным резкое различие отклика графенового листа на изменение деформационной моды от типа «кресло» к типу «зигзаг». В первую очередь, следует обратить внимание на практическое удвоение числа шагов, сопровождающее разрушение листа. Обращает на себя внимание и совершенно другой характер разрушения: вместо отщепляемой цепочки атомов на краю листа и укороченного графенового фрагмента, образующихся при деформации «кресло» уже на 20-м шаге, разделение исходного графенового зона при деформации «зигзаг» происходит лишь в самом конце процесса разрушения. Лист графена разделяется при этом на два одинаковых фрагмента в результате длительного конфигурирования под деформацией зоны разрушения, зарождающейся в середине листа. Данные, представленные на рис. 10–13, количественно описывают процесс последователь-

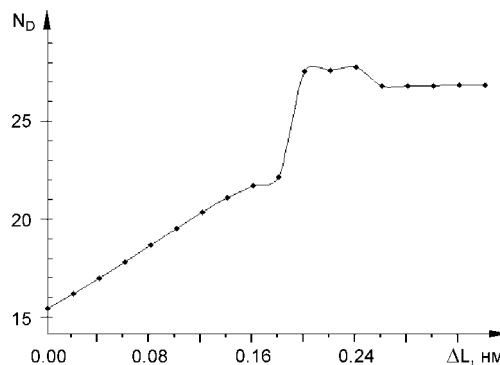


Рис. 8. Зависимость полного числа эффективно неспаренных электронов N_D от удлинения. Деформационная мода «кресло»

