

На правах рукописи

ЧЕНЦОВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ

РАЗРАБОТКА ДИСКРЕТНО-КОНТИНУАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И  
РАЗРУШЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Специальность 01. 02. 04 – Механика деформируемого твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Р. В. Гольдштейн

Москва 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>0.1 Общие сведения об углеродных наноматериалах</b> .....	6
<b>0.2 Практическое применение углеродных нанотрубок</b> .....	8
<b>0.3 Исследование свойств наноматериалов</b> .....	10
<b>0.4 Экспериментальные работы</b> .....	11
<b>0.5 Моделирование свойств нанотрубок – известные модели и методы</b> .....	12
<b>0.6 Существующие подходы в атомистическом моделировании</b> .....	14
<b>Глава 1. Основы моделирования наноматериалов как дискретных атомных систем</b> .....	21
<b>1.1 Введение</b> .....	21
<b>1.2 Основные предположения атомистических моделей</b> .....	21
<b>1.3 Полуэмпирические и эмпирические межатомные потенциалы</b> .....	22
<b>1.4 Преобразованные потенциалы</b> .....	26
<b>1.5 Параметризация потенциалов</b> .....	26
<b>1.6 Многомасштабное моделирование</b> .....	27
<b>1.7 Образование дефектов в нанотрубках</b> .....	28
<b>1.8 Заключение</b> .....	28
<b>Глава 2. Дискретно- континуальные модели углеродных наноматериалов</b> .....	29
<b>2.1 Введение</b> .....	29
<b>2.2 Стержневая модель для углеродных наноматериалов</b> .....	29
<b>2.3 Подход дискретно-континуального моделирования</b> .....	33
<b>2.4 Энергия изгиба, <math>\pi</math> -связи, стержни типа с</b> .....	34
<b>2.5 Стержневые системы с нелинейными материалами</b> .....	38
<b>2.6 Моделирование молекулярных систем</b> .....	41
<b>2.7 Построение слоистой атомной системы</b> .....	42
<b>2.8 Построение системы нанотрубок</b> .....	43
<b>2.9 Разрушение дискретных моделей наноматериалов</b> .....	45
<b>2.10 Заключение</b> .....	47

<b>Глава 3. Основные методы исследования разработанных моделей .....</b>	<b>48</b>
3.1 Введение.....	48
3.2 Алгоритм расчетной программы .....	49
3.3 Вспомогательные программы .....	55
3.4 Алгоритм построения соединений для нековалентных связей .....	55
3.5 Трансверсально-изотропные среды.....	58
3.6 Метод исследования. Граничные условия численных экспериментов .	61
3.7 Модельные задачи.....	62
3.8 Заключение .....	63
<b>Глава 4. Результаты расчетов сформулированных задач .....</b>	<b>64</b>
4.1 Введение.....	64
4.2 Гексагональная плоскость .....	64
4.3 Нанотрубка. Получение модулей упругости .....	65
4.4 Модель трубки в матрице. Влияние матрицы на свойства трубки .....	67
4.5 Наблюдение формы потери устойчивости. ....	69
4.6 Сравнение результатов расчета потери устойчивости на основе стержневой модели нанотрубки с расчетами по теории оболочек .....	71
4.7 Дефекты в гексагональных плоскостях .....	72
4.8 Особенности изгиба трубок и слоистых систем .....	75
4.9 Деформирование системы нанотрубок .....	77
4.10 Разрушение нанотрубки при растяжении .....	80
4.11 Заключение .....	81
<b>Глава 5. Применение дискретно-континуальных моделей в прототипах метрологических систем .....</b>	<b>82</b>
5.1 Введение. Схемы испытаний, модели, теоретические основы .....	82
5.2 Описание алгоритмов и программ расчета для разработанных схем и типов устройств для проведения механических испытаний по определению характеристик деформирования и прочности нанообъектов .....	84
5.3 Примеры расчетных моделей .....	86

5.4	Заклучение .....	92
<b>Глава 6. Применение метода конечных элементов для решения задач о деформировании слоистых сред в континуальной постановке.....</b>		
6.1	Введение.....	93
6.2	Континуальная модель слоистой среды .....	95
6.3	Безмоментная модель ортотропного тела. Модель 2 .....	97
6.4	Трансверсально изотропные модели. Модель 3.....	97
6.5	Использование МКЭ. Описание расчетной программы .....	98
6.6	Трёхточечный симплекс элемент.....	99
6.7	Шеститочечный элемент .....	99
6.8	Трёхточечный элемент с квадратичной аппроксимацией. ....	99
6.9	Пример расчета деформирования нанопластины с использованием первой и третьей моделей .....	100
6.10	Заклучение .....	106
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>		<b>107</b>
<b>Список использованных источников.....</b>		<b>111</b>

## 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.

Располагая указанными зависимостями, можно выполнять параметрическую оптимизацию при проектировании новых материалов, конструкций, способов испытаний.

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, присущи высокие значения характеристик деформирования, прочности и трещиностойкости, что обуславливает их перспективность для различных применений в промышленности.

Среди распространенных наноматериалов выделяются углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки. Они могут выступать как в форме отдельных нанообъектов, так и в виде совокупностей или набора частиц, погруженных в матрицу другого материала.

С момента своего первого получения, углеродные нанотрубки остаются объектом постоянных научных исследований. От изотропных материалов их отличает особая регулярная атомная структура. Нанотрубкам свойственно редкое сочетание линейных размеров, удельного веса, деформационных и прочностных характеристик, поэтому они находят применение в технике и медицине.

В настоящее время, помимо углеродных, синтезированы нанотрубки и наностержни многих химических элементов (например, бора, висмута, кремния, германия), их нитратов и оксидов, однако именно углеродные нанотрубки отличаются простотой структуры и многообразием физических особенностей.

Для реальных экспериментов на наноструктурных нано- и микромасштабных объектах требуется сложная, высокоточная и дорогостоящая аппаратура. Схемы проведения экспериментов часто уникальны и инновационны в каждом конкретном случае. Поэтому, хотя количество выполненных лабораторных экспериментов и велико, они еще не отличаются многообразием. Отсутствуют стандартизованные схемы механических испытаний наноструктурных нано- и микромасштабных объектов. Отсутствует метрологическое обеспечение таких испытаний.

В этих условиях особую роль приобретает аналитико-численное моделирование механического поведения, в том числе механических испытаний, наноструктурных нано- и микромасштабных объектов.

Теоретические разработки в области описания и методов моделирования механических свойств наноматериалов и нанокompозитов разнообразны и активно ведутся отечественными и зарубежными группами ученых. Цель указанных работ – создать базу для проведения численного моделирования процессов деформирования и разрушения наноматериалов и нанокompозитов, что позволит устанавливать взаимосвязи между эффективными характеристиками деформирования, прочности и трещиностойкости на микро- и макроуровне и параметрами нано- и микроструктуры.

Теоретическое и численное моделирование тогда становится важным инструментом при проектировании наноматериалов и нанокompозитов, позволяющим в ряде случаев восполнить недостаточность экспериментальных данных.

### **0.1 Общие сведения об углеродных наноматериалах**

В 1991 г. японский ученый Иджима [1] впервые обнаружил нанотрубки в электронный микроскоп. Это открытие положило начало новому направлению в исследованиях углерода. Нанотрубки образовывались на углеродных электродах при электродуговом разряде в среде гелия под высоким давлением и температуре 3000°C. Достижения в технологии синтеза позволяют получать достаточно однородные нанотрубки в граммовых количествах. При диаметре порядка нанометра длина получаемых нанотрубок достигает микрон и более. Эти же структуры описывались в работе Л.А. Чернозатонского [2]

Идеальная нанотрубка – это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной решетки графита (графеновой плоскости) без швов. Взаимная ориентация гексагональной решетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности (киральности) [3,4]. Хиральность характеризуется двумя целыми числами ( $m$ ,  $n$ ), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Сказанное иллюстрирует рис. 1, где показана часть гексагональной графеновой сетки, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойных нанотрубок с различной хиральностью. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом  $\alpha$ , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Два индекса хиральности,  $m$  и  $n$ , а также длина нанотрубки (в единицах длины или межатомных расстояний) полностью определяют идеальную нанотрубку.

Хиральность может влиять на степень анизотропии физических и механических свойств нанотрубок.

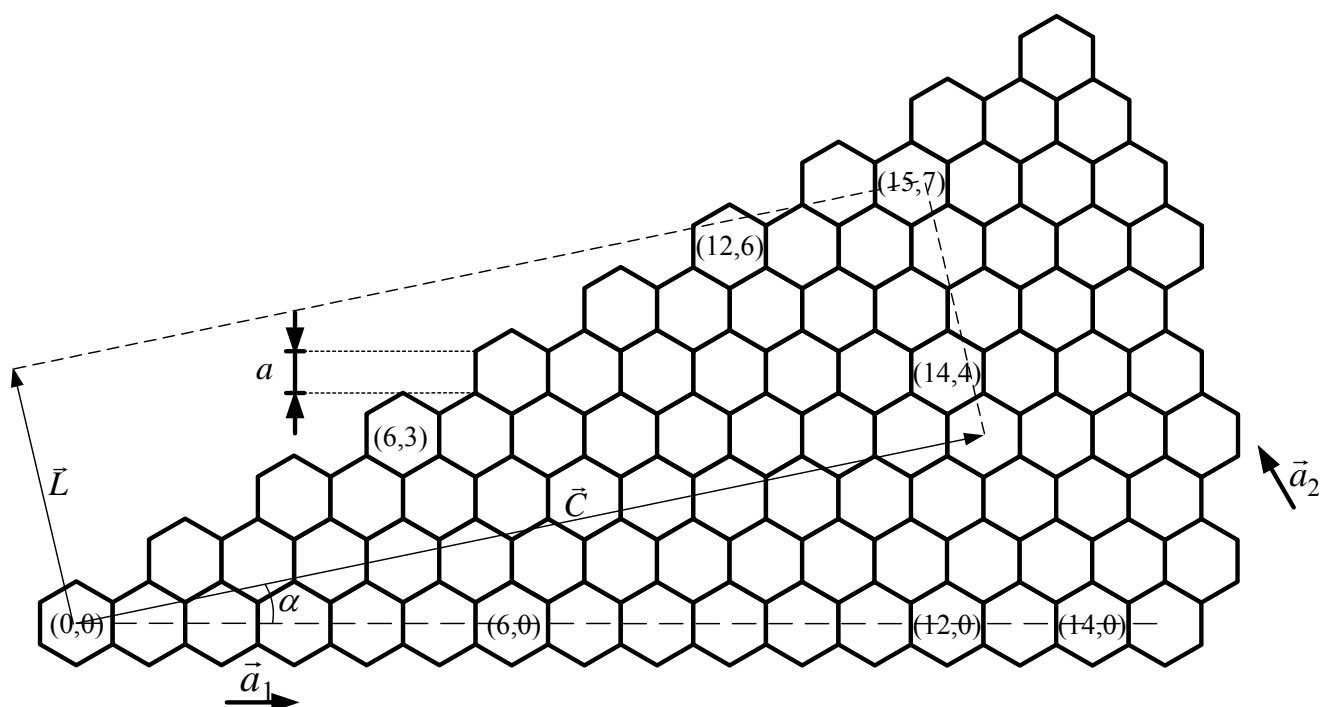


Рис. 1.

В отличие от алмаза, трехмерная кристаллическая структура которого предполагает, что у каждого атома четыре соседних располагаются в форме тетраэдра, графит имеет форму двумерного листа углерода. В этом случае каждый атом графеновой плоскости имеет по три ковалентные связи и один свободный электрон, поэтому нанотрубки проявляют и электрические свойства. В зависимости от хиральности нанотрубки могут обладать как металлической проводимостью, так и полупроводниковыми свойствами.

Каждый атом графеновой плоскости ковалентно связан с тремя соседними. Но так как атом углерода четырехвалентен, четвертый валентный электрон остается свободным. Таким образом, свободные электроны гексагональной плоскости создают ненулевую плотность электронных облаков с обеих сторон плоскости. Это  $\pi$ -электронная плотность.

В органической химии соединения, обладающие такими свойствами, выделены в отдельный класс – ароматические соединения. Характерным представителем ароматических углеводородов является бензол. В бензольном кольце атомы углерода находятся на расстоянии 0.142 нм. Это расстояние приблизительно среднее между длиной одинарной и двойной связи атомов углерода. За счет ненулевой  $\pi$ -электронной плотности бензольное кольцо составляет в пространстве плоский шестиугольник. Графеновая плоскость целиком составлена из бензольных колец. Такое строение гексагональной плоскости обуславливает один из механизмов сопротивления изгибу (связанный с плотностью  $\pi$ -электронов).

Многослойные нанотрубки состоят из концентрических графитовых цилиндров с закрытыми обоими концами. Концевые закругления содержат помимо шестиугольников, конечное

число пятиугольников. Слои в такой нанотрубке, как и в графите, находятся на расстоянии 0.34 нм (для нанотрубок диаметром менее 10 нм это расстояние увеличивается до 0.39 нм для диаметра ~2 нм [5]).

Согласно проведенной оценке, из нанотрубки можно создать самый длинный кабель в мире, 42 000 км – от космической станции до Земли, не создавая большой нагрузки за счет собственного веса и длины.

## **0.2 Практическое применение углеродных нанотрубок**

Уже началось практическое использование нанотрубок в различных областях науки, техники [6] и химии [7]. Нанотрубки применяются в электронике малых масштабов. Так как от деформации у нанотрубки изменяется электрическое сопротивление, их можно применять в качестве датчиков деформаций или вибраций [8].

Химическая активность нанотрубок позволяет использовать их в производстве электрических батарей [9]. В элементах питания нанотрубками заменяют электроды. Имеются положительные примеры создания литиевых батарей, в которых нанотрубки обладают емкостью до 650 мА·ч/г.

Благодаря высокой химической активности нанотрубки способны втягивать в себя другие атомы. Например, они применяются в проектах по хранению водорода [10]. Адсорбция водорода нанотрубками обратима – при комнатной температуре способно высвободиться до 80% водорода. Исследования при различных температурах, давлениях и катализаторах говорят о том, что нанотрубки имеют самую большую емкость хранения водорода среди всех углеродных материалов.

Ранние расчеты предполагали, что нанотрубки имеют сильные капиллярные свойства способные удерживать внутри газы и жидкости [11]. Исследовалась возможность создания тончайших металлических проводов из нанотрубок, наполненных атомами металлов [12]. Ведутся разработки по созданию детекторов газов на основе нанотрубок (например, в NASA). Методом отжига нанотрубок, наполненных оксидом металла, были получены провода, достигающие 1.2 нм в диаметре.

Нанотрубки находят применение и в вакуумной электронике. Полевая эмиссия является более привлекательным источником электронов по сравнению с термоэлектронной эмиссией. Материалы с полевой электронной эмиссией разрабатывались для таких технологических применений как плоскостные дисплеи, электронные пушки, электронные микроскопы, микроволновые усилители. Такие материалы должны обладать низким порогом эмиссии и



стабильностью при больших плотностях тока. Плотности тока 1-10 мА/см<sup>2</sup> нужны для дисплеев [13], и плотности более 500 мА/см<sup>2</sup> требуются для микроволновых усилителей. Углеродные нанотрубки обладают как раз требуемыми характеристиками – порогом эмиссии 1-3 В/м<sup>-6</sup> при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> и стабильны при плотностях тока 1 А/см<sup>2</sup>. Такое применение нанотрубок было впервые продемонстрировано в 1995 г. [14]. В 1998 г. в Японии компания Ise Electronic Co. создала лампы с углеродными нанотрубками в качестве катодов [15], которые обладают вдвое большей интенсивностью свечения по сравнению с обычными термоионными катодно-лучевыми трубками при одинаковых условиях. В 1999 г. компания Samsung [16] создала прототип цветного дисплея на нанотрубках с полевой эмиссией. При этом использовались полоски композита из эпоксидной смолы с нанотрубками.

В исследованиях материалов атомным силовым микроскопом нанотрубки также могут быть полезными. Если к игле микроскопа присоединить нанотрубку, или вырастить ее сразу на игле, получится пробная игла диаметра нанотрубки. Такая игла помимо повышенной разрешающей способности обладает и повышенной надежностью. Высокая прочность нанотрубки и способность изгибаться предохраняют иглу от случайных микроударов [17]. Такие иглы применяются и в нанолитографии [18].

В химии и биологии применяются нанотрубки с присоединенными функциональными группами. С их помощью измеряют силы некоторых химических взаимодействий, получают картины химической активности материалов.

Было показано, что при малых напряжениях (несколько вольт), приложенных к полоскам слоистых (с полимером) листов из нанотрубок с электролитом, листы сильно изгибаются подобно механизму работы мускулов [19].

Наиболее важным применением нанотрубок, основанным на их механических свойствах, является упрочнение композиционных материалов. Несмотря на то, что полимеры с нанотрубками в качестве наполнителя это очевидная область применения, не так много успешных экспериментов, отражающих преимущества использования нанотрубок в качестве наполнителя над обычным углеволокном. Главная проблема состоит в получении хорошего сцепления между нанотрубками и полимерной матрицей и достижении хорошей передачи нагрузки от матрицы нанотрубкам при нагружении. Во-первых, нанотрубки атомарно гладкие и имеют почти те же диаметры и отношения длина/диаметр, как и полимерные цепи. Во-вторых, нанотрубки почти всегда организованы в совокупности, воспринимающие нагрузку не как отдельные нанотрубки. Опубликованы противоречивые данные об адгезионной прочности нанотрубок с матрицей в нанокомпозитах [20,21,22,23,24,25].

Для максимального эффекта упрочнения нанокompозита клубки нанотрубок нужно разбить, а нанотрубки распределить или переплести [26]. Упрочнение композита нанотрубками увеличивает прочность композита, поглощая энергию за счет своей гибкости и упругости. Увеличение прочности на разрыв на 25% наблюдалось у нанокompозита с 5% нанотрубок по весу [27]. Низкая плотность нанотрубок очевидно является преимуществом полимерных нанокompозитов по сравнению с композитами, упрочненными коротким углеволокном. Нанотрубки также дают материалу повышение электропроводности, и улучшают поведение композита при сжимающих нагрузках по сравнению с обычным углеволокном за счет гибкости и меньшей склонности нанотрубок разрушаться при сжимающих нагрузках.

### **0.3 Исследование свойств наноматериалов**

Для реальных экспериментов над нанотрубками требуется сложная и высокоточная аппаратура. Поэтому, хотя количество экспериментов, проведенных в лабораториях по всему миру и велико, они не отличаются многообразием. Это относится и к другим видам наноматериалов, так как эти эксперименты сложны и дороги, а схемы проведения экспериментов часто уникальны и инновационны в каждом конкретном случае.

Однако теоретические разработки в области описания механических свойств наноматериалов и методов их моделирования разнообразны и активно ведутся отечественными и зарубежными группами ученых. Эти работы составляют базу для проведения численного моделирования процессов деформирования наноматериалов, что позволяет ставить практически любые эксперименты на уровне атомов, то есть учитывать неоднородность материала на наномасштабе. Теоретическое и численное моделирование тогда становится альтернативным методом исследования, который позволяет решать новые задачи и проводить численные эксперименты, где-то опережая реальные эксперименты, а где-то восполняя пробелы в многообразии возможных реальных экспериментов.

Актуальность диссертации обусловлена, в связи с этим, потребностью в новых эффективных моделях и методах моделирования наноматериалов и наномасштабных элементов конструкций.

