

УДК 539.194+544.11

**ДИСКРЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ
МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НАНОКОМПОЗИТАХ**

В.И. Репченков, Ю.Е. Нагорный, А.В. Оковитый
*Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
scienceasn@gmail.com*

Аннотация: Представлен анализ квадратичных силовых полей на границах раздела в композитах.

Ключевые слова: композиционные материалы, углеродные нанотрубки, валентные связи, невалентные связи, граница раздела, нормальные и касательные напряжения.

Комплекс механических свойств материалов включает в себя, прежде, всего упругость, пластичность, прочность и твердость. Соответствующая информация является востребованной при проектировании любого объекта. Технологическое развитие на каждом этапе ставит задачи создания все новых и новых конструкционных материалов с механическими свойствами максимально подходящими для условий функционирования объекта.

Существует два пути улучшения и оптимизации характеристик материалов – создание новых веществ с помощью химических технологий и разработка многокомпонентных систем в виде композитов. В настоящее время активно развивается направление, связанное с использованием в качестве армирующей компоненты наноразмерных структур, в частности, углеродных, что обусловлено их уникальными механическими свойствами: жесткостью на уровне 1 ТПа и высокой прочностью. В наибольшей степени находят применение нанотрубки [1].

Возможность управления свойствами композиционных конструкционных материалов предполагает знания механики и геометрии их составляющих [2]. На сегодняшний день, несмотря на значительное число теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию механических свойств графена, нанотрубок и фуллеренов приходится констатировать, что пока получена лишь самая общая информация. Например, теоретические исследования ведутся при учете валентных связей и связей атомов через один. Также, не смотря на большое количество работ в различных дисциплинах, полученной информации не хватает для полного, отчетливого понимания процессов, которые протекают на границах раздела сред в твердой фазе. К примеру, результаты экспериментов по изучению взаимодействия нанотрубок с различными видами полимерных матриц зачастую противоречат друг другу [3].

Трудно переоценить то значение, которое имеют для развития науки простейшие физические и механические модели. Одной из них является модель линейной цепочки одномерных гармонических осцилляторов (см. рис. 1), используемая при изучении колебательных и волновых процессов в целом ряде научных дисциплин от физики кристаллов до квантовой химии и молекулярной биологии [4].

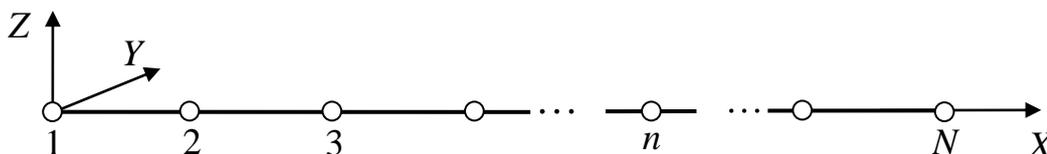


Рис. 1. Линейная цепочка связанных атомов.

Математическая модель этой системы представляет собой матричное уравнение движения, которое связывает ускорения материальных точек $\bar{\ddot{P}}$, их перемещения \bar{P} и внешние силы \bar{F} :

$$[m]\bar{\ddot{P}} = \bar{F} - [k]\bar{P}. \quad (1)$$

В аналитической механике и методе конечных элементов (МКЭ) матрицы $[m]$ и $[k]$ называются матрицей инерции и матрицей жёсткости. В других дисциплинах, где используется аппарат классической механики, возникли другие термины. Например, $[k]$ называют матрицей потенциальной энергии, матрицей силовых постоянных, гессианом функции потенциальной энергии, вычисленным в положении равновесия системы [5, 6]. По каким-то причинам в физике и химии не используется фундаментальное свойство матрицы жёсткости, сформированной в декартовой системе координат. Справедливо утверждение, что столбцы матрицы $[k]$ в таком представлении являются уравновешенными системами сил. Точнее, каждый элемент матрицы численно равен проекции узловой силы на одну из координатных осей, а все вместе элементы столбца (строки) являются уравновешенной системой сил, которая необходима для того, чтобы переместить один из узлов (материальных точек) на единицу длины вдоль соответствующей степени свободы, оставив остальные на месте. Это утверждение следует из уравнения статики

$$[k]\bar{P} = \bar{F}, \quad (2)$$

выражающего равенство внутренних $[k]\bar{P}$ и внешних \bar{F} сил, если в него подставлять последовательно векторы перемещений, которые содержат по одному единичному элементу. Например, когда $\bar{P} = (1, 0, 0, \dots, 0)$, получается равенство для первого столбца:

$$[k]\bar{P} = \begin{bmatrix} k_{11} \\ k_{21} \\ \dots \\ k_{N1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \dots \\ F_N \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Таким образом, если бы существовала возможность контролировать малые перемещения ядер и силы на субатомном уровне, матрицу жесткости многоатомной равновесной устойчивой структуры можно было бы построить непосредственно по данным эксперимента.