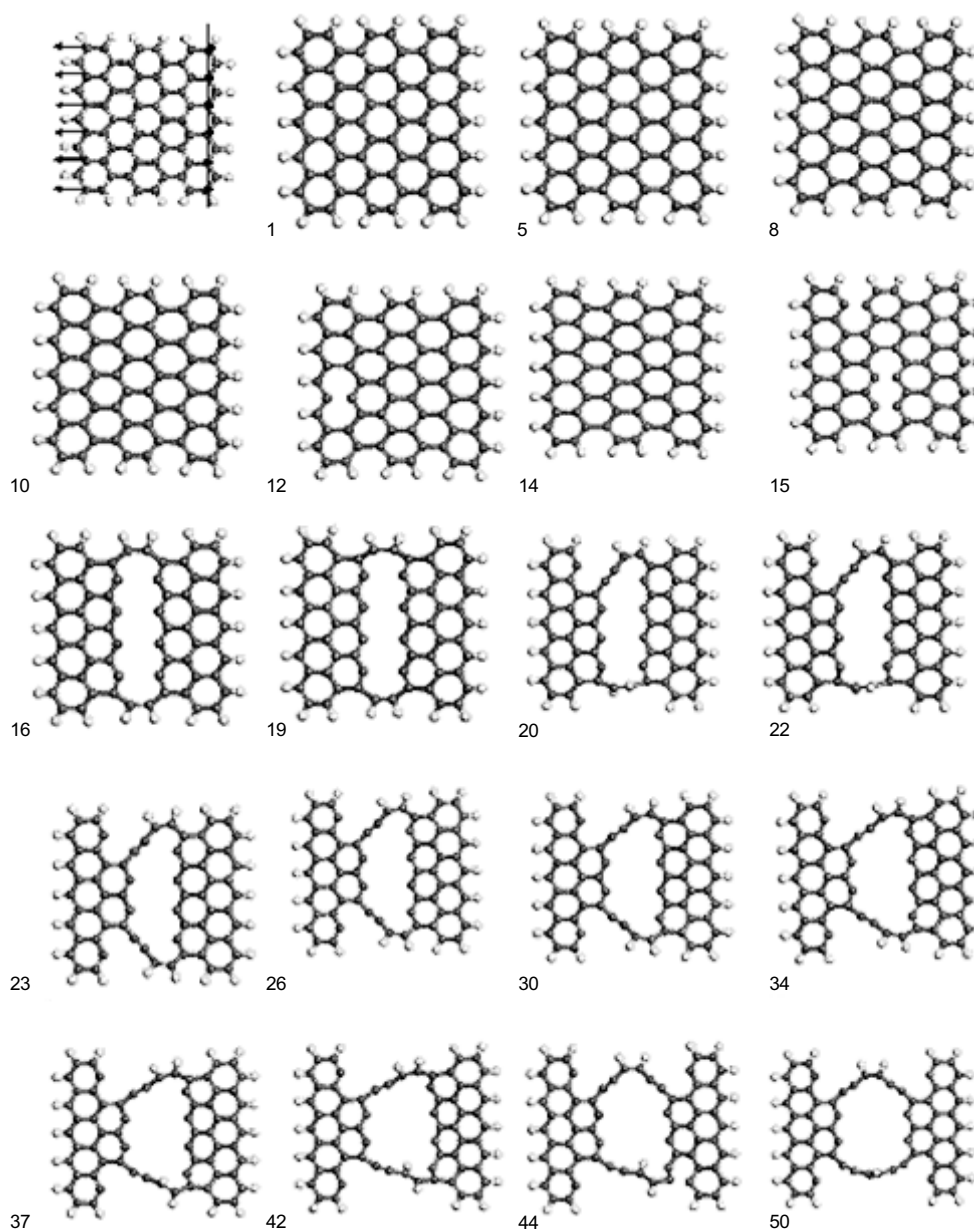


Рис. 9. Изменение структуры графенового листа при пошаговом одноосном растяжении. Деформационная мода «зигзаг»

ного расширения и структурного модифицирования зоны разрушения.

Как и в предыдущем случае, начальные шаги деформации сопровождаются равномерным растяжением графенового листа. Разрыв связей наступает на 14–16-м шаге, при этом важно отметить, что разрыв происходит в центре образца, а не на его конце, как в предыдущем случае. Постепенно в область разрыва вовлекаются все новые и новые связи, что приводит к ступенчатому характеру зависимостей как индивидуальных, так и полной силы деформации от удлинения. На 50-м шаге формируется кольцо, состоящее из углеродных атомов как sp^3 -, так и sp^2 -конфигурации, полный разрыв которого произойдет на 56-м шаге.

Зависимость полного числа неспаренных электронов N_D от удлинения подтверждает разрыв четырех C–C-связей на 14-м шаге. Дальнейшее изменение происходит за счет конфигурационной перестройки области разрыва и сопровождается повторным резким всплеском числа неспаренных электронов N_D на 56-м шаге, обусловленным появлением новых электронов.

9. Сравнительный анализ полученных результатов

При сравнении рис. 9–13, представляющих деформацию-разрушение по типу «зигзаг», с рис. 4–8, относящимся к деформационной моде «кресло», становится очевидным резкое различие отклика графенового листа

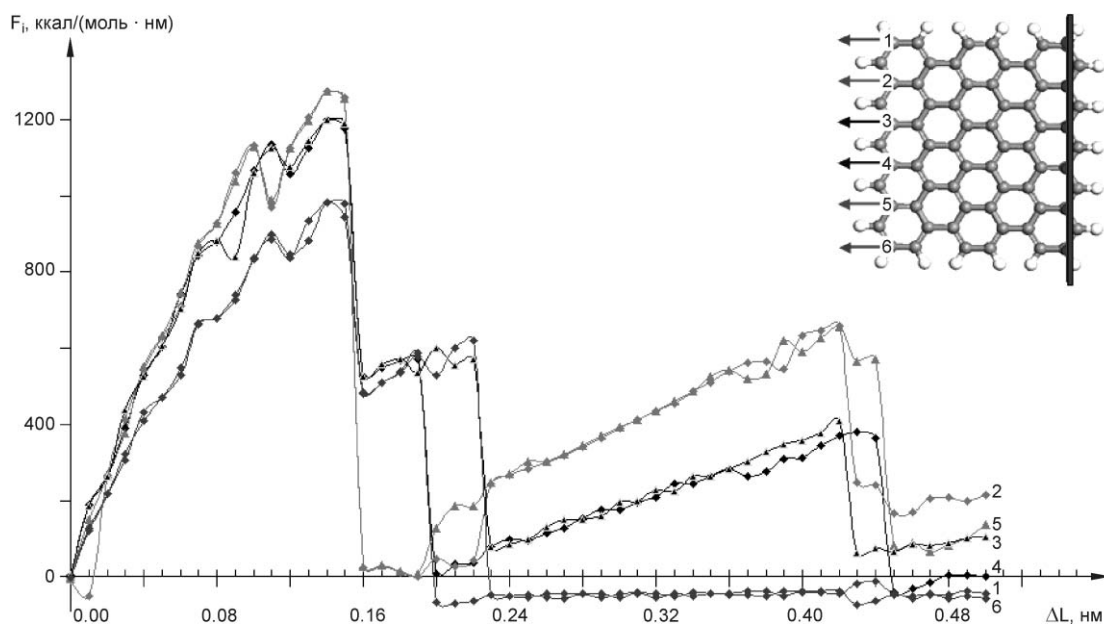


Рис. 10. Зависимость сил деформации F_i i -й механохимической координаты деформации от удлинения. Деформационная мода «зигзаг»

при изменении деформационной моды. Это различие, в первую очередь, касается микроскопического механизма разрушения и заключается в следующем.

