

УДК 546.26+544.032.2+544.18

ВАДИМ Э. МАТУЛИС<sup>1</sup>, ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС<sup>1</sup>, Ю. Е. НАГОРНЫЙ<sup>2</sup>,  
В. И. РЕПЧЕНКОВ<sup>2</sup>, академик О. А. ИВАШКЕВИЧ<sup>1</sup>

### ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ГРАФЕНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 13.04.2015

Предложены различные способы расчета механических свойств графена [1–4]. В их основе могут лежать разные молекулярные модели, а также разные способы описания межатомных взаимодействий.

В настоящей работе выполнены расчеты величин модуля Юнга и коэффициента Пуассона моделей графена в зависимости от их размера. Сопоставлены результаты расчетов, полученные с использованием трех принципиально различающихся методов: конечных элементов (МКЭ), полуэмпирических квантовохимических методов, методов *ab initio* и DFT. В МКЭ взаимодействия между атомами описываются простыми функциями. Эти потенциальные функции, определяющие силовое поле молекулы, содержат некоторые параметры (длины связей, валентные углы, силовые постоянные и др.). Полагается, что химические связи характеризуются некоторыми «естественными» длинами и валентными углами, и молекулы строятся так, чтобы в простых случаях сохранить эти величины. Достоинством МКЭ является возможность легко оценить вклад отдельных составляющих в энергию молекул. Однако существенным недостатком МКЭ является множественность силовых полей. Кроме того, предположение о том, что параметры потенциальных функций можно переносить из одной молекулы в другую, часто является некорректным и приводит к существенным ошибкам. При квантовохимических расчетах молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов. Расчет свойств молекул сводится к решению уравнения Шредингера. Квантовохимические методы лишены недостатков, присутствующих МКЭ, однако их использование для расчетов больших систем ограничивается возможностями современной вычислительной техники.

Расчеты в рамках МКЭ были выполнены в приближениях поля центральных сил (CFF) и поля валентных сил (VFF). В первом случае учитывались взаимодействия между химически связанными и ближайшими химически несвязанными атомами [1]. В приближении VFF учитывались только вклады в потенциальную функцию, описывающие деформации валентных связей и валентных углов [1]. Квантовохимические расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian-09 [5], в рамках полуэмпирического метода PM6 [6] и методов DFT [7] и MP2 [8]. Для расчета величин модуля Юнга и коэффициента Пуассона были рассмотрены регулярные пластины графена, размерами от  $3 \times 3$  до  $L0 \times M0$  с шагом по горизонтали в одну, а по вертикали – в две ячейки. Пластины подвергались свободному растяжению по вертикали под действием нагрузки, равномерно распределенной по узлам горизонтальных границ типа «зигзаг». При проведении квантовохимических расчетов свободные валентности краевых атомов углерода были насыщены необходимым количеством атомов водорода. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона рассчитывали по следующей схеме:

- а) проводили полную оптимизацию геометрии свободной пластины графена;
- б) расстояние между краевыми атомами углерода, расположенными на вертикальных границах (рис. 1), увеличивали на 1 % и проводили оптимизацию геометрии при фиксированном увеличенном расстоянии;

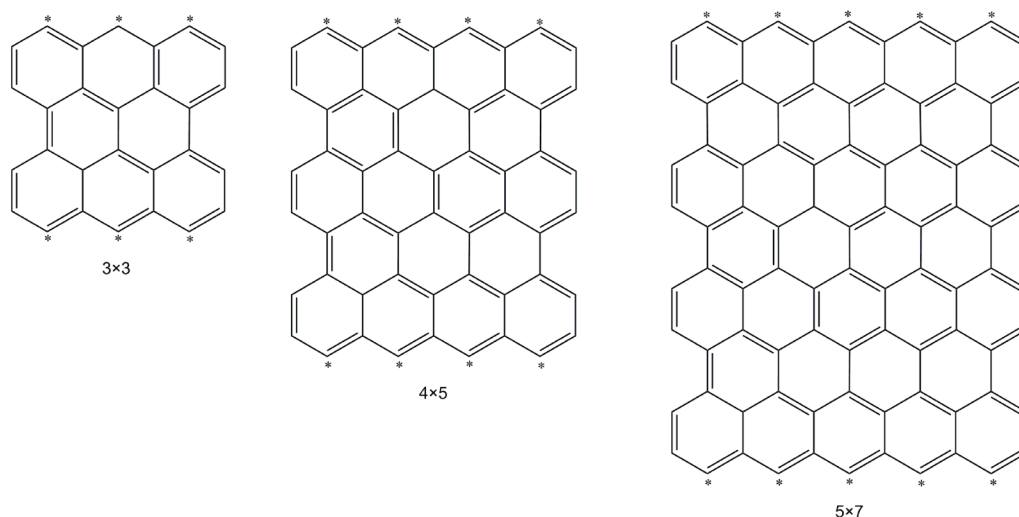


Рис. 1. Модели графена для расчета размерной зависимости упругих свойств

в) рассчитанные значения градиента энергии на указанных атомах использовали для вычисления сил;

г) модули Юнга ( $E$ ) и коэффициент Пуассона ( $\nu$ ) вычисляли по формулам

$$E = \frac{F\ell}{S\Delta l}; \quad \nu = \left| \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \right|,$$

где  $F$  – нормальная составляющая силы;  $S$  – площадь поверхности, по которой распределено действие силы;  $\ell$  – длина пластины;  $\Delta l$  – модуль изменения длины пластины;  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon$  – относительные поперечные и продольные деформации соответственно.