Условия равновесия сил и моментов уменьшают количество независимых силовых постоянных, необходимых для полного описания упругих свойств системы связанных атомов. Можно показать, что для одномерных, двумерных и трехмерных структур формулы подсчета этих величин имеют вид [7]:

$$N_{01} = \frac{(N-1)N}{2}, \quad N_{02} = (2N-3)(N-1), \quad N_{03} = \frac{(3N-6)(3N-5)}{2}, \quad (4)$$

где N – число атомов в структуре.

Математически элементы матрицы жесткости являются вторыми производными функции потенциальной энергии ядер по координатам [6]:

$$[k] = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_1} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_n \partial q_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_n^2} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

вычисленными при равновесных значениях координат q_i (n – число степеней свободы системы). Вид самой функции U может быть установлен, например, путем решения уравнения Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера, когда переменные разделяются и последовательно решаются две задачи – электронная и ядерная. Энергия электронной подсистемы, которая зависит от координат ядер как от параметров, и есть в данном случае функция потенциальной энергии [8]. Поскольку U содержит координаты всех ядер, то в общем случае матрица жесткости является полностью заполненной. Ее можно упростить, если пренебречь некоторыми взаимодействиями в системе. В первую очередь, естественно, не учитывать воздействия на выделенный атом удаленных соседей. Так в квантовой химии принято считать, что характерное расстояние, с которого атомы начинают влиять друг на друга, составляет $\sim 10 \text{ \AA}$. Следующий рубеж – 4 \AA , где уже существенны эффекты наложения

волновых функций электронных подсистем. При дальнейшем сближении возникает химическая связь с интервалом длин $\sim 1-2 \text{ \AA}$ [6].

Первоначальную оценку вкладов в макроскопические параметры среды силовых постоянных, характеризующих связи пар разноудаленных атомов, естественно сделать, рассмотрев одномерную упругую «среду» – линейную цепочку связанных атомов (см. рис. 1). Упругая характеристика здесь одна – модуль Юнга. Силовых постоянных – $N(N+1)/2$, причем независимых, если атомы различны, согласно (4) – $N(N-1)/2$. Это число совпадает с количеством отрезков в системе. Воспользуемся еще одной простейшей механической моделью, а именно, конечным элементом в виде упругого отрезка с локальной матрицей жесткости

$$[k]_e = k \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Матрица жесткости структуры естественным образом строится из расширенных матриц таких конечных элементов:

$$[k] = \begin{bmatrix} \sum_{i=2}^N k_{i1} & -k_{12} & \dots & -k_{1N} \\ -k_{21} & \sum_{i \in \{1, \dots, N\} \setminus \{2\}} k_{i2} & \dots & -k_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -k_{N1} & -k_{N2} & \dots & \sum_{i=1}^{N-1} k_{iN} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

где два индекса у жесткостей обозначают номера взаимодействующих атомов.

В случае, когда атомы цепочки идентичны, а жесткости связей одинаковой длины совпадают, для модуля Юнга можно получить выражение:

$$E = \frac{l}{S} (k_{21} + 4k_{31} + 9k_{41} + \dots + (N-1)^2 k_{N1}), \quad (8)$$

где l – расстояние между соседними узлами, S – площадь «поперечного сечения» объекта. Анализ табличных данных, приведенных в [9], позволяет сделать вывод о том, что с определенными оговорками можно считать, что жесткость каждой последующей связи на порядок меньше предыдущей. Однако, множители перед слагаемыми увеличиваются в квадратичной зависимости, поэтому относительные вклады связей в величину модуля Юнга составляют примерно 40; 9; 1,6; 0,25% и так далее от вклада валентной. Это согласуется с приведенными выше качественными оценками квантовой химии.