Целью диссертации является разработка дискретно-континуальных моделей деформирования и разрушения наноматериалов, на примере углеродных наноматериалов, таких как нанотрубки, фрагменты графеновых плоскостей, системы нанотрубок, системы графеновых слоев, подобные графиту, а также в применении разработанных моделей для численного моделирования процессов деформирования и разрушения, указанных объектов

Многие характеристики наноматериалов еще недостаточно изучены (например, упругие свойства, прочность, влияние структуры на свойства) в силу трудностей в проведении экспериментов и из-за неприменимости общих аналитических подходов сплошной среды. Однако уже известно большое количество экспериментальных работ и развиты методы численного моделирования. Тем не менее, не все методы моделирования одинаково применимы ко всем видам наноматериалов.

#### **0.4 Экспериментальные работы**

Механические свойства нанотрубок являются пределом для всех углеродных волокон. Традиционное углеволокно [28] примерно в 50 раз прочнее стали (по соотношению прочность/плотность) и широко используется в упрочнении композитов. Поэтому разработка еще более многообещающих композитов на основе нанотрубок, несомненно, востребована.

Ранние теоретические работы и недавние эксперименты на единичных нанотрубках подтвердили, что нанотрубки являются одним из наиболее жестких материалов [29,30,31,32,33]. Ковалентная связь углерод-углерод одна из самых сильных в природе, а регулярная структура из таких связей, располагающихся вдоль оси нанотрубки, должна быть чрезвычайно прочным материалом. Согласно теоретическим оценкам, модуль Юнга однослойных нанотрубок достигает 1 ТПа [30], что соответствует тому же для графита в направлении базовых плоскостей. Для многослойных нанотрубок на жесткость влияет относительное скольжение графеновых цилиндров. Для некоторых многослойных нанотрубок была получена оценка предела прочности [34]. Разрыву трубки соответствовало взаимное скольжение слоев и разрыв отдельных цилиндров.

Большинство экспериментов подтверждают теоретическое значение модуля Юнга – около 1 ТПа. Теоретическая прочность для однослойных нанотрубок составляет 300 ГПа. Наилучшие экспериментальные значения для многослойных нанотрубок – до 50 ГПа [34], что все еще на порядок больше прочности углеволокна.

Существует некоторое количество экспериментальных данных по углеродным нанотрубкам [35]. Например, Трейси [36] получил модули Юнга нанотрубок посредством наблюдения в электронный микроскоп тепловых колебаний многослойных нанотрубок. Были получены значения в широком диапазоне от 0.40 до 4.15 ТПа со средним значением 1.8 ТПа. Киршман [37] также использовал электронный микроскоп, наблюдая тепловую вибрацию однослойных нанотрубок при комнатной температуре, и получил модули Юнга в диапазоне от 0.90 до 1.70 ТПа, со средним значением 1.25 ТПа. Вонг [38], Сальвета [39] и Томблер [40] использовали иглы атомных силовых микроскопов в сканирующем электронном микроскопе. Диапазон полученных модулей Юнга составил от 0.27 до 0.95 ТПа. Мастлер [41] изучал нанотрубки на электродах при сжатии при

помощи сканирующего силового микроскопа и получил модуль упругости многослойных нанотрубок до 1 ТПа, в то же время микроспектроскопия нанотрубок при сжатии, вызванном охлаждением, дало оценку от 2.8 до 3.6 ТПа для однослойных и от 1.7 до 2.4 ТПа для многослойных нанотрубок (Лурье и Ю [42]). В отличие от перечисленных применений микроскопов, Пан [43] напрямую измерил модуль Юнга углеродных нанотрубок в экспериментах по растяжению пучков очень длинных многослойных параллельных нанотрубок и сообщил о более низких модулях – от 0.22 до 0.8 ТПа.

Отметим, что определение модуля Юнга однослойных нанотрубок весьма условно в силу интерпретации однослойной атомной системы. Так в ходе эксперимента для эквивалентной континуальной модели нанотрубки одинаково могут использоваться как представление трубки в виде сплошного стержня, так и в виде полый цилиндрической оболочки.

## **0.5 Моделирование свойств нанотрубок – известные модели и методы**

Существуют обширные работы по атомистическому изучению модуля Юнга нанотрубок. Робертсон [44] использовал в своих исследованиях однослойных нанотрубок метод молекулярной динамики с потенциалом межатомного взаимодействия для углерода (Терсофф [45] , Бреннер [46,47]) и функционал локальной плотности и получил модуль Юнга около 1.02 ТПа. Межатомный потенциал Терсоффа и Бреннера использовался также и в других работах по молекулярной динамике. Результаты имеют широкий разброс. Например, 1.07 у Якобсона [30], 0.8 ТПа у Корнуэлла и Вилля [48], 0.44-0.50 ТПа у Халичиоглу [49]. Есть также работы, в которых использовались другие потенциалы – потенциал Китинга, сумма парных гармонических потенциалов. Учет растяжения связей и изменения взаимного угла были взяты за основу в работе Оверни [50], Лу [51], и Прилютского [52] соответственно. Ими были получены модули Юнга 1.5 ТПа (Оверни), 0.97 ТПа (Лу), 1.1-1.2 ТПа (Прилютский). Лу также получил немного больший модуль Юнга (0.97-1.11) для многослойной нанотрубки. Попов [53] определил модуль Юнга нанотрубки равным 1 ТПа, используя преобразования Борна и Хуанга [54] для динамической модели решетки (Попов [55]). Методы закрепления с предварительным натяжением также дают разброс в значениях модуля Юнга однослойных нанотрубок от 0.67 ТПа (Молина [56]) до 1.26 ТПа (Эрнандес [57,58] , Гозе [59], Ваккарини [60]). Вычисления от первых принципов, основанные на псевдопотенциалах дают модуль Юнга от 0.95 до 1.19 ТПа, в то же время мультипликативный интегральный подход Ван Лиер [61] дает модули от 0.75 до 1.18 ТПа. Жоу [62] в своей работе по методу линейной комбинации атомных орбиталей и группе молекулярных орбиталей получил модуль Юнга 0.76 ТПа.

Есть, тем не менее, и небольшая группа континуальных исследований нанотрубок, так как считалось, что механика сплошных сред не применима к атомному или нанометровому масштабу.

В работе [68] проведены исследования применимости континуальной балочной теории к описанию деформирования углеродных нанотрубок. Выделены области геометрических параметров нанотрубок, в которых возможно их моделирование оболочками или стержнями.

В некоторых исследованиях углеродные нанотрубки моделируются либо как цилиндрическая оболочка (Якобсон [30], Ру [63,64,65]) , луч (Лиу [66]) или многостержневая система (Одегар [67]). Два критических параметра модели оболочки, а именно модуль упругости и толщина оболочки, определялись подбором жесткости на изгиб и растяжение близкой к значениям, полученным в модели молекулярной динамики. Соответствующий режим деформации при сжатии, предсказываемый моделью линейно упругой оболочки практически соответствовал атомному моделированию нанотрубок. Подробнее об этом будет сказано далее.

Известны работы по моделированию прочностных свойств пограничных слоев системы углеродные частицы – полимер путем численного квантовомеханического моделирования [69], представляющие метод количественной оценки прочности межфазного (пограничного) слоя в гетерогенной композитной среде из первых принципов. Моделирование кластеров и полимеров как мезоскопических композитных систем [70].

Молекулярно-динамическое исследование деформирования наноструктур и расчет их термодинамических свойств проводилось в работах [71,72].

Работы по решению задач динамического деформирования и выпучивания наноструктур, основанные на решении нелинейных уравнений молекулярной механики, например [73].

## 0.6 Существующие подходы в атомистическом моделировании

Основным методом моделирования поведения атомных систем является метод молекулярной динамики [74]. В этом методе вычисление значений координат и скоростей проводится с помощью алгоритмов интегрирования уравнений движения с заданными условиями, основанных на схеме Верле [75]. Определяющими при этом являются набор потенциалов взаимодействия и их параметры, зависящие от типа взаимодействующих атомов.

Отдельное развитие получили квантовые методы молекулярной динамики, в которых вводятся различные эффективные потенциалы. К этим методам относятся:

- метод функционала плотности [76]
- метод и теория псевдопотенциала [77]
- метод итерационной диагонализации [78]
- метод суперъядер [79]

Эти методы служат для того, чтобы свести многочастичную задачу движения всех атомных электронов в поле всех ионов к задаче движения валентного электрона в эффективном поле ионного остова и внутренних электронов. Хотя квантовые методы и позволяют исследовать электрические свойства нанообъектов, они достаточно ресурсоемки и сложны в реализации. Поэтому в диссертации предлагается развить дискретно-континуальный подход на основе метода молекулярной динамики и его набора потенциалов взаимодействий.

Действительно, гармонический потенциал соответствует потенциальной энергии деформации линейно упругого стержня, соединяющего пару взаимодействующих атомов. Тогда, как будет показано в Главе 2, для произвольной графеновой плоскости (нанотрубки или их систем) можно построить дискретную стержневую систему, эквивалентную атомной модели при одинаковых условиях нагружения. Применительно к структурам масштаба нанометра, этот подход предложен в NASA Г.М. Одегаром (2001г.) [67] и его коллегами применительно к углеродным наноматериалам и реализован в предположении о линейно-упругом поведении элементов эквивалентной стержневой системы. Ими исследована деформация графита и нанотрубок, получены модули Юнга и сдвига. Этой же группе авторов удалось сравнить свои результаты с моделированием методом молекулярной динамики и тем самым подтвердить справедливость своего подхода для малых деформаций элементов системы. Деформации, полученные обоими методами, оказались близкими, а упругие модули - соответствующими известным экспериментальным данным. Позднее этот подход пересматривался в работе А.У.Т. Леонга [80], где были получены аналогичные результаты для некоторых частных случаев механических испытаний указанных наноматериалов и введен параметр, определяемый по условиям задачи.

Дискретно-континуальный подход Г.М. Одегара [67] развивается в настоящей диссертации с учетом нелинейностей парных взаимодействий атомов в наноматериале.

В связи с этим отметим работы, в которых исследованы условия применимости континуального описания к системам, состоящим из небольшого количества атомных слоев. Механические характеристики наноразмерных объектов рассмотрены в работах А.М.Кривцова, Н.Ф.Моорзова [81,82] и подытожены в монографии А.М.Кривцова [83]. В указанных работах отмечено влияние масштабного фактора на механические свойства моделируемого материала, связанное со спецификой внутренней структуры материала и проявлением дискретности на нанометровом масштабном уровне. На модели двумерной монокристаллической полосы имеющей гексагональную плотноупакованную (треугольную) решетку показано, что переход от нано- к макромасштабу приводит к соответствию рассчитываемых характеристик для данного материала в макроскопическом объеме без привлечения промежуточных моделей. При увеличении числа атомных слоев модули Юнга дискретной системы убывают, стремясь к макроскопическим модулям.

Вывод о том, что при увеличении количества атомных слоев упругие модули весьма быстро стремятся к макроскопическим значениям получен и в ряде других работ, проанализированных в статье Л.Г.Жу и Х.Хуанг [84]. Авторы отмечают, что в зависимости от вида принятого потенциала взаимодействия возможно стремление модуля упругости дискретной системы к макроскопическому модулю упругости как сверху, так и снизу.

Разрушение и поведение при значительной деформации также имеют свои особенности. Моделирование однослойных нанотрубок показало интересное поведение при деформации – сильно деформированные нанотрубки обратимо переходили в разные морфологические формы с резким высвобождением энергии. Нанотрубки могут претерпевать деформации, приводящие к уплощению, кручению и изгибу, а также к изменению знака кривизны поверхности нанотрубки в отдельных зонах. Они выдерживают большие деформации растяжения, не проявляя признаков разрыва. Обратимость деформаций, таких как изгиб, с образованием вмятин, была отмечена непосредственно для многослойных нанотрубок наблюдениями в электронный микроскоп [85]. Изгибная жесткость многослойных нанотрубок зависит от количества слоев, трубки с более тонкими стенками легче заворачиваются и уплощаются. Эта жесткость связана с особенностями изгиба графенового листа и способностью атомов углерода к структурной перестройке ковалентных связей ( $sp^2$ - $sp^3$  регибридизации) в зависимости от напряжения. Напомним, что ковалентно связанные атомы углерода в случаях  $sp^3$  и  $sp^2$  гибридизации образуют вокруг атома тетраэдр и плоский треугольник соответственно.

Используемый в диссертации подход основан на возможности построения дискретно-континуальных моделей наноструктурных объектов.

При построении указанных моделей используются данные о строении наноструктурного объекта как атомной системы с учетом совокупности межатомных взаимодействий, параметры и вид которых зависят от типа взаимодействующих атомов. Дискретно-континуальная модель представляет собой стержневую модель, где параметры стержней подбираются из условия соответствия энергии деформации исходной атомной системы и эквивалентной ей стержневой системы.

В диссертации, в отличие от упомянутой выше работы [67], развит дискретно-континуальный подход с учетом нелинейности парных взаимодействий атомов в материале, что позволяет моделировать процессы деформирования при значительных деформациях, присущих наноструктурным объектам, определять предельные характеристики деформирования и условия разрушения. Учет нелинейностей позволяет также моделировать взаимодействие наноструктурного объекта с матрицей нанокompозита, и наноструктурных объектов друг с другом.

Научную новизну диссертации составляют следующие положения, выносимые на защиту:

Развит дискретно-континуальный подход, учитывающий нелинейность парных взаимодействий атомов в материале, как новый эффективный метод численного исследования механического поведения наноструктурных объектов, наноматериалов и элементов конструкций из них, материалов, наполненных наномасштабными частицами и микромасштабными частицами с наноструктурой, позволяющий учитывать нано- и микромасштабную структуру материала.

Разработаны новые дискретно-континуальные модели наноматериалов (модели углеродных нанотрубок, учитывающие нелинейные межатомные ковалентные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, модели эффективного волокна для полимерного композита, наполненного нанотрубками, модели графеновой плоскости с дефектами структуры типа 5-7, модели систем графеновых слоев, учитывающие нелинейные межслойные взаимодействия).

В рамках дискретно-континуального подхода впервые поставлены, решены и детально исследованы задачи о деформировании и разрушении углеродных наноструктурных объектов.

Установлены закономерности и определены характеристики деформирования ряда наноструктурных объектов (нанотрубок, графеновых слоев и их систем, нанотрубок, взаимодействующих с матрицей).

Установлена зависимость формы потери устойчивости одиночных углеродных нанотрубок при сжатии от соотношения диаметра нанотрубки к ее длине. Определены предельные деформации нанотрубки при растяжении.



Проанализировано изменение упругих свойств нанотрубок в полимерной матрице, обусловленное взаимодействием с матрицей. Определено направление преимущественного образования новых дефектов типа 5-7 при растяжении графеновой плоскости.

Выполнено моделирование новой схемы испытания углеродных нанотрубок на прочность, предусматривающей их растяжение до разрыва в условиях, при которых нагружение передается на нанотрубку через полимерную матрицу; определены параметры схемы испытаний.

Разработана методика расчета деформирования пакета графеновых слоев в рамках дискретно-континуального подхода путем построения эквивалентной аналитической континуальной модели слоистой среды, параметры которой рассчитываются путем сопоставления с расчетами деформирования пакета слоев в рамках дискретно-континуального подхода. Данная методика реализована в виде специализированной расчетной программы, с использованием метода конечных элементов (для трехточечных и шеститочечных элементов).

Результаты работы представляют теоретический и практический интерес для механики и материаловедения, могут быть использованы при проектировании и разработке наноструктурных материалов, композитов, наполненных наноструктурными частицами и элементов конструкций и изделий из них, при разработке и моделировании схем механических испытаний наноструктурных объектов.

В Главе 1 содержатся основные положения, принимаемые при моделировании наноматериалов и элементов нанокомпозитов как дискретных атомных систем. Отмечаются предположения атомистических моделей относительно интерпретации межатомных взаимодействий в виде набора потенциалов. Обсуждается подход многомасштабного моделирования наноматериалов через построение иерархических моделей, содержащих несколько масштабов моделирования. Описан механизм образования дефектов Стоуна-Уэльса (Stone-Wales) в нанотрубках.

В Главе 2 описываются разработанные дискретно-континуальные модели нанообъектов, учитывающие их атомную структуру. Приведены принципы построения моделей отдельных нанообъектов и их систем.

Для углеродных материалов формулируется дискретно-континуальный подход, основанный на возможности построения эквивалентной стержневой модели. Развиваемый подход далее расширен на стержневые системы с нелинейно-упругими элементами. Это позволяет строить модели атомных систем, как с отдельными Ван-дер-Ваальсовыми нековалентными взаимодействиями, так и учитывать нелинейность ковалентных взаимодействий в ходе деформирования и разрушения модели. Описывается подход моделирования разрушения углеродных наноматериалов.

В Главе 3 описаны основные методы исследования разработанных моделей. Ставятся задачи для дальнейшего численного моделирования деформирования и разрушения разработанных моделей. Приводится алгоритм разработанной расчетной программы. Описывается метод моделирования дефектов структуры в создаваемых моделях.

Отмечается возможность описания некоторых углеродных наноматериалов как трансверсально-изотропных сред. Примером такой задачи может служить использование нанотрубок в качестве упрочняющих волокон в композиционных материалах. Приведены соотношения, позволяющие получить полный набор упругих модулей для трансверсально-изотропной среды путем проведения численного моделирования пяти различных нагружений исследуемого объекта. Это позволяет заменить нанообъект континуальной анизотропной средой, сохраняя его характеристики деформирования, а также сравнить полученные значения упругих модулей с известными макропараметрами подобных сред. Приводится набор граничных условий для численного моделирования нагружений исследуемого нанообъекта.

Далее формулируются основные модельные задачи. Среди них получение модулей упругости нанотрубок. Определение зависимости модуля Юнга нанотрубок от хиральности (киральности). Серия численных экспериментов по определению упругих характеристик однослойной углеродной нанотрубки как трансверсально-изотропного волокна. Исследование модуля Юнга гексагональной плоскости и его зависимости от хиральности (способа вырезки прямоугольного образца) энергетическим методом. Исследование устойчивости трубок различной длины и диаметров при сжатии. Изучение отдельных и парных дефектов типа 5-7 в гексагональной плоскости в зависимости от хиральности (способа вырезки), оценка направления преимущественного образования новых дефектов. Оценка изменения жесткости фрагмента гексагональной плоскости при появлении одной пары дефектов. Задачи изгиба углеродной нанотрубки и системы гексагональных слоев. Разрушение однослойной нанотрубки при растяжении. Деформирование нанотрубки, погруженной в полимерную матрицу.

В Главе 4 приведены результаты численного моделирования сформулированных задач. Дано подробное описание и анализ полученных зависимостей механических характеристик от параметров структуры и геометрии модельных образцов.

В Главе 5 иллюстрируется применение дискретно-континуальных моделей для моделирования схем испытаний нанотрубок до разрушения. Приведенные результаты демонстрируют возможность сочетания дискретно-континуального и континуального моделирования с целью получения взаимосвязи характеристик нагружения в макромасштабе с характеристиками прочности исследуемого наноструктурного объекта, помещенного в полимерную матрицу.

Глава 6 посвящена применению дискретно-континуального подхода к задачам описания механического поведения слоистой среды с наноструктурой. Показывается, что при переходе к одной из континуальных моделей с дополнительной степенью свободы подбором одного параметра континуальной модели (изгибной жесткости) можно добиться соответствия между дискретно-континуальным и континуальным подходом. Сделаны выводы об установлении соответствия между уровнями в многоуровневой системе моделирования (дискретного решения и решения в рамках сплошной слоистой среды). Выполнено сравнение результатов моделирования двумя методами.

Результаты диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях: Нанокompозиты: исследования производство и применение (2004г.); Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (2004г.); Int. Conf. "NENAMAT". NANO'05 (2005г.); 14я Зимняя школа по механике сплошных сред (2005г.); European conference of fracture ECF16 (2006г.); IX Всероссийский Съезд по Теоретической и Прикладной Механике (2006г.); 4th International Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (2007г.); XVIII сессия Международной школы по моделям механики сплошной среды (2007г.); XXX Гагаринские чтения (2004г.); XXXI Гагаринские чтения (2005г.); XXXII Гагаринские чтения (2006г.); XXXIII Гагаринские чтения (2007г.).