Площадь поверхности  $S$  рассчитывалась как расстояние между крайними фиксированными атомами, суммированное с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом (1,7 Å), умноженное на межслоевое расстояние в графите (3,4 Å).

С целью исследования влияния уровня теории на результаты вычислений для структур  $3 \times 3$ ,  $4 \times 5$  и  $5 \times 7$  выполнены расчеты величин модуля Юнга и коэффициента Пуассона в приближении МКЭ, полуэмпирическим методом PM6, методами DFT и неэмпирическими методами (табл. 1, 2).

Таблица 1. Значения модуля Юнга ( $E$ ) и коэффициента Пуассона ( $\nu$ ) пластин, моделирующих графен, рассчитанные с использованием различных методов (нагрузка приложена к границам типа «зигзаг»)

Структура	$F, 10^{-9}$ Н	$S, \text{Å}^2$	$E, \text{ТПа}$	$\nu$
B3LYP/6-31G(d)				
$3 \times 3$	2,34	28,29	0,827	0,2340
$4 \times 5$	3,23	36,58	0,883	0,2224
$5 \times 7$	4,17	44,90	0,929	0,1995
B3LYP/6-311+G(d,p)				
$3 \times 3$	2,32	28,25	0,821	0,2304
B3LYP/cc-pVDZ				
$3 \times 3$	2,33	28,29	0,824	0,2376
MP2/6-31G(d)				
$3 \times 3$	2,35	28,29	0,832	0,2370

Данные табл. 1 показывают, что результаты DFT и неэмпирических расчетов для малых структур графена хорошо согласуются между собой (табл. 1). Величины модуля Юнга и коэффициента Пуассона, рассчитанные полуэмпирическим методом PM6, удовлетворительно согласуются с данными DFT и неэмпирических расчетов (табл. 1 и 2). При использовании МКЭ наблю-

дается более заметное отклонение рассчитанных характеристик малых пластин, моделирующих графен, от соответствующих величин, вычисленных DFT и неэмпирическими методами.

В связи с тем, что DFT и неэмпирические расчеты больших моделей графена требуют значительных затрат компьютерного времени, исследования размерной зависимости упругих свойств выполнялись в рамках МКЭ и полуэмпирического метода РМ6 (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2. Рассчитанные в рамках МКЭ и полуэмпирического метода РМ6 параметры упругости различных молекул, моделирующих графен (нагрузка приложена к границам типа «зигзаг»)

Структура	CFF		VFF		PM6	
	$E$ , ТПа	$\nu$	$E$ , ТПа	$\nu$	$E$ , ТПа	$\nu$
$3 \times 3 C_{28}$	0,879	0,5057	0,687	0,3448	0,805	0,4157
$4 \times 5 C_{54}$	1,012	0,5248	0,728	0,3278	0,879	0,4120
$5 \times 7 C_{88}$	1,087	0,5311	0,748	0,3169	0,934	0,4144
$6 \times 9 C_{130}$	1,135	0,5336	0,759	0,3096	0,964	0,4059
$7 \times 11 C_{180}$	1,168	0,5345	0,767	0,3043	0,988	0,4045
$8 \times 13 C_{238}$	1,193	0,5349	0,773	0,3003	1,001	0,4014
$9 \times 15 C_{304}$	1,211	0,5350	0,777	0,2973	1,009	0,3994
$10 \times 17 C_{378}$	1,226	0,5349	0,780	0,2948	1,010	0,3989
$11 \times 19 C_{460}$	1,238	0,5347	0,782	0,2928	1,010	0,3990

Все три метода предсказывают монотонное увеличение модуля Юнга с ростом размера образца с выходом графиков на асимптоту (рис. 2). При этом значения, полученные в результате квантовохимических расчетов, лежат между величинами, вычисленными в приближениях CFF и VFF. Из данных табл. 2 и рис. 2 видно, что рассчитанное в рамках полуэмпирического метода РМ6 значение модуля Юнга сходится к 1,01 ТПа, достигая указанного значения для модели  $9 \times 15 (C_{304}H_{50})$ . Эта величина хорошо согласуется с имеющимися литературными данными, полученными экспериментальными и расчетными методами [4] для массивного образца графена.