Чтобы оценить вклад невалентных взаимодействий в целом представим E в виде

$$E = \frac{l}{S} k_{21} \left(1 + \sum_{n=2}^N n^2 \alpha^{n-1} \right), \quad (9)$$

предположив, что жесткости связей уменьшаются в одинаковой степени и обозначив через α отношение k_{n+1}/k_n . При N стремящемся к бесконечности сумма сходится к функции относительно аргумента α

$$\sum_{n=2}^{\infty} n^2 \alpha^{n-1} = \frac{\alpha(\alpha^2 - 3\alpha + 4)}{(\alpha - 1)^3}. \quad (10)$$

На рис. 2 показаны графики частичных сумм при $\alpha \leq 0,25$ (цифра обозначает количество учтенных слагаемых). Когда каждая последующая жесткость меньше предыдущей в 10 раз вклад в модуль Юнга всех связей кроме валентной находится на уровне $\sim 50\%$. При α порядка 0,17 (разница в 6–7 раз) он возрастает уже до $\sim 100\%$ и достигает значений $\sim 200\%$ при $\alpha = 0,25$ (разница в 4 раза). Из рис. 2 также видно, что сумма пяти первых членов практически не отличается от суммы всего ряда. То есть при расчетах достаточно учесть взаимодействие атома с пятью ближайшими соседями.

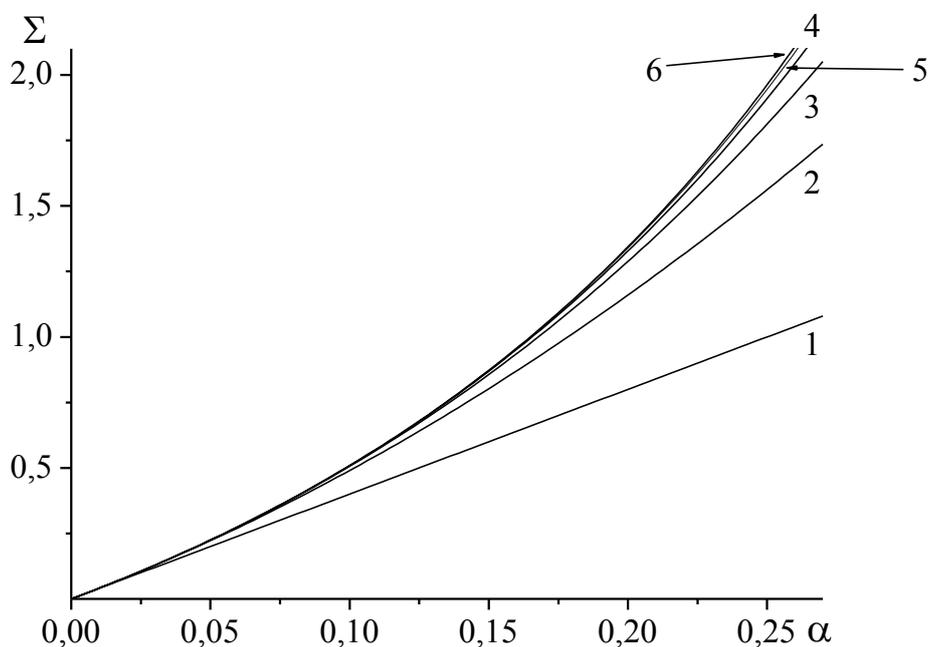


Рис. 2. Графики зависимости частичных сумм ряда Σ от параметра α . Цифра справа от графика обозначает число элементов в сумме. Верхний график соответствует бесконечной сумме.

Итак, определяющим фактором влияния 1–2, 1–3, 1–4 и т.д. взаимодействий между атомами на продольную жесткость (нормальные

напряжения) является скорость убывания жесткостей соответствующих связей.

Перейдем к рассмотрению равновесия на границе двух одномерных одинаковых цепочек под действием внешних касательных сил (рис. 3).