Основные результаты диссертации были доложены на семинарах:

- Семинар имени академика А.Ю. Ишлинского при Научном совете РАН по механике систем и Научном совете РАН по проблемам управления движением и навигации (руководители: акад. В.Ф.Журавлев, акад. Д.М.Климов);
- Семинар по механике сплошной среды им. Л.А.Галина (руководители: проф. В.М.Александров, проф. В.Н. Кукуджанов, проф. А.В.Манжиров) и Семинар по механике прочности и разрушения (руководитель: проф. Р.В. Гольдштейн) (Совместное заседание).

Автор глубоко признателен своему научному руководителю Роберту Вениаминовичу Гольдштейну, Валентину Александровичу Городцову за полезные советы и постоянную помощь в работе. Автор благодарит Константина Борисовича Устинова, предложившего провести сравнение результатов расчетов по разработанным дискретно-континуальным моделям слоистых сред с рядом континуальных моделей, и Николая Михайловича Осипенко, за предложения по схеме испытаний нанотрубки, погруженной в полимерную матрицу, на разрыв.

## **Глава 1. Основы моделирования наноматериалов как дискретных атомных систем**

### **1.1 Введение**

Рассмотрим основные положения, принимаемые при моделировании наноматериалов и элементов нанокомпозитов как дискретных атомных систем. Такие методы моделирования принято называть атомистическими. Они содержат некоторые принципы относительно интерпретации межатомных взаимодействий в виде набора потенциалов.

В настоящей главе приведены общие сведения об углеродных наноматериалах и подходах по их моделированию. Представлен обзор экспериментальных исследований по определению их механических свойств. Отмечен характерный для углеродных материалов механизм дефектообразования. Описаны подходы моделирования атомных систем, основанные на наборе парных потенциалов межатомных взаимодействий. Описаны положения атомистических моделей. Отмечены существующие дискретно-континуальные методы, тесно связанные с атомистическим моделированием.

### **1.2 Основные предположения атомистических моделей**

Статистическая механика устанавливает правила соответствия между микро- и макровеличинами, но не затрагивает вопрос о законах взаимодействия частиц атомных размеров. На последний вопрос отвечает квантовая механика. Количественно свойства твердых тел изучают, используя уравнение Шредингера. Химические связи в твердом теле осуществляют валентные (внешние) электроны, в то же время большая часть электронов прочно связана в замкнутых оболочках и не всегда влияет на свойства твердых тел. Поэтому приближенно ионы и валентные электроны можно рассматривать как независимые элементы. В этом случае функция Гамильтона состоит из кинетической энергии ионов и валентных электронов, всех взаимодействий между ними и взаимодействий с внешними полями [86]

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} + H_{ext} \quad (1.1)$$

При дальнейшем упрощении проблему делят на две: движение электронов в поле неподвижных ионов и движение ионов без учета объемного распределения электронов. Такой подход обосновывают, используя адиабатическое приближение [87]. Считают, что поскольку ионы в  $\sim 10^4$  раз тяжелее электронов, то ионы медленно реагируют на изменение электронной концентрации, тогда как электроны адиабатически перестраиваются при изменении положения ионов. При этом волновая функция всей системы принимает вид

$$\Psi = \Psi_{el}(r; R) \chi_{ion}(R) \quad (1.2)$$

где  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  - совокупность координат всех электронов и ионов, соответственно, а уравнение Шредингера для всей системы разбивается на два уравнения Борна-Оппенгеймера

$$(H_{el} + H_{el-ion})\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.3)$$

$$(H_{ion} + E_{el}(\mathbf{R}))\chi_{ion}(\mathbf{R}) = E\chi_{ion}(\mathbf{R}) \quad (1.4)$$

где  $E_{el}$ ,  $E$  - электронная и полная энергия соответственно.

Эти уравнения допускают простую интерпретацию в случае двухатомной молекулы, когда электронная энергия играет роль потенциала взаимодействия ионов. Для наинизших электронных состояний этот потенциал хорошо аппроксимирует функция Морзе [88]

$$\Phi(\mathbf{R}) = \Phi_0 \left( e^{-2\alpha(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)} - 2e^{-\alpha(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)} \right) \quad (1.5)$$

Здесь  $\Phi_0$  - энергия диссоциации молекулы,  $\mathbf{R}_0$  - равновесное расстояние между ионами.

Следующие упрощения касаются вида потенциала взаимодействия ионов. Обычно считают, что этот потенциал является парной аддитивной функцией, т.е. зависит от координат только двух частиц. Это означает, что сила, действующая на частицу  $i$  со стороны частицы  $j$ , не зависит от того, изолированы ли частицы  $i$  и  $j$ , или они окружены другими частицами (двухчастичные взаимодействия).

### 1.3 Полуэмпирические и эмпирические межатомные потенциалы

Задача о движении системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц, хорошо известна в классической механике под названием задачи двух тел. Она допускает решение в общем виде и в системе центра инерции сводится к задаче о движении одной частицы с приведенной массой  $\mu$  в заданном внешнем поле. Поскольку потенциал взаимодействия двух частиц зависит только от расстояния между ними, то поле оказывается центральным. При этом радиальную часть движения можно рассматривать как одномерное движение в поле с эффективной потенциальной энергией

$$\Phi_{эф}(\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R}) + \frac{M^2}{2\mu R^2} \quad (1.6)$$

где  $M$  - момент импульса,  $M^2/2\mu R^2$  - энергия, связанная с движением перпендикулярно радиусу.

В случае кулоновского взаимодействия двух точечных зарядов разных знаков

$$\Phi_{эф}(\mathbf{R}) = \frac{A}{R^2} - \frac{B}{R} \quad (1.7)$$

где  $A = M^2/2\mu$ ,  $B > 0$ .

Обобщением этой формулы является потенциал, предложенный в 1903 г.

Г. Ми [89]

$$\Phi(R) = \frac{A}{R^n} - \frac{B}{R^m} \quad (1.8)$$

где  $A, B > 0$ ;  $n, m > 0$ .

В 1918 г. М. Борн с сотрудниками [90] использовали потенциал Ми при расчетах свойств ионных кристаллов типа NaCl, положив  $m=1$  и подобрав  $n$  из опытов по сжимаемости. В 1924 г. этот же потенциал применил Дж. Леннард-Джонс для изучения кинетических свойств инертных газов [91,92]. В 20-е годы потенциал Ми широко использовали многие исследователи при расчетах физических свойств самых разнообразных твердых тел.

С развитием квантовой механики некоторые коэффициенты потенциала Ми получили теоретическое обоснование [93,94]. Например, если представить атом инертного газа в виде гармонического осциллятора, который одновременно несет положительный и отрицательный заряды  $e$ , то можно показать, что между двумя атомами возникает диполь-дипольное (Ван-дер-Ваальсовое) взаимодействие, для которого

$$\frac{B}{R^m} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \frac{\alpha^2}{R^6}. \quad (1.9)$$

Здесь  $\hbar\omega_0/2$  - энергия нулевых колебаний осциллятора,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  - постоянная Планка,  $\omega_0$  - собственная частота осциллятора,  $\alpha = e^2 / (m_e \omega_0^2)$  - статическая электронная поляризуемость,  $m_e$  - масса электрона. Таким образом, в случае инертных газов можно из первых принципов вычислить коэффициенты  $B$  и  $m$  в потенциале притяжения.

В первых расчетах свойств щелочногаллоидных кристаллов М. Борн с сотр. [90] полагали, что отталкивание носит кулоновский характер и определяется мультипольными моментами ионов. Квантовая механика показала, что отталкивание вызвано, главным образом, обменным взаимодействием и описывается сложной экспоненциальной функцией. Поэтому в 1932 г. М. Борн и Дж. Майер предложили аппроксимировать это взаимодействие простым выражением [95]:

$$\Phi_{от}(R) = Ae^{-R/a} \quad (1.10)$$

где  $A$  и  $a$  - постоянные. Эта формула не следует из теории и является волевым решением. Однако такая аппроксимация воспроизводит экспериментальные данные лучше, чем потенциал отталкивания в форме Ми. Например, в случае 17 исследованных А.И. Мелькером [96] щелочногаллоидных кристаллов постоянная  $a$  отклонялась от среднего значения не более, чем на 6%, тогда как постоянная  $m$  изменялась в промежутке от 5 до 11.

Отметим, что потенциал Борна-Майера, по существу, ничем не отличается от отталкивательного члена в потенциале Морзе (1.5). Предложив в 1929 г. свой потенциал, Ф. Морзе исходил из следующих представлений. Потенциал взаимодействия ионов в двухатомной молекуле должен удовлетворять тем же требованиям, что и эффективный потенциал в задаче двух тел. После подстановки в уравнение Шредингера этот потенциал должен точно описывать разрешенные энергетические уровни двухатомных молекул. Изучив потенциальные кривые, найденные численно [97,98], Морзе заметил, что их можно аппроксимировать выражением (1.5).

Очевидно, что на выбор потенциала влияет тип твердого тела и характер решаемой задачи. Самыми простыми твердыми телами являются молекулярные кристаллы, состоящие из атомов инертных газов с замкнутыми электронными оболочками. При сближении таких атомов до минимального расстояния, при котором кристаллизуется вещество, волновые функции оболочек соседних атомов практически не перекрываются, и взаимодействие остается Ван-дер-Ваальсовым. Это взаимодействие хорошо аппроксимируется потенциалом Ми, поэтому иногда его называют  $m-n$  взаимодействием.

После того, как в 1930 г. Ф. Лондон показал [93], что  $m=6$ , Леннард-Джонс повторил свои многочисленные расчеты кинетических свойств инертных газов с потенциалом  $6-n$ . В результате за последним закрепилось название – потенциал Леннард-Джонса. Оказалось, что экспериментальные данные одинаково хорошо можно описать, выбрав  $n$  в промежутке от 9 до 14. Для удобства в настоящее время полагают [99,100], что  $n=12$ . Потенциал 6-12 называют стандартным потенциалом Леннард-Джонса и записывают в канонической форме

$$\Phi(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1.11)$$

где  $\varepsilon = B^2/4A$ ,  $\sigma = (A/B)^{1/6}$ ,  $A$  и  $B$  постоянные потенциала Ми. Параметр  $\varepsilon$  дает глубину потенциальной ямы, а параметр  $\sigma$ , который находят из условия  $\Phi(\sigma) = 0$ , определяет радиус отталкивания.

Рассмотренные в данном разделе потенциалы более или менее привязаны к первым принципам, поэтому их называют полуэмпирическими. Они обладают простой аналитической формой, что позволило успешно работать с ними задолго до появления ЭВМ. В результате эти потенциалы стали эталонами, поэтому их называют также стандартными. С помощью полуэмпирических потенциалов к середине 60-х годов были рассчитаны на ЭВМ свойства не только одиночных дефектов (вакансий, межузельных атомов, дислокаций), но и их комплексов в кристаллических твердых телах.



Полуэмпирические потенциалы содержат 2-3 параметра, которые подбирают, сравнивая вычисленные и измеренные свойства твердых тел. Входными данными для потенциалов могут быть, например, энергия когезии, сжимаемость, параметр кристаллической решетки [101,104], либо компоненты тензора упругих постоянных и дисперсионные кривые [101,102,103].

Следует подчеркнуть, что параметры полуэмпирических потенциалов допускают наглядное физическое толкование только для задачи двух тел. Например, глубину потенциальной ямы часто отождествляют с энергией диссоциации двухатомной молекулы. При переходе к кристаллу физический смысл параметров становится не столь очевидным. Возникает соблазн рассматривать эти параметры как формальные, и, варьируя их, добиваться лучшего согласия с экспериментом. Известно, например, [105], что расчеты с потенциалом Морзе, для которого входными данными служат энергия сублимации, параметр решетки и сжимаемость, завышают энергию образования точечных дефектов в г.ц.к. металлах. Если, следуя рекомендациям [102], уменьшить глубину потенциальной ямы, заменив энергию сублимации на энергию образования вакансии, то положение с точечными дефектами улучшается. Однако при этом энергия образования дефекта упаковки в меди и алюминии становится отрицательной [105]. Таким образом, полуэмпирические потенциалы, вообще говоря, не обладают полнотой описания, т.е. не позволяют одновременно рассчитывать много свойств твердых тел с одним и тем же потенциалом.

Исключение составляют молекулярные кристаллы. Результаты большого количества работ, выполненных методом молекулярной динамики с использованием потенциала Леннард-Джонса, показывают [102,106], что рассчитанные свойства веществ, состоящих из атомов инертных газов в твердом, жидком и газообразном состояниях, не только качественно, но и количественно, хорошо согласуются с экспериментальными. Это связано с тем, что в данном случае электронная конфигурация в твердых телах и жидкостях не сильно отличается от конфигурации в изолированных атомах.

Недостатки полуэмпирических потенциалов привели к тому, что в середине 60-х годов наметилась тенденция к отказу от заранее заданных функций, которыми являются полуэмпирические потенциалы, и замене их полиномами, константы которых обычно находят через модули упругости. Типичным примером является эмпирический потенциал Джонсона для о.ц.к. металлов, который имеет вид

$$\Phi(R) = \begin{cases} a_1(a_2 - R)^3 - a_3R + a_4, & R < R_m \\ 0, & R > R_m \end{cases} \quad (1.12)$$

Здесь  $R_m$  - радиус обрезания,  $a_i$  - постоянные. Основные результаты, полученные с полуэмпирическими и эмпирическими потенциалами к середине 70-х годов при расчете свойств дефектов в металлах, обобщены в монографии [107].

#### 1.4 Преобразованные потенциалы

Расчет задач молекулярной динамики для широкого многообразия систем приводит исследователей к модифицированию формы потенциала взаимодействия. Одним из эквивалентов потенциала Морзе (1.5) является выражение

$$\Phi(R) = \Phi_0 \left( 1 - e^{-A(R-R_0)} \right)^2 \quad (1.13)$$

Оно отличается от последнего только постоянным сдвигом.

Разработкой потенциалов для атомов углерода в последние годы занималась группа исследователей Дж. Терсофф [108,109], Д. Бреннер [46,110], Дж. Че [111,112]. В основе всех разработок лежат потенциалы Морзе и Леннард-Джонса, применяющиеся для описания ковалентных и нековалентных взаимодействий соответственно.

Среди результатов есть как упрощающие, например гармонический потенциал

$$\Phi(R) = \Phi_0 (R - R_0)^2, \quad (1.14)$$

так и обобщающие, как, например расширенный потенциал Дж. Че

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_i \sum_{j>i} \left( \Phi_{ij}^{\text{Bren}} + P_{ij} \Phi_{ij}^{\text{ВдВ}} \right) \\ P_{ij} &= f\left(\Phi_{ij}^{\text{Bren}}, \Phi_{ji}^{\text{Bren}}\right) \prod_{k \neq i,j} f\left(\Phi_{ik}^{\text{Bren}}, \Phi_{kj}^{\text{Bren}}\right), \\ f(x,y) &= \begin{cases} \exp\left(-\gamma x^2 y^2\right) & , x < 0 \text{ и } y < 0 \\ 1 & , \text{ иначе} \end{cases} \end{aligned} \quad (1.15)$$

где  $\Phi_{ij}^{\text{ВдВ}}$  - потенциал Ван-дер-Ваальсова взаимодействия - Леннард-Джонса, а  $\Phi_{ij}^{\text{Bren}}$  - потенциал ковалентного взаимодействия Д. Бреннера [46], который представляет собой расширенный потенциал Морзе.

#### 1.5 Параметризация потенциалов

Кроме различных форм потенциалов, составлены таблицы параметров для практически всех видов атомов. Это константы потенциалов и радиусы их действия. Также параметризованы основные компоненты белков, нуклеиновых кислот, простых соединений которые при расчете можно уподобить ионам. Эти группы параметров называют силовым полем. Наибольшее распространение получили следующие: AMBER [110,113], CHARMM [114,115], MM2

[116,117,118], MM3 [119-121], MM3-PRO [122], OPLS [123-125]. Все они сейчас активно используются, совершенствуются и расширяются.

Для данной работы наибольший интерес представляли параметры ароматических углеродных соединений. Поэтому среди названных силовых полей было выбрано поле MM3, как наиболее широко охватывающее различные соединения углерода.

Результаты Д. Бреннера нашли широкое применение в работах по молекулярной динамике углеродных нанотрубок, так как изначально разрабатывались с целью исследования соединений углерода. Многочисленные опубликованные результаты молекулярно динамического моделирования нанотрубок находятся в согласии с данными реальных экспериментов. Усложнение формы потенциала вызвано лишь стремлением создать более дальнедействующий потенциал.

В области малых деформаций удовлетворительные результаты получаются и с применением гармонического потенциала (1.14).

Далее, при построении моделей используются как приближенные модели, использующий гармонический потенциал, так и более точные, использующие нелинейные потенциалы Морзе или Леннард-Джонса.

## **1.6 Многомасштабное моделирование**

Среди распространенных подходов к моделированию материалов имеются две основные группы. Подходы, в которых материал считается каким-либо континуумом и описывается методами механики сплошной среды. И подходы, в которых описываемый материал представляется набором дискретных элементов, что соответствует на самом низком масштабе атомному моделированию.

Одним из подходов к моделированию наноматериалов является построение иерархических моделей, содержащих несколько масштабов моделирования. Опираясь на принципы взаимодействия атомов можно решать механические задачи для макроскопических тел и описывать реальные процессы учитывая поведение моделируемой системы на минимальном масштабе. Если удаётся сконструировать структурный элемент, превосходящий минимальный, и описание макротела в терминах этих элементов возможно по какой-либо модели, то появляется новый масштаб моделирования. Так, элемент промежуточного масштаба может считаться дискретным на низшем масштабе и континуальным на высшем. Этот подход облегчает вычисления, и позволяет отдельно рассматривать особенности поведения элементов мезомасштаба.

На примере построения дискретно-континуальной модели деформирования наноматериалов в следующей главе будет рассмотрен один из способов перехода от атомистических моделей к континуальным, позволяющий реализовывать многомасштабное моделирование. Рассмотрим основы описания атомных систем.

### 1.7 Образование дефектов в нанотрубках

Интересный режим пластического поведения был предсказан для нанотрубок Якобсоном [126]. Предполагалось, что пары 5-7 (пятиугольник – семиугольник) дефектов, названных дефектом Стоуна-Уэльса [127], в  $sp^2$ -гибридизованных углеродных системах появляются при больших деформациях в решетке нанотрубки и что эти пары дефектов являются подвижными. Это приводит к пошаговому уменьшению диаметра (локализованная шейка) нанотрубки. Разделение дефектов создает локальную шейку в области между дефектами. Помимо шейки в этой области также меняется ориентация атомной решетки – локальное изменение хиральности<sup>1</sup>. Такое необычное поведение можно применить для нового типа датчиков – отвечающих на механическое напряжение изменением своих электрических свойств.

Дальнейшее исследование дефектов опубликовано в работах [128,129,130]. Там же описана энергетика дефектов и предпочтительные сценарии развития дефектов для нанотрубок и графеновых плоскостей. Моделирование велось методом молекулярной динамики.

### 1.8 Заключение

В настоящей главе приведены общие сведения об углеродных наноматериалах и подходах по их моделированию. Представлен обзор экспериментальных исследований по определению их механических свойств. Отмечен характерный для углеродных материалов механизм дефектообразования. Описаны подходы моделирования атомных систем, основанные на наборе парных потенциалов межатомных взаимодействий. Описаны положения атомистических моделей. Приведены примеры существующих дискретно-континуальных моделей.