Рассчитанные методом РМ6 и в приближении VFF значения коэффициента Пуассона монотонно убывают с ростом размера образца (табл. 2 и рис. 2). Для массивного образца эти два метода предсказывают значение коэффициента Пуассона, равное 0,29 (VFF) и 0,40 (РМ6). Приближение CFF, по-видимому, физически не корректно (рис. 2).

Выполненные расчеты показывают, что приближение VFF, основанное на классических представлениях о валентных связях, позволяет получить данные о размерных зависимостях упругих

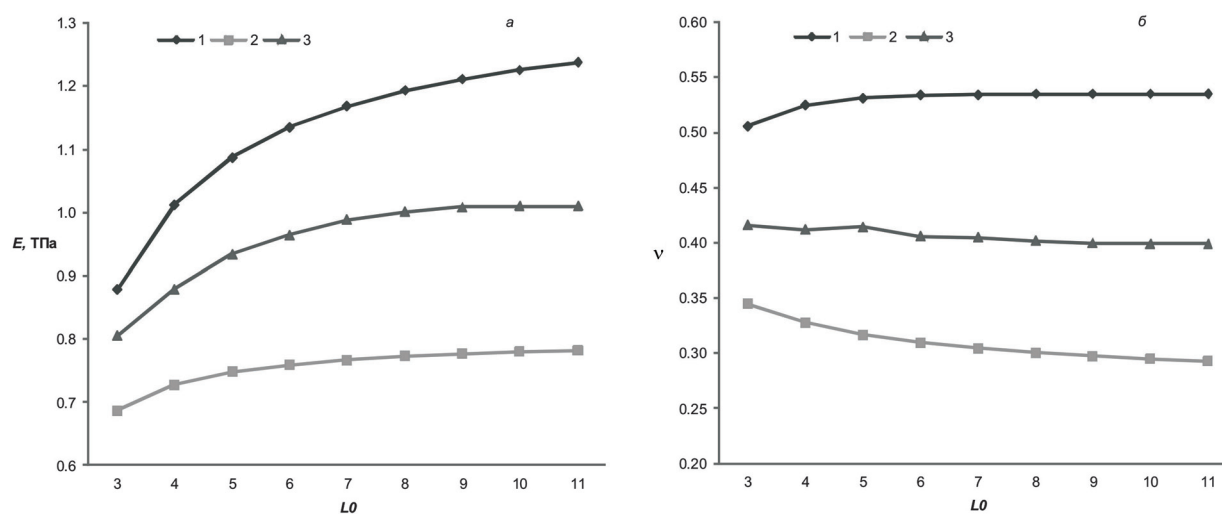


Рис. 2. Расчетные величины модуля Юнга (а) и коэффициента Пуассона (б) в зависимости от числа ячеек вдоль горизонтальной оси ( $L_0$ ): 1 – CFF, 2 – VFF, 3 – РМ6 (нагрузка приложена к границам типа «зигзаг»)

свойств моделей графена, качественно согласующиеся с результатами квантовохимических методов. В свою очередь результаты квантовохимических расчетов (значения силовых постоянных) могут быть использованы для уточнения параметров VFF, что позволит повысить достоверность расчетных данных в рамках МКЭ.

### Литература

1. Li C. // Int. J. Solids Struct. 2003. Vol. 40. P. 2487–2499.
2. Гольдштейн Р. В., Ченцов А. В. // Изв. РАН МТТ. 2005. № 4. С. 57–74.
3. Журавков М. А., Нагорный Ю. Е., Репченко В. И. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 9–10. С. 92–99.
4. Van Lier G., Van Alsenoy C., Van Doren V., Geerlings P. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 326, N 1–2. P. 181–185.
5. Frisch M. J. et al. // Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
6. Stewart J. J. P. // J. Mol. Model. 2007. Vol. 13, N 12. P. 1173–1213.
7. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, N 7. P. 5648–5652.
8. Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M. J. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 153, N 6. P. 503–506.

VADIM E. MATULIS, VITALY E. MATULIS, Yu. E. NAGORNY, V. I. REPCHENKOV, O. A. IVASHKEVICH

matulisvad@gmail.com

### BEHAVIOR OF DIFFERENT MODELS OF GRAPHENE UNDER TENSION

#### Summary

Young's modulus and Poisson's ratio for graphene sheet models have been calculated in the framework of the finite element method as well as using semi-empirical PM6 and *ab initio* and DFT approaches. All three groups of the methods predict a monotonic increase of Young's modulus with increasing a sample size with turning the curves to asymptote for bulk samples. Young's modulus value calculated using quantum-chemical method PM6 converges to 1.01 TPa, reaching this value for the  $9 \times 15$  model ( $C_{304}H_{50}$ ). This value is in a good agreement with the literature data obtained both experimentally and theoretically for a bulk sample of graphene.