1. Переход от деформации «кресло» к деформации «зигзаг» сопровождается практически удвоением зоны разрушения, что проявляется при расчете увеличением числа шагов последовательного удлинения механохимических координат деформации.

2. Изменяется характер разрушения: вместо отщепляемой цепочки атомов на краю листа и укороченного графенового фрагмента, образующихся при деформации «кресло» уже на 20-м шаге, разделение исходного графенового зона при деформации «зигзаг» происходит лишь в самом конце процесса разрушения. Лист графена разделяется при этом на два одинаковых фрагмента в

результате длительного конфигурирования под деформацией зоны разрушения, зарождающейся в середине листа.

3. Относительно растет число неспаренных электронов при деформации по типу «зигзаг», что свидетельствует о значительно большей химической активности в зоне разрушения.

Взятые в совокупности, эти данные свидетельствуют о деформационной асимметрии графена.

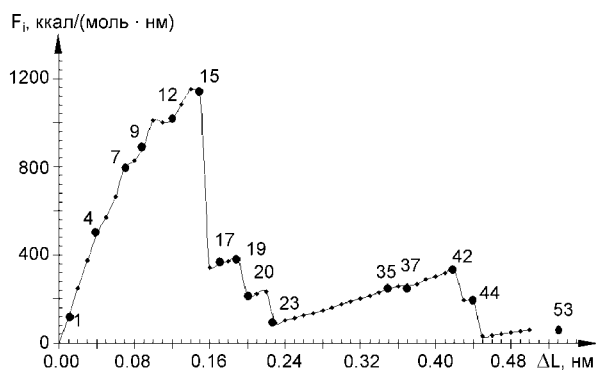


Рис. 11. Зависимость силы деформации F от удлинения. Деформационная мода «зигзаг». Большими кружками отмечены шаги деформации, отвечающие структурам на рис. 9

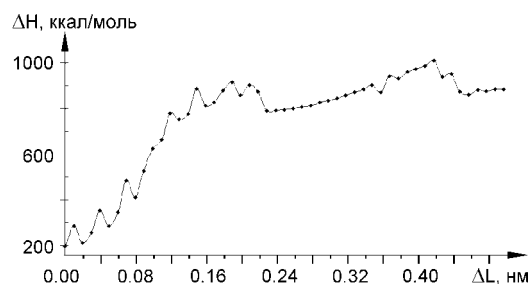


Рис. 12. Зависимость теплоты образования образца от удлинения. Деформационная мода «зигзаг»

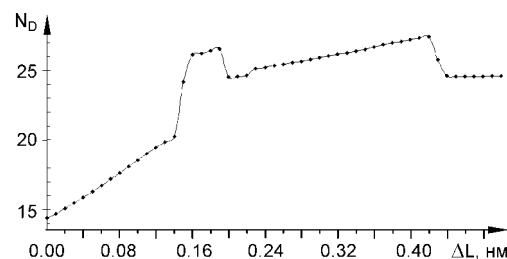


Рис. 13. Зависимость полного числа эффективно неспаренных электронов N_D от удлинения. Деформационная мода «зигзаг»

Таблица 1

Система	ϵ_{cr}	σ_{cr} , 10 ⁹ ГПа	F_{cr} , 10 ⁻⁹ Н	ΔH_{cr} , кДж/моль	$A_{разр}$, кДж/моль	$\Delta H_{св}$, кДж/моль	E , ТПа	k , Н/м
Графен (3, 5) перп. «зигзагу»	0.123	90.5	48.0	3 250.2	1 270.6	405.6	0.737	342.8
Графен (3, 5) перп. «креслу»	0.123	138.6	52.9	3 707.4	1 217.3	481.8	1.127	353.0

Различия в поведении двух деформационных мод графена позволяют сделать заключение об определяющей роли бензольного (гексагонового) кольца графеновой структуры в асимметрии его отклика на механическое воздействие.