Далее, на примере углеродных наноматериалов, будет предложен подход к описанию деформирования наноматериалов, как дискретных систем учитывающий особенности атомной структуры и взаимодействий в атомной системе. Будут приведены разработанные модели углеродных наноматериалов, предложены методы испытаний для определения их характеристик деформирования, упругости и разрушения. Будут приведены результаты модельных расчетов деформирования, потери устойчивости, моделирующие проведение механических испытаний, взаимодействия нанобъекта с упругой матрицей, поведение слоистых систем.

---

<sup>1</sup> Хиральность – угол, характеризующий наклон базовых векторов гексагональной решётки к оси нанотрубки.

## Глава 2. Дискретно- континуальные модели углеродных наноматериалов

### 2.1 Введение

Настоящая глава посвящена созданию новых дискренто-континуальных моделей нанообъектов, учитывающих их атомную структуру. Здесь приведены принципы построения моделей отдельных нанообъектов и их систем. Рассмотрен механизм разрушения углеродных наноматериалов в рамках дискренто-континуального подхода. Разработанные модели будут использованы далее в Главах 3, 4, 5 и 6, как самостоятельно, так и в сопряжении с континуальным моделированием. Алгоритмы численной реализации разработанных моделей далее описаны в Главе 3. Там же поставлены модельные задачи для анализа работоспособности выбранного подхода.

### 2.2 Стержневая модель для углеродных наноматериалов

Ковалентные взаимодействия атомов молекулярной структуры могут быть количественно описаны применением методов молекулярной динамики. Силы притяжения и отталкивания, действующие для каждой пары атомов, зависят от относительных атомных положений, и описываются выбранным силовым полем. Эти силы дают вклад в полную колебательную потенциальную энергию молекулярной системы, которая равна энергии деформации макроскопического тела эквивалентной геометрии.

Для гексагональной плоскости характерным элементом является четверка атомов, изображенная на рис.2. Все степени свободы в этой системе дают отдельные вклады в энергию деформации: 1-растяжение, 2-изменение угла, 3-не связанные взаимодействия, 4-выход из плоскости, сопровождающийся кручением.

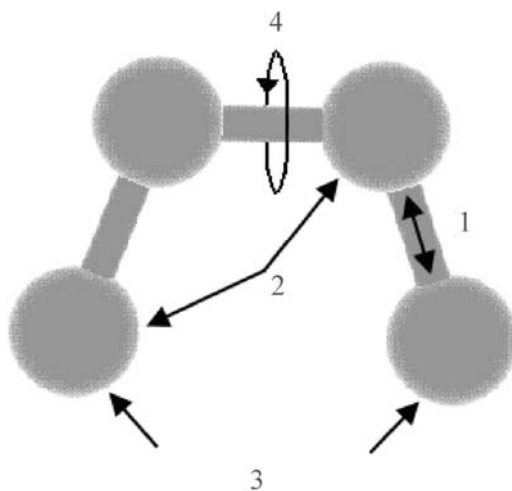


Рис. 2.

В общем виде, полная колебательная потенциальная энергия наноматериалов складывается из пяти сумм:

$$E = \sum_{\text{связи}} E^p + \sum_{\text{связи}} E^\theta + \sum_{\text{связи}} E^{\text{tor}} + \sum_{\text{связи}} E^\omega + \sum_{\text{связи}} E^{\text{VdW}} \quad (2.1)$$

где  $E^p$  – энергия растяжения связи,  $E^\theta$  – энергия изменения угла между соседними связями,  $E^{\text{VdW}}$  – энергия нековалентных взаимодействий,  $E^{\text{tor}}$  – энергия выхода связей из плоскости, сопровождающегося их кручением,  $E^\omega$  – энергия изгиба плоскости, за счет изменения  $\pi$ -электронной плотности.

Для моделирования нанотрубок в большинстве случаев существенными являются лишь первые две степени свободы. Третья сумма – энергия кручения, достаточно мала, чтобы ею можно было пренебречь. Сумма  $E^\omega$  становится существенной лишь в задачах с большими изгибными деформациями. Если ее не учитывать, то характер решения сохраняется подобным расчетам молекулярной динамикой. При небольших изгибах  $E^\omega$  изменяется незначительно, а существенным является именно изменение потенциальной энергии.

Для того чтобы перейти от дискретной атомной модели к стержневой, нужно учесть все существенные парные взаимодействия в структуре, и заменить их эквивалентными стержнями.

Энергия растяжения ковалентной связи  $E^p$  равна энергии деформации стержня, соединяющего пару атомов:

$$E^p = K^p (\rho - P)^2 \quad (2.2)$$

Здесь  $P$  – начальное, а  $\rho$  – деформированное межатомное расстояние. Коэффициент  $K^p$  для выбранных атомов получают измерением изменения энергии системы из двух атомов, выведенной из равновесного состояния. Величина  $K^p$  зависит от выбранного силового поля и формы расчетного потенциала.

Энергия изменения угла между соседними связями атома  $E^\theta$  является характеристикой атома – за счет валентности и гибридизации, и типов его двух соседей, поэтому зависит от изменения угла, с учетом взаимодействия соседей:

$$E^\theta = K^\theta (\theta - \Theta)^2 \quad (2.3)$$

Здесь  $\Theta$  – начальное, а  $\theta$  – деформированное значение угла.

Для стержневой модели энергия деформации зависит только от деформаций самих стержней, но не от изменения углов между ними. Однако зависимость  $E^\theta$  от угла можно преобразовать.

Рассмотрим тройку атомов. Они составляют треугольник (Рис. 3).

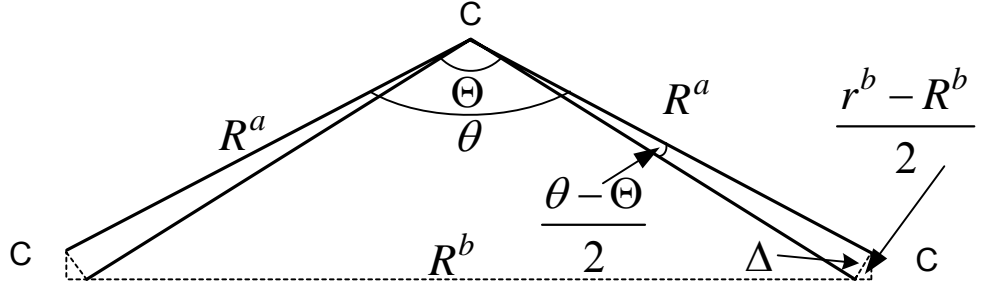


Рис. 3.

Учитывая, что  $\Theta = 2\pi/3$ , имеем:

$$\begin{aligned} \Delta &\approx 2R^a \sin\left(\frac{\theta - \Theta}{4}\right) \\ \frac{r^b - R^b}{2} &\approx \Delta \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right), \quad \frac{r^b - R^b}{2} \approx \frac{\Delta}{2} \\ \frac{r^b - R^b}{2R^a} &\approx \sin\left(\frac{\theta - \Theta}{4}\right), \quad \theta - \Theta \approx \frac{2(r^b - R^b)}{R^a} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$E^\theta = \frac{4K^\theta}{(R^a)^2}(\rho - P)^2 \quad (2.5)$$

Таким образом,  $E^\theta = E^\theta(\rho)$ .

Энергия деформации стержня поперечного сечения  $A$  и объема  $V$ :

$$E = V \frac{Y\varepsilon^2}{2} = \frac{ARY}{2} \frac{(r - R)^2}{R^2} = \frac{AY}{2R} (r - R)^2 \quad (2.6)$$

Энергия упругой деформации для произвольной стержневой системы:

$$E = \sum_{\text{типы, } i} \sum_{\text{стержни, } n} \frac{A^i Y^i}{2R^i} (r_n^i - R^i)^2 \quad (2.7)$$

где суммируются все стержни каждого типа, а  $r_n^i$  – деформированная длина.

Для наноматериалов, какими являются нанотрубки и графеновая плоскость, пусть первый тип стержней будет создавать  $E^a$ , а второй тип –  $E^b$ . Обозначим их как типы  $a$  и  $b$ .

Тогда (2.7) перепишется в виде

$$E = \sum_{\text{стержни, } n} \frac{A^a Y^a}{2R^a} (r_n^a - R^a)^2 + \sum_{\text{стержни, } n} \frac{A^b Y^b}{2R^b} (r_n^b - R^b)^2 \quad (2.8)$$

По (2.2) и (2.5):

$$E = \sum_{\text{стержни, n}} K^{\rho} (r_n^a - R^a)^2 + \sum_{\text{стержни, n}} \frac{4K^{\theta}}{(R^a)^2} (r_n^b - R^b)^2 \quad (2.9)$$

Отсюда можно получить выражения для модуля Юнга двух типов стержней

$$K^{\rho} = \frac{A^a Y^a}{2R^a} \quad Y^a = \frac{2K^{\rho} R^a}{A^a} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{4K^{\theta}}{(R^a)^2} &= \frac{A^b Y^b}{2R^b} \\ R^a \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) &= \frac{R^b}{2}, \quad R^a \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{R^b}{2}, \quad (R^a)^2 = \frac{1}{3}(R^b)^2 \\ \frac{4 \cdot 3K^{\theta}}{(R^b)^2} &= \frac{A^b Y^b}{2R^b}, \quad \frac{24K^{\theta}}{R^b} = \frac{A^b Y^b}{1}, \quad K^{\theta} = \frac{R^b A^b Y^b}{24} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$Y^b = \frac{24K^{\theta}}{R^b A^b} \quad (2.12)$$

Для углерода в графите межатомные расстояния  $R^a$  и  $R^b$  известны. Константы  $K^{\rho}$  и  $K^{\theta}$  - известные параметры силового поля. Если для простоты положить  $A^a = A^b = A$ , то модули Юнга стержней первого и второго типов могут быть сразу же вычислены.

Для силового поля ММЗ силовые константы углерода следующие:

$$K^{\rho} = 46900 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{нм}^2} \quad K^{\theta} = 63 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{рад}^2}$$

Пусть радиус стержней равен 0.01нм, что достаточно мало по сравнению с длиной межатомной связи. Тонкие стержни берутся только из геометрических соображений, и их радиус не влияет на решение. Роль стержня в модели заключается в его работе как пружины определённой жесткости (например, для первого типа стержней жесткость составит 163 Н/м). Тогда, можно вычислить:  $Y^a = 295 \text{ТПа}$ ,  $Y^b = 9 \text{ТПа}$ .

Определение третьего типа стержней, представляющего собой взаимодействие противоположащих атомов шестиугольников, не требуется, так как значения модулей Юнга стержней первого и второго типов отличаются уже более чем в 30 раз. Чтобы не осталось сомнения, не соответствуют ли этим взаимодействиям силы Ван-дер-Ваальса, тем же методом был вычислен приближенный (насколько закон Ван-дер-Ваальса может быть приближен к гармоническому) модуль Юнга для нековалентных взаимодействий углерода. Полученная таким образом оценка модуля Юнга составила 500МПа, что почти в 600 раз меньше  $Y^a$ .



Метод учета  $E^\theta$  для требующих этого задач будет представлен ниже в п. 2.4.

Окончательно составленная модель представлена на рис.4.

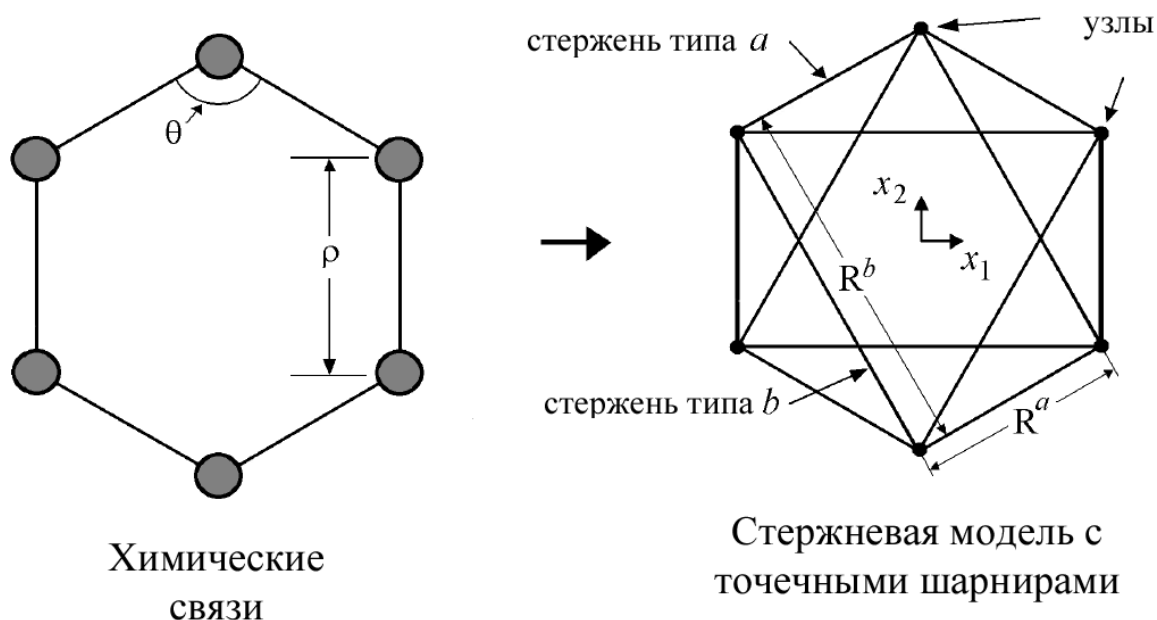


Рис. 4.

### 2.3 Подход дискретно-континуального моделирования

Для того чтобы перейти от дискретной атомной модели к стержневой, нужно учесть все существенные парные взаимодействия в структуре, и заменить их эквивалентными стержнями.

Энергия растяжения ковалентной связи  $E^p$  равна энергии деформации стержня, соединяющего пару атомов:  $E^p = K^p (r^a - R^a)^2$ , где  $R^a$  – начальное, а  $r^a$  – деформированное межатомное расстояние. Коэффициент  $K^p$  для выбранных атомов получают измерением изменения энергии системы из двух атомов, выведенной из равновесного состояния. Энергия изменения угла между соседними связями атома  $E^\theta$  является характеристикой атома – за счет валентности и гибридизации, и типов его двух соседей, поэтому зависит от изменения угла, с учетом взаимодействия соседей:  $E^\theta = K^\theta (\theta - \Theta)^2$ , где  $\Theta$  – начальное (для шестиугольников  $\Theta = 2\pi/3$ ), а  $\theta$  – деформированное значение угла.

Для стержневой модели энергия деформации может зависеть только от деформаций самих стержней, но не от изменения углов между ними. Однако зависимость  $E^\theta$  от угла можно преобразовать:  $E^\theta = 4K^\theta (\rho - P)^2 / P^2$ .

Таким образом, покрыв всю гексагональную плоскость двумя типами стержней, мы получим модель, которая будет деформироваться так же, как атомная система в модели молекулярной динамики. Сформулированный в этом разделе подход к построению стержневых систем эквивалентных атомным используется в дальнейшем при моделировании конкретных наноструктурных объектов и материалов, наполненных наночастицами.

## 2.4 Энергия изгиба, $\pi$ -связи, стержни типа с

При изгибе графеновой плоскости накапливается энергия, связанная с изменением  $\pi$ -орбитальной электронной плотности с обеих сторон плоскости.

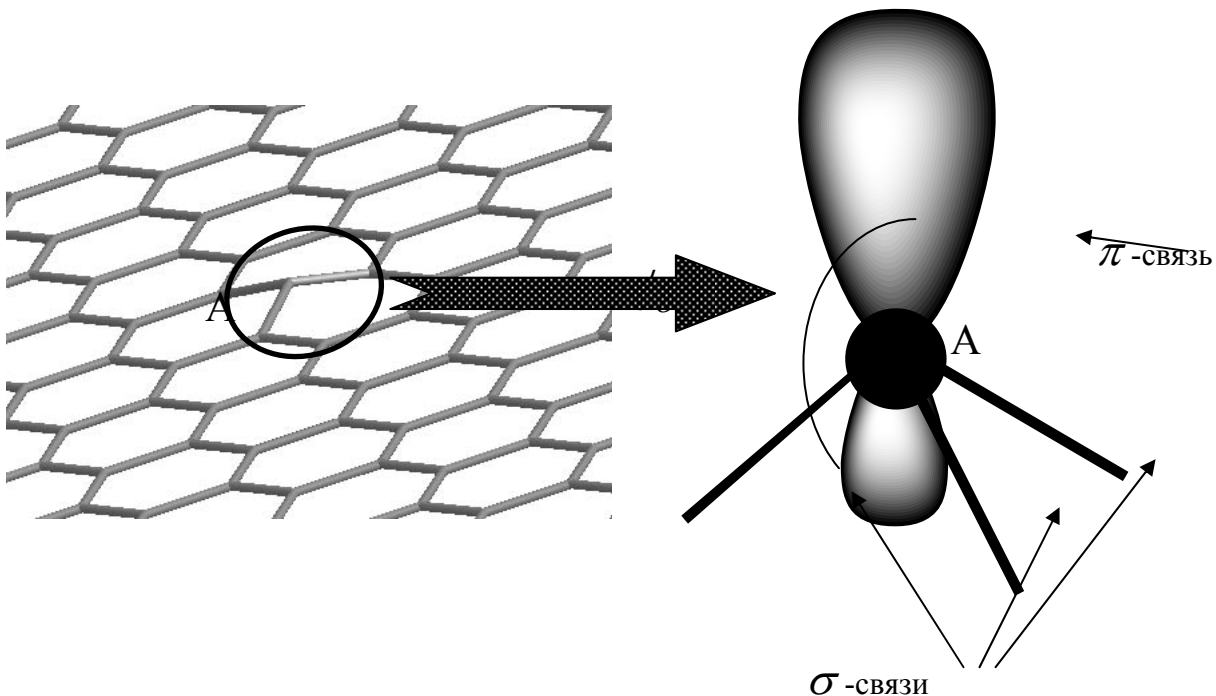


Рис. 5.

В неизогнутом состоянии все  $\sigma$ -связи составляют с осью  $\pi$ -электронного облака равные углы  $\phi_{\sigma\pi} = \pi/2$ . Из рис. 5 понятно, что после выхода  $\sigma$ -связей из плоскости  $\pi$ -электронное облако будет занимать положение, зависящее от среднего угла  $\overline{\phi_p}$ :

$$\overline{\phi_p} = \frac{\sum_{i=1}^p \left( \phi_{\sigma\pi i} - \frac{\pi}{2} \right)}{p}, \quad (2.13)$$

где  $p$  – количество ковалентных связей. Этот угол и определяет вклад одного атома в энергию изгиба плоскости:

$$E^{\omega} = K^{\omega} \overline{\phi_p}^2 \quad (2.14)$$

Для углерода [67]:

$$K^{\omega} = 0,018 \frac{\text{эВ} \cdot \text{нм}^2}{\text{атом}} \quad (2.15)$$

Зависимость от угла вида (2.14) при помощи дополнительных преобразований можно представить в виде (2.7). Тогда стержневая модель будет учитывать и этот способ сопротивления изгибу.

Для этого, из каждого атома углерода по нормали к плоскости восстановим несжимаемые стержни длиной  $R^a$  (Рис. 6). Концы этих стержней соединим с соседними атомами углерода упругими стержнями. Этот третий тип упругих стержней будем называть типом  $c$ . Число треугольников над каждым атомом равно числу его соседей.