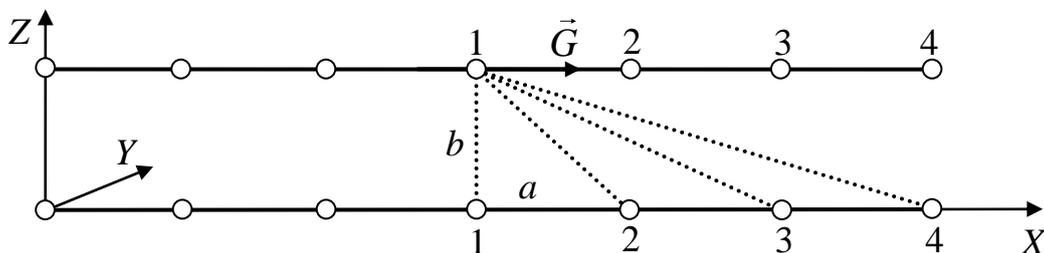


Рис. 3. Две линейные цепочки связанных атомов.

Матрица жесткости упругого отрезка на плоскости имеет вид:

$$[k]_e = k \begin{bmatrix} a'^2 & a'b' & -a'^2 & -a'b' \\ a'b' & b'^2 & -a'b' & -b'^2 \\ -a'^2 & -a'b' & a'^2 & a'b' \\ -a'b' & -b'^2 & a'b' & b'^2 \end{bmatrix}, \quad (11)$$

где a' – проекция отрезка на горизонталь, b' – проекция отрезка на вертикаль, k – жесткость связи. Равновесие атома, к которому приложена сила \vec{G} при учете n -ой связи описывается соотношением

$$\frac{k_{1n}(n-1)^2 a^2}{(n-1)^2 a^2 + b^2} \cdot \Delta = G, \quad (12)$$

здесь n это номер нижнего атома, Δ – смещение верхнего. После учета всех связей будем иметь:

$$G = \frac{2a^2 k_{12}}{a^2 + b^2} \left(1 + \frac{4(a^2 + b^2)}{4a^2 + b^2} \alpha + \frac{9(a^2 + b^2)}{9a^2 + b^2} \alpha^2 + \frac{16(a^2 + b^2)}{16a^2 + b^2} \alpha^3 + \dots + \frac{(n-1)^2 (a^2 + b^2)}{(n-1)^2 a^2 + b^2} \alpha^{n-1} + \dots \right) \Delta. \quad (13)$$

Если $\alpha = 0,1$ и $a = b$, то

$$G = k_{12} (1 + 0,16 + 0,018 + 0,0019 + \dots) \Delta. \quad (14)$$

При $\alpha = 0,25$

$$G = k_{12} (1 + 0,4 + 0,1125 + 0,0294 + \dots) \Delta. \quad (15)$$

Из последних двух равенств видно, что скорость убывания долей связей с удаленными атомами в случае касательных сил значительно выше, чем случае нормальных. Кроме того, здесь можно ограничиться учетом двух-трех связей.

Необходимо отметить также, что важным параметром в рассматриваемом случае является отношение расстояния между атомами в цепочке к расстоянию между цепочками a/b . Чем оно меньше, тем сопротивление границы касательным силам меньше. Например, в графите $a = 1,41 \text{ \AA}, b = 3,4 \text{ \AA}$. Это наряду с малостью жесткостей связей между атомами в слоях приводит к практически свободному скольжению.

Библиографический список:

1. **Елецкий, А.В.** Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – № 3. – С. 233-274.
2. **Васильев, В.В.** Композиционные материалы / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
3. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю; пер. с англ. А.Е. Грахова; под ред. и с предисл. Н.И. Бауровой. – М.: Техносфера, 2011. – 687 с.
4. **Рейсленд, Дж.** Физика фононов / Дж. Рейсленд. – М.: Мир, 1975. – 367 с.
5. **Грибов, Л.А.** Колебания молекул / Л.А. Грибов. – М.: Либриком, 2009. – 544 с.
6. **Цирельсон, В.Г.** Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон – М.: БИНОМ, 2010. – 496 с.
7. **Zhuravkov, M.A.** Finite element modeling of nanoscale structures / M.A. Zhuravkov, Yu.E. Nagornyi, V.I. Repchenkov // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – V. 6. – № 9-10. – P. 597-606.
8. **Каплан, И.Г.** Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И.Г. Каплан. – М.: БИНОМ, 2012. – 394 с.
9. **Грибов, Л.А.** Введение в молекулярную спектроскопию / Л.А. Грибов. – М.: Наука, 1976. – 400 с.