Деформационные характеристики графенового листа для обеих деформационных мод представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что механические характеристики для двух деформационных мод существенно разнятся, при этом рассчитанные в настоящей работе модули Юнга графена согласуются с экспериментальными данными [9, 10].

10. Заключение

В настоящей работе проведено исследование механизмов деформации и разрушения графена, подвергнутого одноосному растяжению, на микроскопическом уровне с привлечением соотношений макроскопической механики для определения механических характеристик объекта. Микроскопическое исследование проведено методами квантовой химии в приближении неограниченного метода Хартри–Фока. Полученные результаты позволили вскрыть механизм деформации и разрушения графена. Установлено, что отклики структуры и электронных свойств графенового листа асимметричны по отношению к двум нормальным модам растяжения, направленным вдоль «зигзага» и «кресла» на краях листа. Сделан вывод о том, что эта асимметрия является следствием асимметричного растяжения изолированного бензольного кольца.

Макроскопические механические характеристики графена, полученные на основе результатов квантово-механических расчетов, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, согласуясь с ними как по величине, так и по констатации асимметрии деформации применительно к разным деформационным модам графена.

Литература

1. *Khavryutchenko V., Nikitina E., Malkin A., Sheka E.* Mechanics of nanoobjects. Computational mechanochemistry // *Phys. Low-Dimens. Struct.* – 1995. – V. 6. – P. 65–84.
2. *Nikitina E.A., Khavryutchenko V.D., Sheka E.F., Barthel H., Weis J.* Deformation of poly(dimethylsiloxane) oligomers under uniaxial tension. Quantum-chemical view // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 11355–11365.
3. *Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н., Валиев Х.Х., Луцкина С.А.* Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства // *Физ. мезомех.* – 2005. – Т. 8. – № 5. – С. 61–75.
4. *Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Яновский Ю.Г., Никитина Е.А.* Некоторые аспекты механизма усиления нанокompозитов типа полимер/органоглина // *Мех. комп. мат. констр.* – 2006. – Т. 12. – № 2. – С. 181–188.
5. *Яновский Ю.Г., Власов А.Н., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н.* Анализ теоретической прочности межфазных слоев адсорбционных комплексов полимерных композитных сред // *Мех. комп. мат. констр.* – 2007. – Т. 13. – № 1. – С. 33–41.
6. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science.* – 2004. – V. 306. – P. 666–669.
7. *Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al.* Two-dimensional atomic crystals // *PNAS.* – 2005. – V. 102. – No. 30. – P. 10451–10453.
8. *Chen Zh., Lin Y.-M., Rooks M.J., Avouris Ph.* Graphene nano-ribbon electronics // *Physica E.* – 2007. – V. 40. – No. 2. – P. 228–232.
9. *Bunch J.S., van der Zande A.M. et al.* Electromechanical resonators from graphene sheets // *Science.* – 2007. – V. 315. – P. 490–493.
10. *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.
11. *Wallace P.R.* The band theory of graphite // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 71. – P. 622–634.
12. *Dewar M.J.S., Thiel W.J.* MINDO/3 study of the addition of singlet oxygen (1.DELTA.gO2) to 1,3-butadiene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P. 2338–2339.
13. *Никитина Е.А.* Вычислительное моделирование поверхностей и межфазных слоев нанообъектов // *Мех. комп. мат. констр.* – 2001. – Т. 3. – С. 288–331.
14. *Lu J.P.* Elastic properties of carbon nanotubes and nanopores // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 79. – P. 1297–1300.
15. *Hernández E., Goze C., Bernier P., Rubio A.* Elastic properties of C and B₃C₃N₂ composite nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – P. 4502–4505.

Поступила в редакцию
24.06.2009 г.

Сведения об авторах

Яновский Юрий Григорьевич, д.т.н., профессор, директор ИПРИМ РАН, iam@ipsun.ras.ru
 Никитина Екатерина Александровна, к.х.н., снс ИПРИМ РАН, nikitina.ekaterina@gmail.com
 Карнет Юлия Николаевна, к.ф.-м.н., ученый секретарь ИПРИМ РАН, iam@ipsun.ras.ru
 Никитин Сергей Михайлович, к.х.н., снс НИИЯФ МГУ, nikitin.sergey@gmail.com