Свяжем угол изгиба с деформацией стержней типа  $c$ . Для этого рассмотрим треугольник (рис. 6). Обозначим:

$$R^a \equiv l, \quad R^c \equiv \xi, \quad \phi_{\sigma\pi i} \equiv \alpha, \quad \pi/2 - \alpha = \phi \quad (2.16)$$

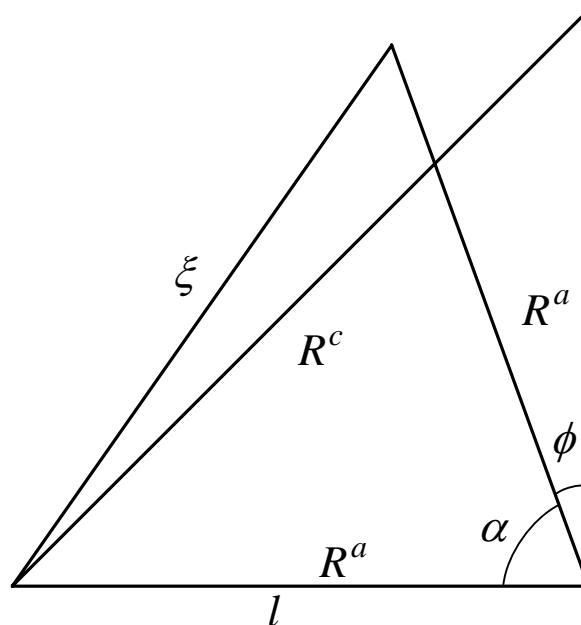


Рис. 6.

$$\begin{aligned}
\xi^2 &= 2l^2 - 2l^2 \cos(\alpha) & \xi &= l\sqrt{2}\sqrt{1-\cos(\alpha)} \\
1-\cos(\alpha) &= 2\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 & \xi &= 2l\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \\
\alpha &= \frac{\pi}{2} - \phi & R^c &= \sqrt{2}l \\
\varepsilon &= \frac{R^c - \xi}{R^c} & \varepsilon &= \frac{\sqrt{2}l - \xi}{\sqrt{2}l} \\
\varepsilon &= 1 - \sqrt{2}\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)
\end{aligned} \tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= 1 - \sqrt{2}\sin\left(\frac{\frac{\pi}{2} - \phi}{2}\right) = 1 - \sqrt{2}\sin\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\phi}{2}\right) = \\
&= 1 - \sqrt{2}\left[\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{4}\right)\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)\right] = \\
&= 1 - \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) + \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) = 2\sin^2\left(\frac{\phi}{4}\right) + \sin\left(\frac{\phi}{2}\right)
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Тогда, зависимость деформации стержней третьего типа от угла будет

$$\varepsilon(\phi) = 2\sin^2(\phi/4) + \sin(\phi/2)$$

Представим зависимость  $\varepsilon = \varepsilon(\phi)$  вместе с ее аппроксимациями  $e(\phi)$  и  $l(\phi)$  на одном графике

$$\begin{aligned}
1) \quad \varepsilon(\phi) &= 2\sin^2\left(\frac{\phi}{4}\right) + \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \\
2) \quad e(\phi) &= \frac{\phi^2}{8} + \frac{\phi}{2} \\
3) \quad l(\phi) &= \frac{\phi}{\sqrt{\pi}}
\end{aligned} \tag{2.19}$$

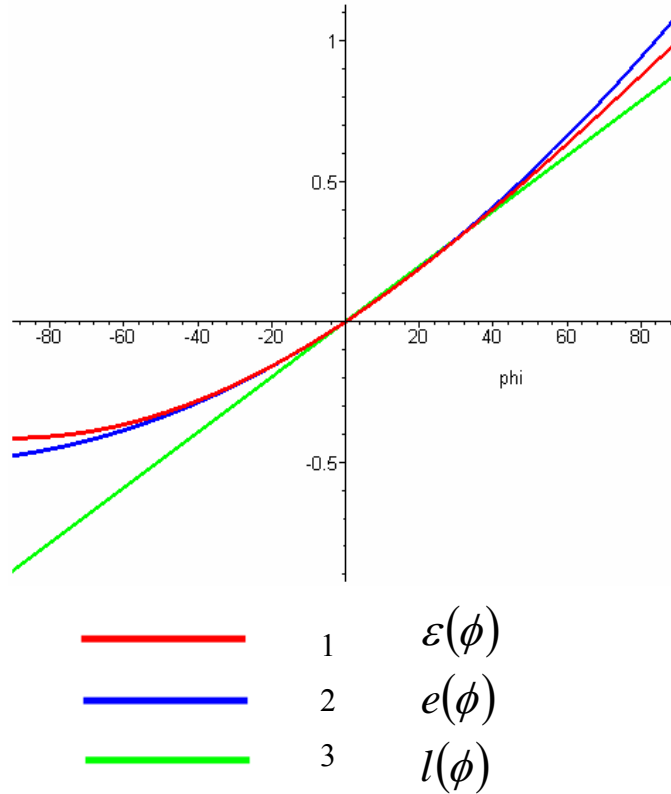


Рис. 7.

Даже при значительном изгибе, зависимость сжатия стержней третьего типа от угла близка к линейной (рис. 7).

Тогда, если записать энергию деформации стержня поперечного сечения  $A$  и учесть, что  $\phi^2 \equiv \overline{\phi_p}^2$  получим оценку для модуля Юнга стержней третьего типа

$$E^c = \frac{AY^c}{2R^c} (\xi - R^c)^2 = \frac{AY^c R^c}{2} \varepsilon^2(\phi) \approx \frac{AY^c R^c}{2} \frac{\phi^2}{\pi}, \quad (2.20)$$

$$E^\omega = K^\omega \overline{\phi_p}^2 = p E^c, \quad K^\omega \approx p \frac{AY^c R^c}{2\pi}, \quad Y^c \approx \frac{2\pi K^\omega}{pAR^c}$$

Точность такого метода может быть повышена, если вводить в модель стержни с нелинейной диаграммой нагружения,  $Y^c = Y^c(\xi)$ .

На первом этапе рассматривались задачи, в которых кривизна поверхности меняется незначительно, по сравнению с начальной формой поэтому, при численном моделировании  $\pi$ -связи не учитывались, а использовались только стержни первого и второго типов. Вклады в энергию деформации за счет  $\pi$ -связей существенно меньше первых двух вкладов по формуле(2.1). Это обстоятельство позволяет пренебречь этим видом взаимодействий в стержневой системе.

Рассмотрим далее способ учета нелинейных взаимодействий в дискретно-континуальной модели. Это позволит в дальнейшем моделировать взаимодействие между молекулами, построить модели систем нанообъектов, а также повысить точность модели в плане описания парных потенциалов, ранее заменявшихся простыми гармоническими.

## 2.5 Стержневые системы с нелинейными материалами

В выражении для энергии деформации атомной системы, состоящем из суммы вкладов разных типов, для первых двух, отвечающих, соответственно, деформации ковалентных связей и изменению угла между ними, в разделе 2.2 удалось построить эквивалентную стержневую модель, с линейно упругими материалами составляющих ее стержней. Тем не менее, это стало возможным благодаря некоторым приближениям. Более точные потенциалы для соответствующих взаимодействий отличаются от линейной упругости в широком диапазоне деформаций. Это нелинейное поведение можно учесть в свойствах материала стержневой модели. Рассмотрим этот подход на примере третьего вида взаимодействий – парных нековалентных типа Ван-дер-Ваальса.

Такие взаимодействия описываются потенциалом Леннарда-Джонса. Применительно к моделированию нековалентных взаимодействий в дискретных атомных моделях потенциал Леннарда-Джонса использовался ранее в работах [131,132].

Этот потенциал параметризован для многих типов атомов, в том числе для атомов углерода.

Пусть потенциал Леннарда-Джонса записан в виде:

$$V_{LJ}(r) = 4E_m \left[ \left( \frac{R_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

где  $E_m = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ ,  $R_0 = 3.37 \text{ \AA}$ .

Тогда, учитывая, что  $\varepsilon = \frac{r - R_0}{R_0}$ , имеем для энергии деформации одной связи

$$V_{LJ}(\varepsilon) = 4E_m \left[ \left( \frac{1}{1 + \varepsilon} \right)^{12} - \left( \frac{1}{1 + \varepsilon} \right)^6 \right]. \quad (2.22)$$

Далее, для объемной энергии деформации  $W$

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{dW}{d\varepsilon}. \quad (2.23)$$

Тогда напряжение в связи имеет вид

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{dV_{LJ}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \frac{1}{L_0 A}. \quad (2.24)$$

Здесь  $L_0$  - недеформированная длина связи,  $A$  - площадь поперечного сечения.

Таким образом, можно получить диаграмму деформирования материала.

Учитывая, что для материала необходимо выполнение  $\sigma(0) = 0$  и  $V(0) = 0$ , вводятся  $V_0$  и  $\varepsilon_0$ ,

$$\frac{dV_{LJ}(\varepsilon_0)}{d\varepsilon} = 0, \quad V_0 = V_{LJ}(\varepsilon_0) \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_0 = 0.1225, \quad V_0 = -E_m \quad (2.26)$$

А для потенциала и напряжения соответственно

$$V(\varepsilon) = 4E_m \left[ \left( \frac{1}{1 + \varepsilon + \varepsilon_0} \right)^{12} - \left( \frac{1}{1 + \varepsilon + \varepsilon_0} \right)^6 \right] - V_0 \quad (2.27)$$

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{4E_m \left[ -\frac{12}{(1 + \varepsilon + \varepsilon_0)^{13}} + \frac{6}{(1 + \varepsilon + \varepsilon_0)^7} \right]}{L_0 A} \quad (2.28)$$

Тогда равновесная длина нековалентной связи составит  $L_0 = R_0(1 + \varepsilon_0) = 3.78 \text{ \AA}$ . Кривые зависимостей  $\sigma(\varepsilon)$  и  $V(\varepsilon)$  изображены на рис. 8.

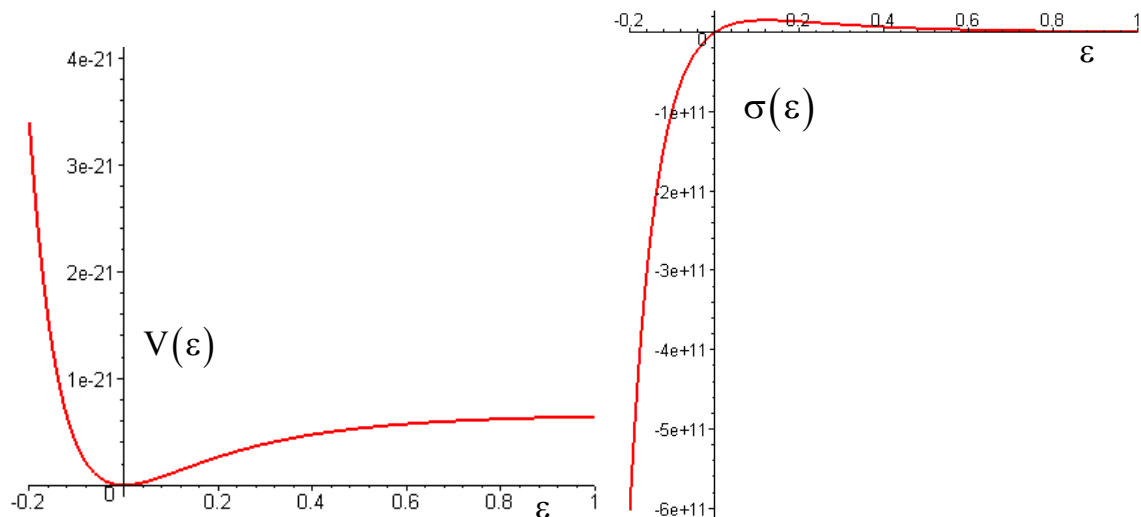


Рис. 8. Вид потенциала  $V(\varepsilon)$  и соответствующего напряжения  $\sigma(\varepsilon)$

В системе, в которой планировалось реализовать численное моделирование, для расчетов были выбраны конечные элементы стержневого типа. Начальными данными для таких элементов являются характеристика материала - кривая напряжение-деформация, площадь поперечного сечения элемента и начальная деформация. Зависимость для напряжения от деформации рассчитывалась предварительно на основе аналитической формулы потенциала взаимодействия (2.27).

В силу ограничений, накладываемых формулировкой конечных элементов, оказалось невозможным ввести для материала диаграмму деформирования для случаев растяжения и сжатия одновременно. Тогда для описания нелинейных взаимодействий были использованы конечные элементы, работающие исключительно на деформации одного знака. Так за один конечный элемент с несимметричной диаграммой деформирования были приняты два элемента - работающий только на сжатие и только на растяжение. Два конечных элемента имели разные кривые деформирования. Для элемента работающего на растяжение материал задается функцией напряжений  $\sigma_1(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon)$ , для другого  $\sigma_2(\varepsilon) = -\sigma(-\varepsilon)$ . Кривые  $\sigma_1(\varepsilon), \sigma_2(\varepsilon)$  приведены ниже на рис. 9.

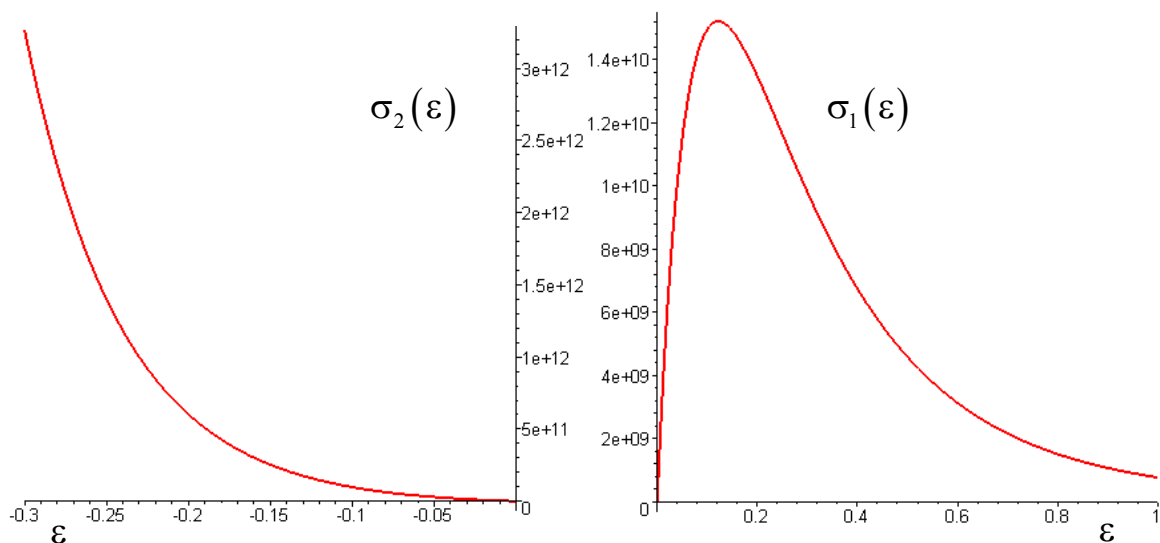


Рис. 9. Графики функций  $\sigma_1(\varepsilon), \sigma_2(\varepsilon)$

В этом случае переопределение поперечного сечения стержней не требуется, так как при любом значении деформации, работает только один элемент.

Разработанный подход учета нелинейных взаимодействий в дискретно-континуальной модели позволяет моделировать атомные системы с нековалентными взаимодействиями, например, молекулярные системы.



## 2.6 Моделирование молекулярных систем

Пространственная структура и взаимное расположение элементов молекулярных систем определяется способом взаимодействия между их составляющими. Структура элементов. Так, например, в слоистой системе, непосредственно взаимодействуют между собой только соседние слои. В общем случае, в слоистом наноматериале, атомы каждого элемента, составляющего слоистую систему в целом, могут иметь толщину более чем в один атомный слой. В методе молекулярной динамики приняты базовые положения описания энергии деформированного состояния атомных систем, которые предполагают парные взаимодействия между всеми элементами атомной системы, между которыми возможны химические связи. Множество парных взаимодействий для каждого отдельного атома значительно меньше полного числа атомов системы, так как всегда можно выбрать критерий существенности для каждого типа парных взаимодействий на основе его вклада в полную энергию деформации системы либо по его величине, либо по предельному расстоянию между взаимодействующими атомами. Основанием для учета взаимодействий только между соседними элементами молекулярной системы может быть учет всех существенных парных взаимодействий для данных условий, либо предположение об эффекте экранирования, при котором никакие два слоя не могут взаимодействовать через третий слой, расположенный между ними. Однако реализацию этого эффекта требуется проверять сравнением с другими методами и экспериментами.

В реализованных численных экспериментах строились модели слоистых систем, аналогичных по структуре графиту различной симметрии (гексагональный, ромбоэдрический). Анализ зависимости структуры системы гексагональных слоев от количества учитываемых нелинейных межслойных взаимодействий проводился на модели из десяти прямоугольных фрагментов гексагональной плоскости, расположенных в соответствии с симметрией гексагонального графита. В пределах каждой плоскости ковалентные взаимодействия атомов углерода моделировались двумя типами линейно упругих стержней. Каждый слой представляет собой элемент системы и имеет один атом в толщину. Критерий существенности для парных взаимодействий в данном случае нужно определить для нековалентных взаимодействий между атомами соседних слоев. Параметром в данном случае может служить межатомное расстояние, аргумент потенциала, описывающего связи Ван-дер-Ваальса.

Выбор предельного расстояния действия нелинейного потенциала для случая моделирования системы параллельно расположенных трубок (массива трубок) упрощается в силу заранее ограниченной поверхности соседнего элемента (трубки), обращенной к данному элементу.

В случае трубок больших радиусов, возможно использовать критерий, полученный для слоистой системы для ограничения количества напрямую взаимодействующих атомов.

## 2.7 Построение слоистой атомной системы

На основе дискретной модели построена модель слоистого материала, подобного гексагональному графиту. В основе структуры модели заложены следующие свойства прототипа – отдельные слои состоят исключительно из атомов углерода; атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, что означает присутствие трёх ковалентных связей у каждого атома и расположение всех ковалентных связей в плоскости слоя, который образует гексагональную решетку. Взаимодействие атомов в плоскости описывается стержневой системой, эквивалентной по упругим свойствам модели молекулярной динамики для атомов углерода. Стержневой системой учитываются только вклады в энергию деформации, связанные с изменением длин ковалентных связей и углов между ними, как наиболее существенные. Взаимодействие атомов соседних слоев предполагается Ван-дер-Ваальсовым.

Слоистая атомная система строится на основе одной молекулы- плоского слоя – фрагмента гексагональной плоскости [131,132,133] в виде системы линейно упругих стержневых элементов двух типов. Последующие слои создаются с учетом гексагональной симметрии кристаллической решетки графита. Межслойные взаимодействия моделирует пространственная сеть нелинейных стержневых элементов между молекулами. Построение множества стержней, описывающих нековалентные взаимодействия атомов отдельных молекул, проводится по специально разработанному алгоритму (см. п. 3.4).

На рис. 10 показана расчетная модель системы атомных слоев. Число слоев в системе – 10, межслойное расстояние  $3.5 \text{ \AA}$ , межатомное в слоях –  $1.42 \text{ \AA}$ , длина слоя  $340.64 \text{ \AA}$ , ширина слоя  $17.04 \text{ \AA}$ , толщина слоистой модели  $31.5 \text{ \AA}$ . На рис. 10 более крупно показан фрагмент этой слоистой системы. На рис. 11 приведен увеличенный фрагмент этой расчетной модели.

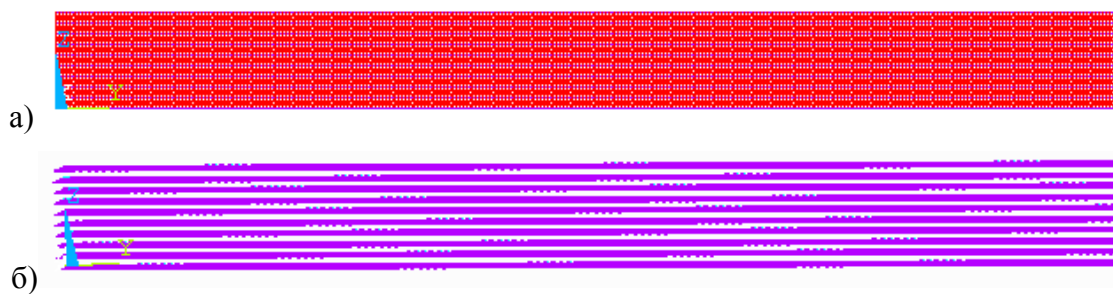


Рис. 10. Расчетная модель для системы слоев

(а – показаны все взаимодействия, б – показаны только взаимодействия в слоях)

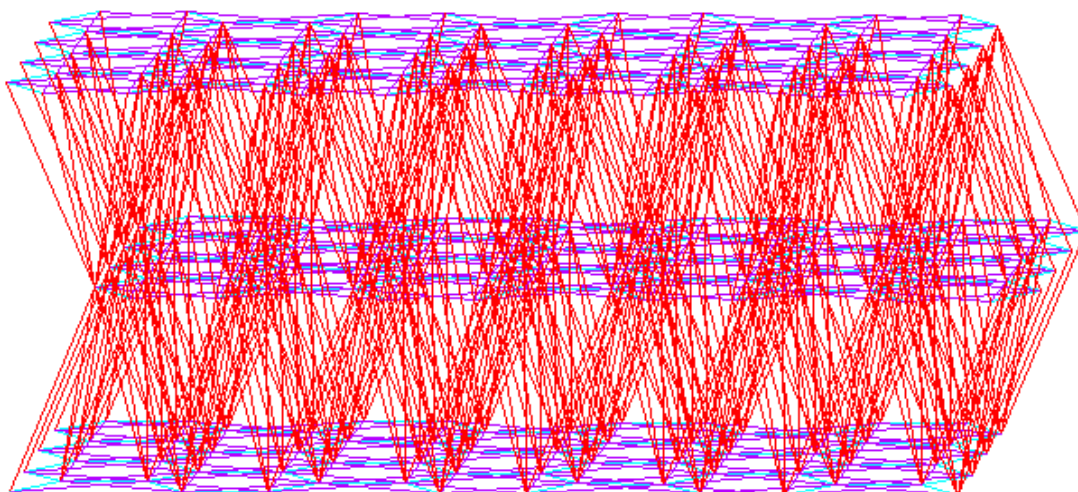


Рис. 11. Фрагмент системы слоев

Эта модель будет детально исследована в разделе 6.9 диссертации.

## 2.8 Построение системы нанотрубок

На рис. 12 изображен фрагмент готового образца массива из титановых нанотрубок снятый полевым сканирующим микроскопом [134].

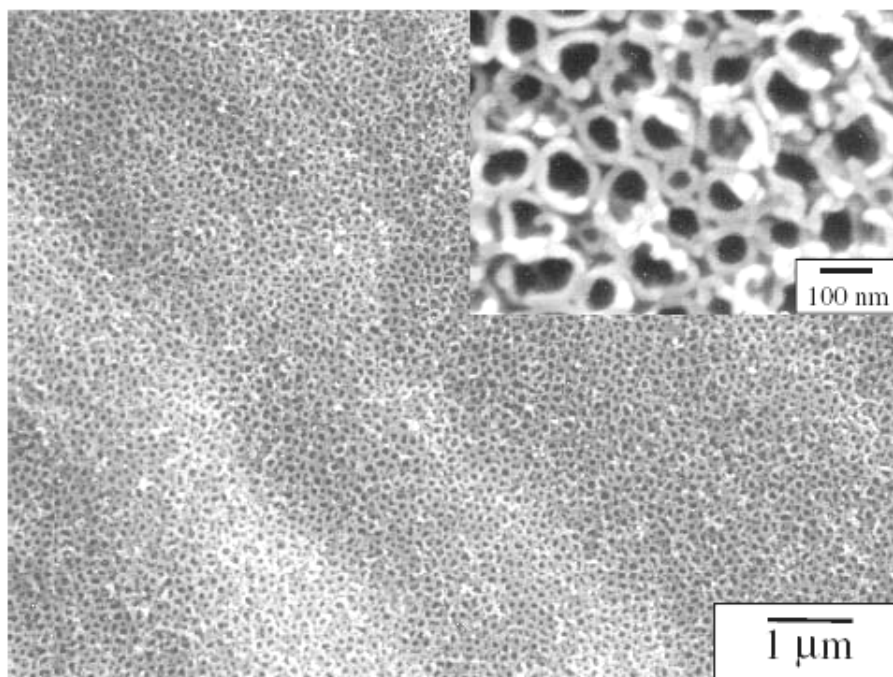


Рис. 12. Фрагмент готового образца массива из титановых нанотрубок

Действительно, известны технологии получения массивов упорядоченных углеродных нанотрубок. Преимущественно многослойных, например, таких как изображенные на рис. 13. Толщина изображенного здесь массива достигает 500 мкм.

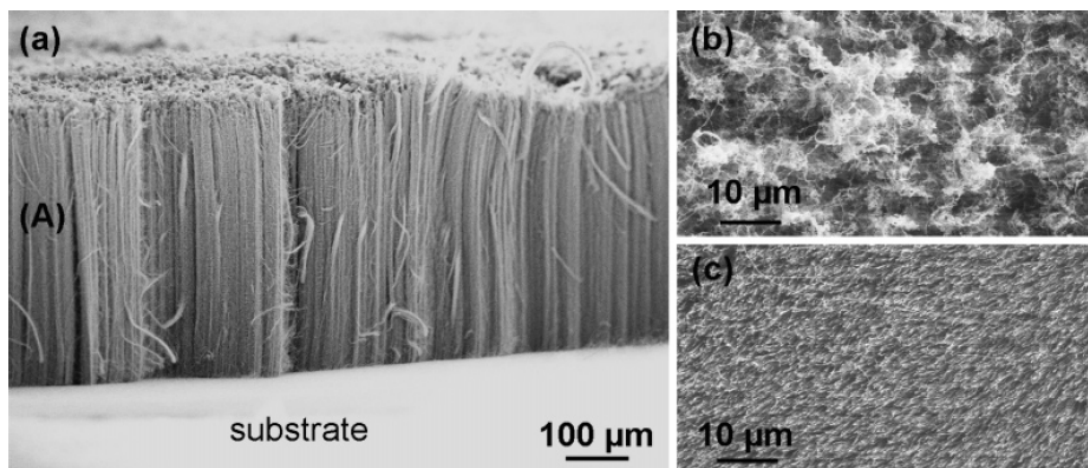


Рис. 13. Изображения со сканирующего электронного микроскопа: (а) поперечное сечение массива А направленных углеродных нанотрубок, (b) вид сверху на А, (с) вид основы массива А после удаления с подложки [135]

На рис. 14 показана расчетная модель системы нанотрубок, соответствующая фрагменту подобного массива углеродных нанотрубок.

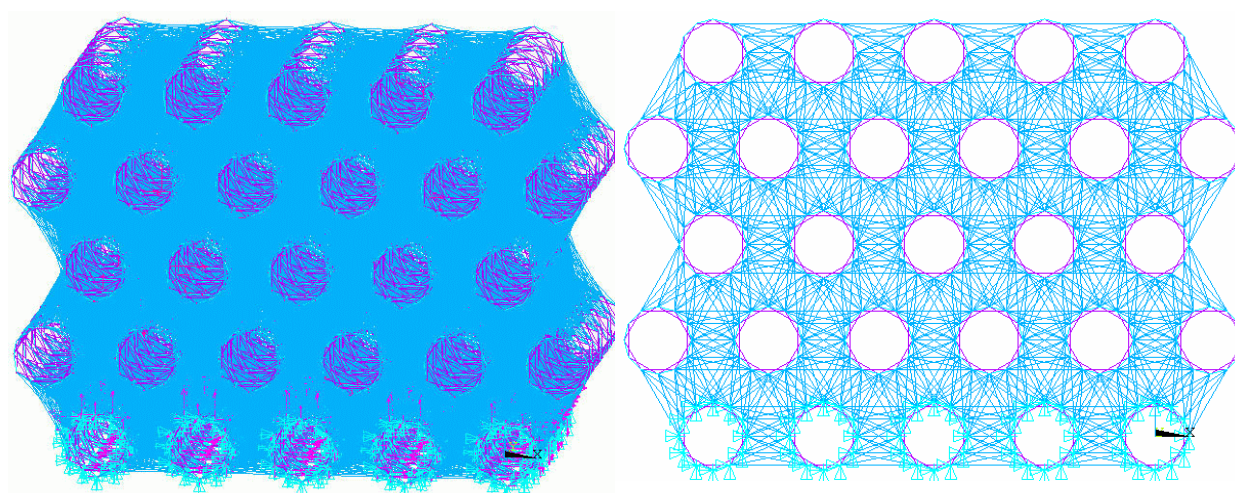


Рис. 14. Расчетная модель системы нанотрубок

Построение множества стержней, описывающих нековалентные взаимодействия атомов отдельных молекул (нанотрубок), проводится по специально разработанному алгоритму (см. п.3.4).

Для успешного моделирования атомной системы с учетом нековалентных взаимодействий необходимо ввести правила, уменьшающие количество учитываемых взаимодействий при сохранении точности расчета, так как учет всех возможных нековалентных взаимодействий в системе действительно избыточен.

## 2.9 Разрушение дискретных моделей наноматериалов

В ходе деформирования образцов возможно достижение предельных состояний и разрушение. Критерий разрушения может быть выбран, исходя из природы этого явления. Основным критерием может служить достижение предельной деформации отдельным элементом дискретной модели. В случае атомной модели – это разрыв одной межатомной связи – ковалентной, в случае разрыва отдельной молекулы, и Ван-Дер-Ваальсовой, в случае разрыва между молекулами. Рассмотрим случай ковалентного взаимодействия.

Энергия растяжения ковалентной связи  $E^p$  равна энергии деформации стержня, соединяющего пару атомов. Она может быть описана потенциалом Морзе

$$E^p = D^p \left( \left( 1 - e^{-\beta(\rho - \rho^0)} \right)^2 - 1 \right) \quad (2.29)$$

Для атомов углерода значения параметров следующие -  $D^p = 6.031 \cdot 10^{-19} \text{ Н} \cdot \text{м}$ ,  $\beta = 2.625 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$  [136].

Перейдём от смещений  $\rho$  к деформациям  $\varepsilon$

$$E^p = D^p \left( \left( 1 - e^{-\beta \varepsilon^p} \right)^2 - 1 \right) \quad (2.30)$$

Вид этого потенциала приведен на рис. 15

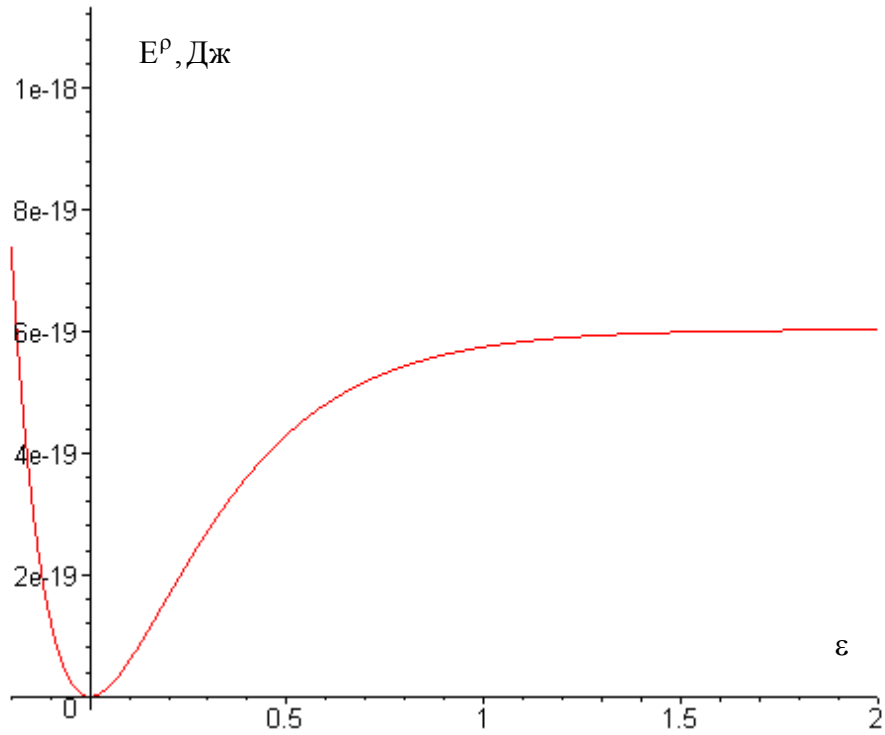


Рис. 15. Потенциал Морзе

Тогда напряжения, возникающие в элементе, составят

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{dE^p}{d\varepsilon} \cdot \frac{1}{P \cdot A} \quad (2.31)$$

где  $A = \pi \cdot (0.01 \text{ нм})^2$  – поперечное сечение элемента,

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{2\beta D^p (1 - e^{(-\beta\varepsilon P)}) e^{(-\beta\varepsilon P)}}{A} \quad (2.32)$$

Эта зависимость приведена на рис. 16. Метод реализации аналогичен изложенному в разделе 2.5 (о реализации нелинейно деформирующихся стержней)



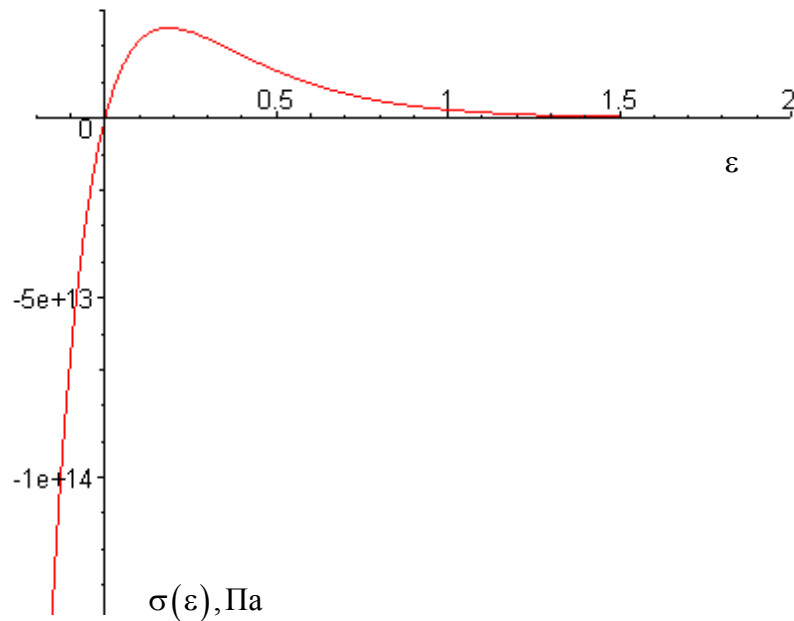


Рис. 16. Напряжения в элементе, описываемом потенциалом Морзе

Рассчитанные выражения для напряжений могут быть использованы далее при задании нелинейной диаграммы деформирования для элементов конечноэлементной стержневой модели.

Таким образом, критерием разрушения образца можно считать разрушение его элемента, описывающего ковалентное взаимодействие. Это разрушение будет происходить при достижении элементом предельной деформации  $\varepsilon_{\text{крит}} \approx 19\%$ , соответствующем максимально допустимым напряжениям для  $\sigma(\varepsilon)$ .

## 2.10 Заключение

Описаны разработанные дискренто-континуальные модели нанообъектов, учитывающие их атомную структуру. Приведены принципы построения моделей отдельных нанообъектов и их систем. Для углеродных материалов формулируется дискретно-континуальный подход, основанный на возможности построения эквивалентной стержневой модели. Развита модель деформирования систем нанотрубок и плоскостей гексагональной структуры, использующие их представление в виде эквивалентной совокупности конечных элементов. Элементы с нелинейной диаграммой деформирования описывают нековалентные атомные взаимодействия. Изложены основы для численного моделирования, описанного в последующих главах.

## Глава 3. Основные методы исследования разработанных моделей

### 3.1 Введение

В настоящей главе описаны основные методы исследования разработанных моделей. Ставятся задачи для дальнейшего численного моделирования деформирования и разрушения разработанных моделей. Приводится алгоритм разработанной расчетной программы. Описывается метод моделирования дефектов структуры в создаваемых моделях.

Отмечается возможность описания некоторых углеродных наноматериалов как трансверсально-изотропных сред. Примером такой задачи может служить использование нанотрубок в качестве упрочняющих волокон в композиционных материалах. Приведены соотношения, позволяющие получить полный набор упругих модулей для трансверсально-изотропной среды путем проведения численного моделирования пяти различных нагружений исследуемого объекта. Это позволяет заменить нанообъект континуальной анизотропной средой, сохраняя его характеристики деформирования, а также сравнить полученные значения упругих модулей с известными макропараметрами подобных сред. Приводится набор граничных условий для численного моделирования нагружений исследуемого нанообъекта.

Далее формулируются основные модельные задачи. Среди них получение модулей упругости нанотрубок. Определение зависимости модуля Юнга нанотрубок от хиральности (киральности). Серия численных экспериментов по определению упругих характеристик однослойной углеродной нанотрубки как трансверсально-изотропного волокна. Исследование модуля Юнга гексагональной плоскости и его зависимости от хиральности (способа вырезки прямоугольного образца) энергетическим методом. Исследование устойчивости трубок различных длин и диаметров при сжатии. Изучение отдельных и парных дефектов типа 5-7 в гексагональной плоскости в зависимости от хиральности (способа вырезки), оценка направления преимущественного образования новых дефектов. Оценка изменения жесткости фрагмента гексагональной плоскости при появлении одной пары дефектов. Задачи изгиба углеродной нанотрубки и системы гексагональных слоев. Разрушение однослойной нанотрубки при растяжении. Деформирование нанотрубки, погруженной в полимерную матрицу.

На моделях отдельных однослойных трубок и систем слоев гексагональной структуры исследованы задачи изгиба и потери устойчивости при изгибе. В ходе расчетов параметры геометрии, потенциалы взаимодействий и их константы выбирались характерными для углеродных наноматериалов. Выполнены модельные расчеты деформирования указанных систем с учетом геометрической нелинейности. Выполнены расчеты по разрушению образца углеродной нанотрубки при одноосном растяжении. Проведенное исследование подтверждает



сформулированную в Главе 1 возможность построения в рамках дискретно-континуальных моделей зависимостей нагрузка-смещение для наномасштабных объектов (образцов) с учетом структуры объекта, установления взаимосвязи феноменологических характеристик деформирования и прочности объекта (образца) с параметрами структуры и силового взаимодействия её отдельных элементов.

### 3.2 Алгоритм расчетной программы

Для решения задачи расчета деформирования модели нанотрубки на ЭВМ, была разработана программа, выполняющая следующие функции:

- расчет пространственных координат атомов углерода произвольной нанотрубки заданной длины и хиральности;
- расчет пар номеров узлов, соединяемых стержнями типа а;
- расчет пар номеров узлов, соединяемых стержнями типа b;
- расчет пространственных координат дополнительных точек, расположенных по нормали к поверхности нанотрубки на заданном расстоянии;
- расчет пар номеров узлов для стержней, нормальных к поверхности нанотрубки.

Построение трубок велось сворачиванием из фрагмента графеновой плоскости с последующим сшиванием атомов. Пример изображен на рис. 17, 18.

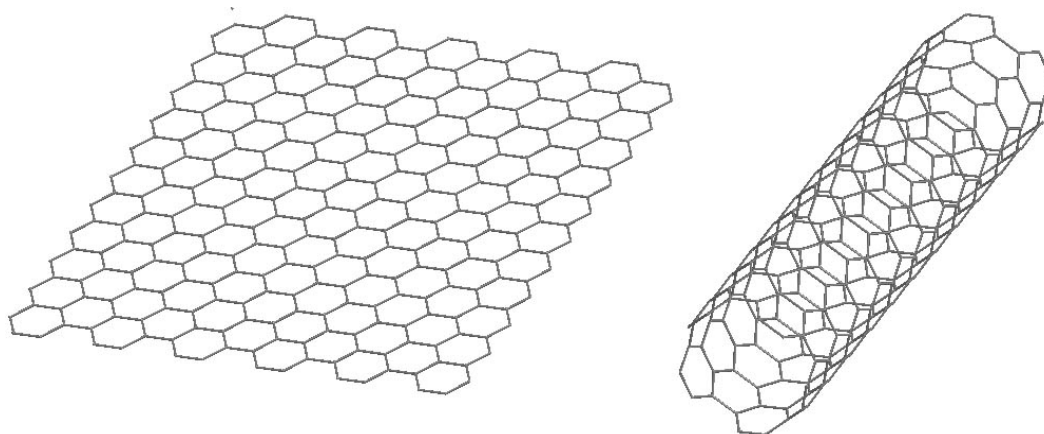


Рис. 17.

Алгоритм программы приведен далее на рис.19.

Численное моделирование проводилось методом конечных элементов с использованием системы ANSYS 7.0. Полученные программой множества координат и узлов преобразовывались во входные команды ANSYS.

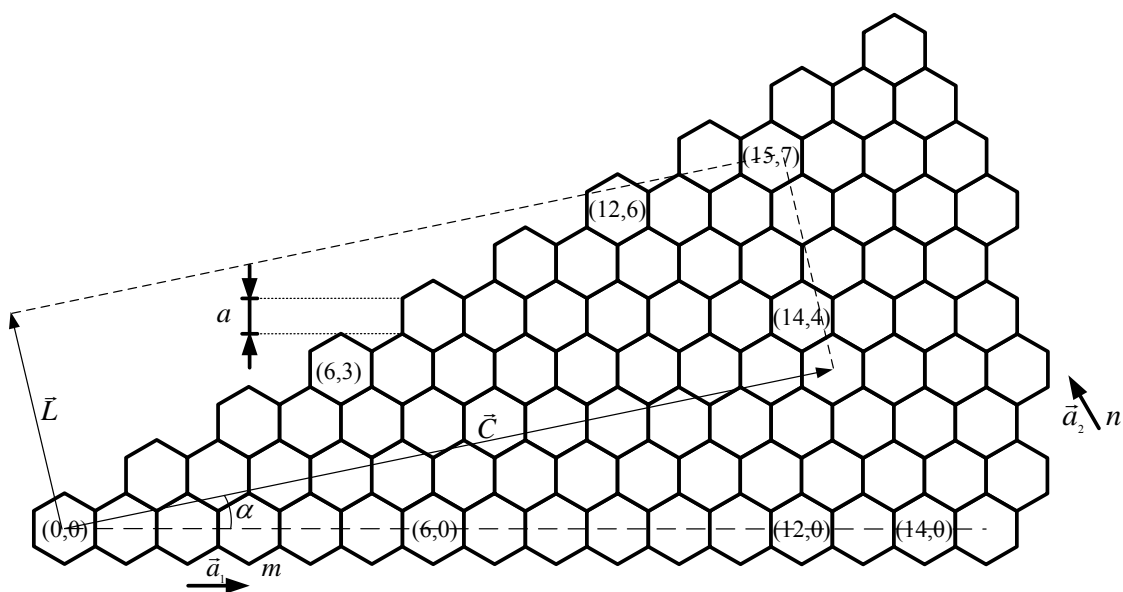


Рис. 18.

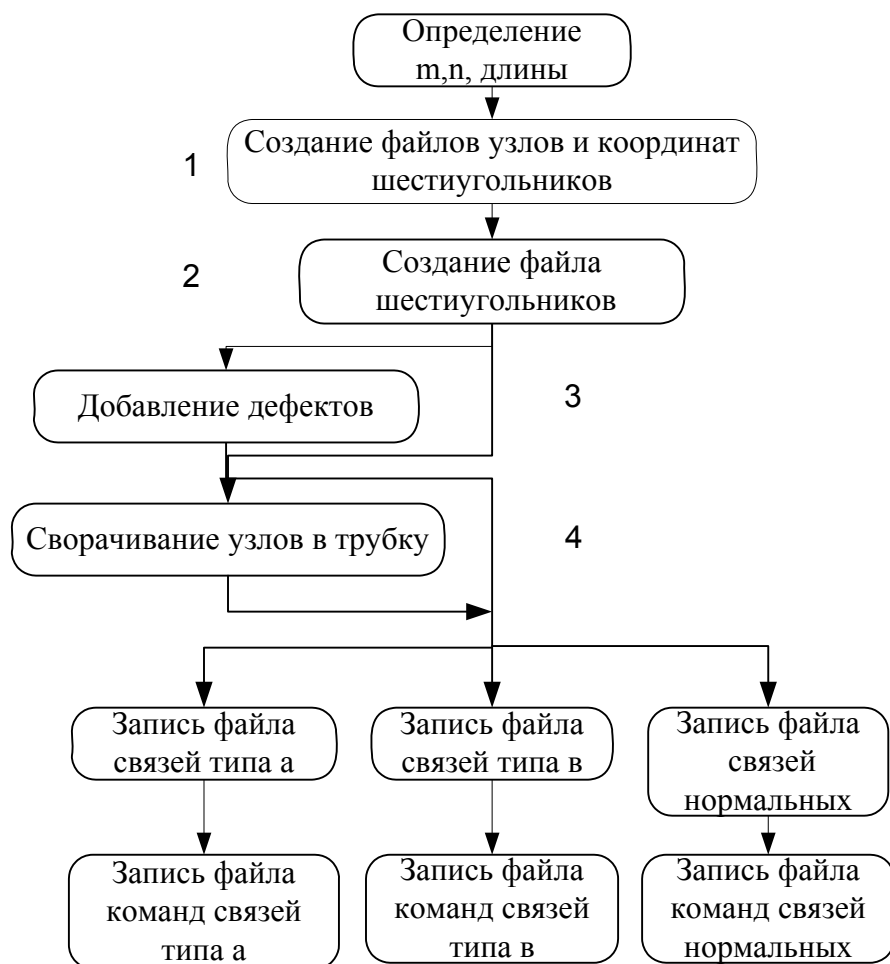


Рис. 19. Алгоритм программы

Начальными данными для расчета являются индексы хиральности  $m$  и  $n$  - целые числа, и длина нанотрубки  $k$  в единицах межатомного расстояния  $a$ . Угол наклона вектора  $\vec{C}$  является углом хиральности  $\alpha$ . Заданные индексы  $m, n, k$  однозначно определяют нанотрубку. Будем записывать их в виде:  $(m, n):k$ .

На основе индексов вычисляются вектор длины окружности  $\vec{C}$  и длины трубки  $\vec{L}$  (см. рис. 18):

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (\sqrt{3}a, 0) & \vec{a}_2 &= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{3}{2}a\right) \\ \vec{C} &= m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \\ \vec{L} &\perp \vec{C} & |\vec{L}| &\equiv ka \\ R &= |\vec{C}|/2\pi\end{aligned}\tag{3.1}$$

$R$  – радиус нанотрубки.

На рис. 18 для удобства введения используемых геометрических параметров изображен лишь фрагмент графеновой плоскости. Для построения нанотрубки используются все атомы, попадающие в прямоугольник, построенный на векторах  $\vec{C}$  и  $\vec{L}$ . Пример исходного прямоугольника и получающейся из него трубки приведён на рис. 17.

По длинам векторов  $\vec{C}$  и  $\vec{L}$  определяются диапазоны индексов хиральности  $m$  и  $n$ , покрывающие участок гексагональной плоскости:

$$\begin{aligned}m_{\min} &= -\frac{|\vec{L}|}{\sqrt{3}a} \\ m_{\max} &= \frac{|\vec{C}|}{\sqrt{3}a} - m_{\min} \\ n_{\min} &= 0 \\ n_{\max} &= \max(|\vec{C}|, |\vec{L}|)/a - n_{\min}\end{aligned}\tag{3.2}$$

На первом этапе для каждого шестиугольника в этом диапазоне выполняется операция проверки попадания координат  $(x, y)$  его узлов в область, ограниченную векторами  $\vec{C}$  и  $\vec{L}$ . Сравнение выполняется в пространстве, повернутом относительно начала координат на угол наклона вектора  $\vec{C}$  (угол хиральности  $\alpha$ )

$$\begin{cases} 0 \leq y \leq |\vec{L}| \\ 0 \leq x \leq \max(|\vec{C}|, |\vec{L}|) \end{cases}\tag{3.3}$$

Для устранения повторений среди узлов, обрабатываются только узлы шестиугольников с номерами 3 и 4, как указано на рис. 20.

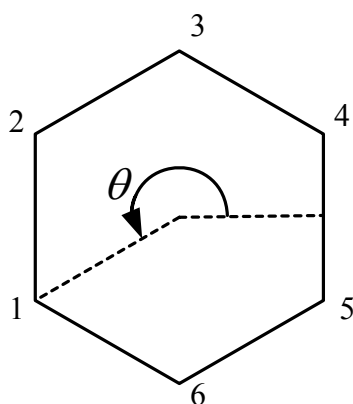
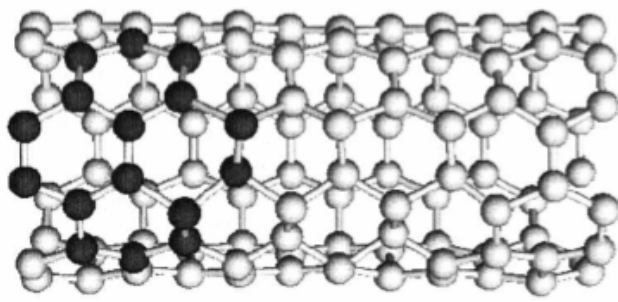


Рис. 20.

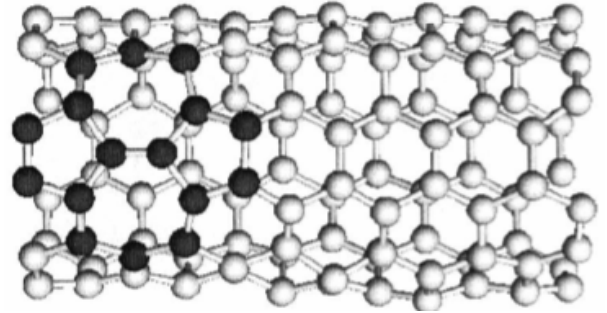
На этом этапе создается файл с порядковыми номерами узлов и координатами  $(x, y, 0)$  и файл с координатами центров шестиугольников.

На втором этапе для каждого шестиугольника из файла узлов выбираются до шести узлов, расположенных на расстоянии  $r = (1 \pm 0.1) \cdot a$  от центра шестиугольника. Выбранные узлы нумеруются в полярных координатах и расставляются по порядку. Отсутствующие узлы шестиугольников получают номер -1. Шесть номеров узлов составляют одну запись в файле шестиугольников. Седьмой номер, необходимый для описания семиугольника, равен -1. Таким образом, каждая запись в файле шестиугольников всегда описывает замкнутое кольцо, не более чем из семи атомов.

Блок создания дефекта может выполняться несколько раз или не выполняться вовсе. Этот этап заключается в модификации файла шестиугольников. Из выбранных четырех записей для колец в файле шестиугольников получаются два кольца по пять и два по семь узлов в каждом. Для простоты рассмотрим случай нанотрубки с углом хиральности  $\alpha = 30^\circ$ , однако можно исследовать и близкие к этому типу случаи. Этот тип хиральности называют «кресло» (armchair). Трубки типа «кресло» при растяжении образуют дефекты типа 5-7 при меньших деформациях, чем трубки другой хиральности. Требуемая начальная и конечная модели представлены на рис. 21.



а) начальная форма



б) конечная форма

Рис. 21.

Так как дефект образуется лишь при нагружении нанотрубки, деформированная форма при снятии растягивающих усилий не будет являться состоянием с минимальной потенциальной энергией. В модели будут существовать нагруженные элементы. Поэтому в расчетную программу вводятся данные о начальных деформациях каждого элемента стержневой модели.

Модифицируемый участок гексагональной плоскости изображен на рис. 22. Пусть  $(m, n)$  – координаты дефекта, тогда координаты шестиугольников:

$$\begin{array}{ll} \textcircled{1} & (m, n) \\ \textcircled{2} & (m + 1, n) \\ \textcircled{3} & (m, n - 1) \\ \textcircled{4} & (m - 1, n - 1) \end{array}$$

Обозначив номера узлов в шестиугольниках как  $n_i^{(k)}$ , где  $k = 1..4$  – номер шестиугольника, а  $i = 1..6$  – номер узла по порядку, можно записать необходимые преобразования (3.4).

Преобразованный вид представлен на рис. 23. Такой фрагмент переходит в рис. 22 б) после учета начальных деформаций и уравнивания напряжений.

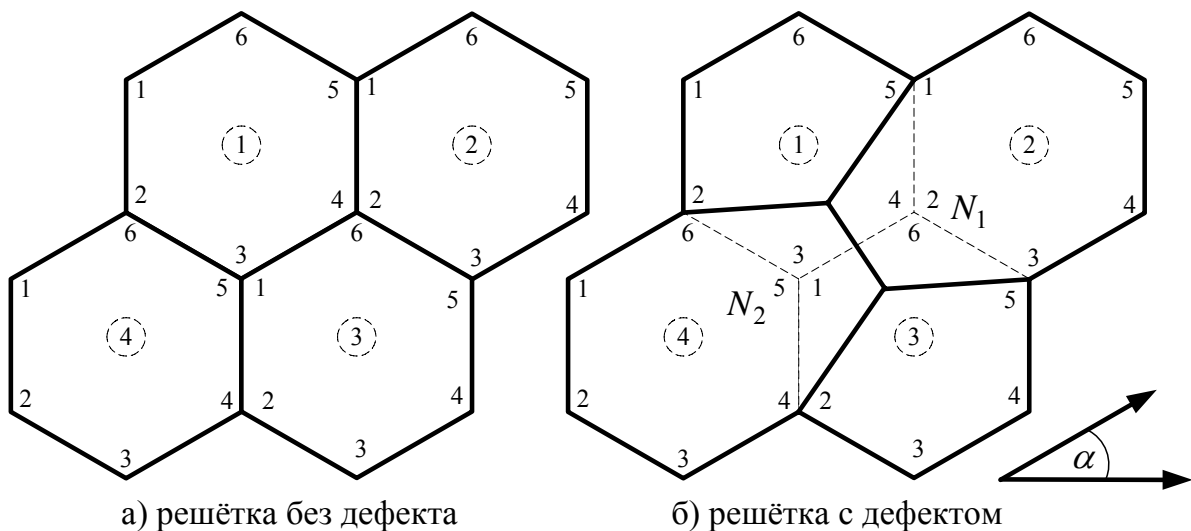


Рис. 22.

$$\begin{aligned}
N_1 &= n_2^{(2)} & N_2 &= n_1^{(3)} \\
n_3^{(1)} &= N_1 & n_4^{(1)} &= n_5^{(1)} & n_5^{(1)} &= n_6^{(1)} & n_6^{(1)} &= -1 \\
n_2^{(2)} &= N_1 & n_3^{(2)} &= N_2 & n_4^{(2)} &= n_3^{(2)} & n_5^{(2)} &= n_4^{(2)} \\
n_6^{(2)} &= n_5^{(2)} & n_7^{(2)} &= n_6^{(2)} \\
n_6^{(3)} &= -1 & n_5^{(4)} &= N_2 & n_6^{(4)} &= N_1 & n_7^{(4)} &= n_6^{(4)}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

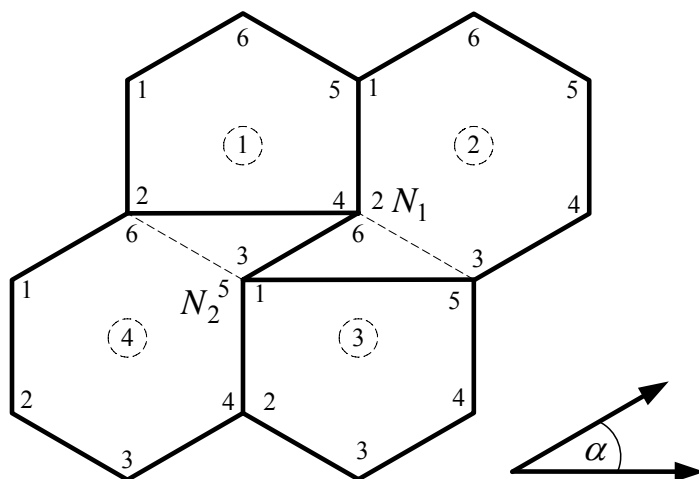


Рис. 23.

На четвертом этапе ко всем узлам применяется преобразование в цилиндрические координаты:

$$\begin{aligned}
R &= |\vec{C}| / 2\pi & \varphi &= x / R \\
x' &= R \cos(\varphi) & y' &= y & z' &= R \sin(\varphi)
\end{aligned} \tag{3.5}$$

При этом выполняется сшивание плоскости в трубку. Узлы, попадающие в окрестность уже преобразованных узлов, не дублируются, а удаляются с заменой всех вхождений их номера в файле шестиугольников на номер сшиваемого узла. Таким образом формируется набор узлов.

Вычисление связей типа а проводится в следующем порядке. Операция выполняется для каждого атома.

Сначала из файла шестиугольников выбираются до трех соседей. Из каждого шестиугольника, содержащего обрабатываемый узел, берется сосед слева и справа. Здесь выполняется условие закольцовывания для шестиугольников, содержащих более четырех узлов подряд по порядку. Повторения исключаются.

Затем для неотрицательных номеров узлов соседей записывается связь типа а с обрабатываемым узлом. Дублирование связей проверяется перед записью результата.

Вычисление связей типа b происходит подобным образом. Обрабатывается только файл шестиугольников. Для работы модуля добавления дефектов в данных шестиугольника могут содержаться номера семи узлов.

Соединяются узлы, между которыми по порядку находится один неотрицательный номер узла. Перед записью в файл данных проверяется дублирование связей.

Процедура создания файла нормальных связей (связей длиной a, восстановленных из каждого узла нанотрубки по нормали к поверхности) сначала создает файл пар новых узлов и соответствующих им узлов нанотрубки. Новые узлы имеют координаты:

$$x^n = (R + a) \frac{x}{R} \quad y^n = y \quad z^n = (R + a) \frac{z}{R} \quad (3.6)$$

Затем для каждой пары записывается строка в файл нормальных связей.

На основе записанных файлов соответствующими блоками создаются файлы входных команд для ANSYS. Каждому типу связей присваивается свой материал – модуль Юнга, коэффициент Пуассона, площадь поперечного сечения.

### 3.3 Вспомогательные программы

При решении задачи с применением системы ANSYS потребовались вспомогательные расчетные модули. К ним относятся преобразователи команд, модуль поэлементного суммирования энергий деформации, модуль расчета трех компонент векторов узловых сил для случая равномерного поперечного сжатия нанотрубки, модуль расчета начальных деформаций. Эти модули были разработаны в виде отдельных программ, часть которых выполнялась до, а часть после обработки модели в ANSYS.

### 3.4 Алгоритм построения соединений для нековалентных связей

Расчет проводится с целью соединить попарно все узлы, отстоящие друг от друга не больше, чем на определенное расстояние – радиус обрезки  $R_{cut}$ . Для этого требуется, последовательно сравнивая координаты всех узлов с координатами остальных узлов, составить упорядоченный ряд неповторяющихся пар чисел. Такая пара номеров узлов и будет определять связь. Но полное сравнение для N узлов потребует  $N^2$  операций сравнения. В связи с этим, была разработана некоторая оптимизация алгоритма.

В современных программных пакетах для расчета систем атомов методом молекулярной динамики и расчета химических характеристик широко используется особое представление трехмерных координат узлов - z-матрица. Это преобразование координат, при котором какой-либо узел принимается за начало отсчета, и координаты остальных узлов рассчитываются относительно него. Иногда используется вариант, когда координаты каждого последующего узла рассчитываются относительно предыдущего. Также возможно предварительно вычислить расстояния от узла до точки отсчета. Такое представление позволяет более эффективно осуществлять групповые операции с узлами, сортировать и сравнивать их. Принцип работы с z-матрицей был использован при оптимизации алгоритма.

Особенность рассчитываемой модели состоит в четком делении её на крупные молекулы – совокупности узлов, представляющие отдельные молекулярные образования, не имеющие ковалентных связей между отдельными молекулами. Поэтому область сравнения для каждого узла следует на первом этапе выбрать в виде набора молекул.

Разработанные модели обрабатывались в следующем порядке. Начальными данными молекулы являются наборы узлов и парных связей, составляющие одну молекулу (нанотрубку или фрагмент графеновой плоскости). Затем построенные молекулы копируются последовательно в пространстве по вектору трансляции, который может меняться по последовательности молекул и тем самым формируется регулярная структура. Для графеновых плоскостей это структуры гексагонального и ромбоэдрического графита, а для нанотрубок – шаблон с равным расстоянием между всеми молекулами (рис. 24).

Вектора трансляции для молекул– нанотрубок

$$a_1 = \begin{pmatrix} kD \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, a_2 = \begin{pmatrix} -0.5D \\ \cos\left(\frac{\pi}{6}\right)D \\ 0 \end{pmatrix}, k = \begin{cases} 1 \text{ в четных рядах,} \\ -1 \text{ в нечетных рядах.} \end{cases} \quad (3.7)$$

При этом число молекул в четных рядах на один меньше, чем в нечетных.

Для молекул, составляющих ряд, используется вектор  $a_1$ , для последней молекулы ряда -  $a_2$ , который переводит следующую молекулу в новый ряд со сдвигом.

Для графеновых плоскостей вектора следующие. В случае гексагональной упаковки

$$a = \begin{pmatrix} kl\sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ L \end{pmatrix}, k = \begin{cases} 1 \text{ в четных рядах,} \\ -1 \text{ в нечетных рядах.} \end{cases} \quad (3.8)$$

В случае ромбоэдрической упаковки для слоев чередуются вектора трансляции



$$a_1 = \begin{pmatrix} -l\sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ L \end{pmatrix}, a_2 = \begin{pmatrix} l\sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ L \end{pmatrix}, a_3 = \begin{pmatrix} kl\sqrt{3}/2 \\ -1 \\ L \end{pmatrix}, l = 1.42 \text{ \AA}, L = 3.4 \text{ \AA} \quad (3.9)$$

Соответствующие молекулы копируются по векторам трансляции и формируют систему молекул. Для графеновых плоскостей параметром построения является количество слоев, а для нанотрубок – количество слоев и количество элементов в слое.

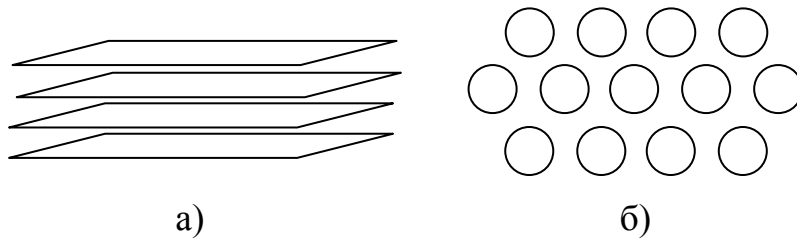


Рис. 24. Схема системы молекул. а) графеновые плоскости, б) нанотрубки

Далее для каждой молекулы из всех координат ее узлов определяются минимальное и максимальное значения, и создается последовательность, описывающая границы молекулы – призмы молекулы  $EC_i$ .

$$EC_i = \{(x_{\min i}, y_{\min i}, z_{\min i}); (x_{\max i}, y_{\max i}, z_{\max i})\} \quad (3.10)$$

Дальнейшее формирование системы связей происходит последовательно для каждой молекулы. Рассмотрим  $i$ -ю молекулу. Пусть  $R_{\text{cut}}$  - максимальная длина формируемой связи, а  $A = (a_x, a_y, a_z)$  - координаты текущего узла. Если для  $j$ -го элемента ( $j \neq i$ ) выполняются одновременно три условия

$$\begin{aligned} a_x &\in (x_{\min j} - R_{\text{cut}}, x_{\max j} + R_{\text{cut}}) \\ a_y &\in (y_{\min j} - R_{\text{cut}}, y_{\max j} + R_{\text{cut}}), \\ a_z &\in (z_{\min j} - R_{\text{cut}}, z_{\max j} + R_{\text{cut}}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

то тогда в молекуле  $j$  присутствуют узлы, которые удовлетворяют условию создания связи. Очевидно, такое условие существенно уменьшает объем обрабатываемых узлов. Действительно, время расчета связей становится пропорциональным количеству молекул в системе, а не квадрату этого числа.

Далее в выбранных таким образом молекулах проводится проверка условия создания связи для каждого узла

$$D(A_i, A_j) < R_{\text{cut}} \quad (3.12)$$

где  $D(A_i, A_j)$  - расстояние между узлами  $A_i$  и  $A_j$ .

В создаваемых связях номера в парах узлов всегда записываются по возрастанию. Это позволяет получить для повторяющихся связей одинаковые данные. По окончании всех циклов формируется последовательность пар узлов, определяющих связи, отсортированная по первому узлу. В этой последовательности имеются повторения.

Для удаления дубликатов среди пар узлов требуется выполнить сортировку с устранением повторов. Многократный цикл по связям, в силу большого количества связей требует значительного времени для вычислений, которое быстро растёт с увеличением количества связей. Поэтому для сортировки был выбран метод адресной упаковки по узлам конечно-элементной модели. Любая связь всегда имеет единственное место в упорядоченной последовательности узлов, номером которого будет первый (и, по определению, наименьший) из двух её узлов. Так для каждого узла можно сформировать последовательность связей с различными номерами второго узла. В силу упорядоченности хода циклов создания узлов молекулы, копирования узлов и связей новых молекул, сравнения по призмам молекул и по самим молекулам, все последовательности с одинаковым первым узлом будут образовывать, преимущественным образом, возрастающие последовательности по номерам второго узла. Это обстоятельство позволяет, не теряя эффективности, использовать сортировку по возрастанию второго номера узла среди последовательностей с совпадающим первым номером. При сортировке по возрастанию исключаются дубликаты связей.

### 3.5 Трансверсально-изотропные среды

Получив возможность представить нанотрубку в виде стержневой модели, можно обратить внимание на степень ее изотропии. Действительно, прообразом нанотрубки является графеновая плоскость, которая, как известно, несмотря на свою гексагональность, в макромасштабе обладает изотропией упругих свойств.

Существуют физические задачи, в которых нанотрубки не требуется представлять как полые цилиндры с конечной толщиной, а достаточно случая сплошного цилиндра. Примером такой задачи может служить использование нанотрубок в качестве упрочняющих волокон в композиционных материалах. Тогда нанотрубка это сплошной цилиндр, сделанный из особого

анизотропного материала – нановолокно. Такой материал сохраняет степень изотропии, присущую нанотрубкам, а именно изотропию свойств в плоскости, поперечной оси трубки.

Система параллельных волокон (рис. 25) является трансверсально-изотропной средой.

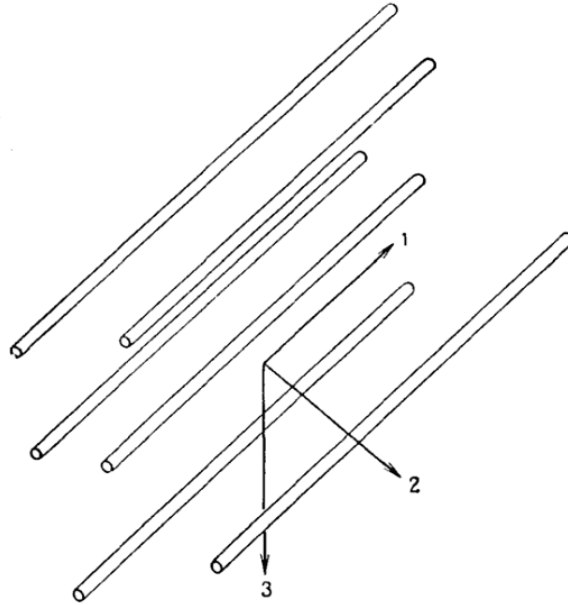


Рис. 25.

Нановолокно можно считать частью трансверсально-изотропной среды. Для таких сред тензор упругих констант  $C_{ijkl}$  может быть полностью определен экспериментально.

Действительно, допустим, что ось 1 – ось симметрии. Тогда соотношения напряжение – деформация можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 \sigma_{11} &= C_{11}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{12}\varepsilon_{33} \\
 \sigma_{22} &= C_{12}\varepsilon_{11} + C_{22}\varepsilon_{22} + C_{23}\varepsilon_{33} \\
 \sigma_{33} &= C_{12}\varepsilon_{11} + C_{23}\varepsilon_{22} + C_{22}\varepsilon_{33} \\
 \sigma_{12} &= 2C_{66}\varepsilon_{12} \\
 \sigma_{23} &= (C_{22} - C_{23})\varepsilon_{23} \\
 \sigma_{31} &= 2C_{66}\varepsilon_{31}
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Пять констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$  и  $C_{66}$  обозначают пять независимых эффективных свойств среды.

Рассмотрим состояние одноосного нагружения, при котором

$$\begin{aligned}
 \sigma_{11} &\neq 0 \\
 \sigma_{22} &= \sigma_{33} = \sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Легко найдем, что  $\sigma_{11} = Y_{11} \varepsilon_{11}$ , где

$$Y_{11} = C_{11} - \frac{2C_{12}^2}{C_{22} + C_{23}} \quad (3.15)$$

Величина  $Y_{11}$ , определяемая непосредственно из эксперимента, есть модуль упругости при одноосном нагружении (модуль Юнга). Константа  $C_{11}$  также находится экспериментально при условиях

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &\neq 0 \\ \varepsilon_{11} &\neq 0 \\ \varepsilon_{22} &= \varepsilon_{33} = 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Изменение поперечных размеров образца при одноосном нагружении используется для определения коэффициентов Пуассона через отношения

$$\nu_{12} = \frac{-\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad \text{и} \quad \nu_{13} = \frac{-\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}} \quad (3.17)$$

где в обозначении  $\nu_{ij}$  принято, что первый индекс  $i$  относится к направлению приложения напряжения (деформации), а второй  $j$  – к направлению вызванной им поперечной деформации. Следовательно, при одноосном нагружении в направлении 1:

$$\nu_{12} = \nu_{13} = \frac{C_{12}}{C_{22} + C_{23}} \quad (3.18)$$

Далее рассмотрим состояние плоского сжатия, когда

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= 0 \\ \varepsilon_{22} &= \varepsilon_{33} = \varepsilon \\ \sigma_{22} &= \sigma_{33} = \sigma \end{aligned} \quad (3.19)$$

Тогда найдем, что

$$\sigma = 2K_{23}\varepsilon \quad (3.20)$$

$$K_{23} = \frac{1}{2}(C_{22} + C_{23}) \quad (3.21)$$

Величина  $K_{23}$  есть объемный модуль упругости при плоском деформированном состоянии.

И, наконец, модули сдвига, которые можно измерить непосредственно, выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_{12} &= \mu_{31} = C_{66} \\ \mu_{23} &= \frac{1}{2}(C_{22} - C_{23}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Обозначим  $\mu_{23} \equiv G_T$  – поперечный модуль сдвига,

$K_{23} \equiv K_T$  – поперечный модуль сжатия,

$\mu_{12} \equiv G_L$  – продольный модуль сдвига,

$Y_{11} \equiv Y_L$  – продольный модуль Юнга.

Выведенные соотношения можно преобразовать

$$\begin{aligned} C_{12} &= \left[ K_T (C_{11} - Y_L) \right]^{\frac{1}{2}} \\ C_{22} &= G_T + K_T \\ C_{23} &= -G_T + K_T \\ C_{66} &= G_L \end{aligned} \quad (3.23)$$

или

$$\begin{aligned} C_{11} &= Y_L + 4\nu_{12}^2 K_T & C_{12} &= \left[ K_T (C_{11} - Y_L) \right]^{1/2} \\ C_{22} &= G_T + K_T & C_{23} &= -G_T + K_T & C_{66} &= G_L \end{aligned} \quad (3.24)$$

Таким образом, для нановолокна возможно определить  $C_{ijkl}$  полностью.

### 3.6 Метод исследования. Граничные условия численных экспериментов

Рассматриваемая модель нанотрубки представляет собой часть трансверсально-изотропной среды, упругие свойства которой были рассмотрены в разделе 3.5. Тензор упругих констант  $C_{ijkl}$  для нанотрубки состоит из пяти констант (3.23). В случае многоосного нагружения энергия деформации модели зависит более чем от одной упругой константы. Для вычисления эффективных характеристик деформирования модели нанотрубки в диссертации используется то обстоятельство, что энергия деформации при специально подобранных одноосных нагружениях зависит лишь от одной характеристики упругости. Таким образом, для определения свойства модели требуется только вычислить ее потенциальную энергию в деформированном состоянии и линейные размеры. Необходимые граничные условия для определения набора характеристик и их связь с энергией деформации даны в таблице 1. Определение упругих характеристик по значению энергии деформации образца будем называть энергетическим методом.

Этим методом в диссертации детально исследуются фрагменты графеновых (гексагональных) плоскостей (раздел 4.2), углеродные нанотрубки (раздел 4.3) и слоистый наноматериал, на примере гексагонального графита (раздел 6.9).

Таблица 1

Свойство	Ненулевые граничные условия	Граничные смещения $u$ , усилия $T$	Энергия деформации
Поперечный модуль сдвига $\mu_T$	$\varepsilon_{23} = \gamma / 2$	$u_1 = 0$ $u_2 = \frac{\gamma}{2} x_3$ $u_3 = \frac{\gamma}{2} x_2$	$E = \frac{1}{8} \pi D^2 L \mu_T \gamma^2$
Модуль поперечного сжатия $K_T$	$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = e$	$u_1 = 0$ $u_2 = e x_2$ $u_3 = e x_3$	$E = \frac{1}{2} \pi D^2 L K_T e^2$
Продольный модуль сдвига $\mu_L$	$\varepsilon_{12} = \gamma / 2$	$u_1 = \frac{\gamma}{2} x_2$ $u_2 = \frac{\gamma}{2} x_1$ $u_3 = 0$	$E = \frac{1}{8} \pi D^2 L \mu_L \gamma^2$
Продольный модуль Юнга $Y_L$	$\varepsilon_{11} = y$ $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$	$u_1 = e x_1$ $T_2 = 0$ $T_3 = 0$	$E = \frac{1}{8} \pi D^2 L Y_L e^2$
Константа $C_{11}$	$\varepsilon_{11} = y$	$u_1 = e x_1$ $u_2 = 0$ $u_3 = 0$	$E = \frac{1}{8} \pi D^2 L C_{11} e^2$

### 3.7 Модельные задачи

Для проверки работоспособности разработанных дискретно-континуальных моделей и алгоритмов расчета необходимо решить конкретные модельные задачи. Сформулируем основные задачи, решаемые в диссертации.

Получение модулей упругости фрагментов графеновых (гексагональных) плоскостей и нанотрубок. Исследование модуля Юнга гексагональной плоскости и его зависимости от хиральности (способа вырезки прямоугольного образца) энергетическим методом. Определение зависимости модуля Юнга нанотрубок от хиральности. Серия численных экспериментов по определению упругих характеристик однослойной углеродной нанотрубки, как трансверсально-изотропного волокна. Исследование устойчивости трубок различной длины и диаметров при сжатии. Изучение отдельных и парных дефектов типа 5-7 в гексагональной плоскости в зависимости от хиральности (способа вырезки), оценка направления преимущественного

образования новых дефектов. Оценка изменения жесткости фрагмента гексагональной плоскости при появлении одной пары дефектов.

### **3.8 Заключение**

В настоящей главе разработаны алгоритмы построения дискретно-континуальных моделей углеродных наноматериалов, основанные на принципах организации химически активных атомов в системы. Предложен энергетический метод для определения деформационных характеристик в ходе численных экспериментов. Сформулированы модельные задачи и граничные условия численных экспериментов. Создана компьютерная программа, с помощью которой построены решения ряда модельных задач о деформировании и прочности наноструктурных объектов. Результаты расчетов изложены далее в Главе 4.

## Глава 4. Результаты расчетов сформулированных задач

### 4.1 Введение

В настоящей главе приведены результаты решения поставленных в Главе 3 задач, полученные на основе дискретно-континуального моделирования, предложенного в Главе 2.

Результаты иллюстрируют возможности дискретно-континуального моделирования для выявления особенностей механического поведения наноматериалов и определения характеристик их деформирования. Рассмотрены задачи деформирования отдельных нанообъектов и их систем.

### 4.2 Гексагональная плоскость

Первым и самым простым объектом моделирования выбран фрагмент графеновой плоскости. Фрагменты гексагональной плоскости исследовались энергетическим методом. Один из экспериментальных образцов изображён на рис. 26. Для оценки влияния на модуль Юнга способа вырезания фрагмента, исследовались, как два предельных случая, образцы с углом хиральности  $\alpha=0^\circ$  и  $\alpha=30^\circ$  (случай  $\alpha=60^\circ$  эквивалентен  $\alpha=0^\circ$ ). В соответствии с п.3.2, фрагмент определяется векторами  $\vec{C}$  и  $\vec{L}$  (см. рис. 18 и формулы (3.1)), либо индексами  $(m,n):k$ .

В каждом эксперименте по энергии деформации вычислялся модуль Юнга. Для узлов верхней границы задавалось перемещение по оси Y, создающее растягивающую деформацию  $\varepsilon=1\%$ . Закреплению по осям, перпендикулярным оси Y, подвергались узлы на нижней и верхней границах. Тогда модуль Юнга равен

$$Y = \frac{2E}{\varepsilon^2 V}, \quad V = w \cdot h \cdot t \quad (4.1)$$

где V – объем модели, w, h, t – ширина, высота и толщина образца соответственно. Толщина графеновой плоскости принималась равной межплоскостному расстоянию в графите:  $t=0.34$  нм.

Значения w и h определяются как  $w = |\vec{C}| = \sqrt{3}a\sqrt{\frac{n^3 + m^3}{n + m}}$ ,  $h = |\vec{L}| \equiv ka$ .

Результаты исследования серии фрагментов приведены в таблице 2:

Таблица 2

$\alpha$	m	n	k	Y, ТПа
$\alpha=30^\circ$	20	10	30	1.086
$\alpha=30^\circ$	20	10	60	1.097
$\alpha=0^\circ$	20	20	30	1.096
$\alpha=0^\circ$	20	20	60	1.095



По результатам экспериментов можно сделать вывод, что модуль Юнга модели графеновой плоскости от хиральности зависит слабо, и приближенно равен значению для графита 1 ТПа [13739].

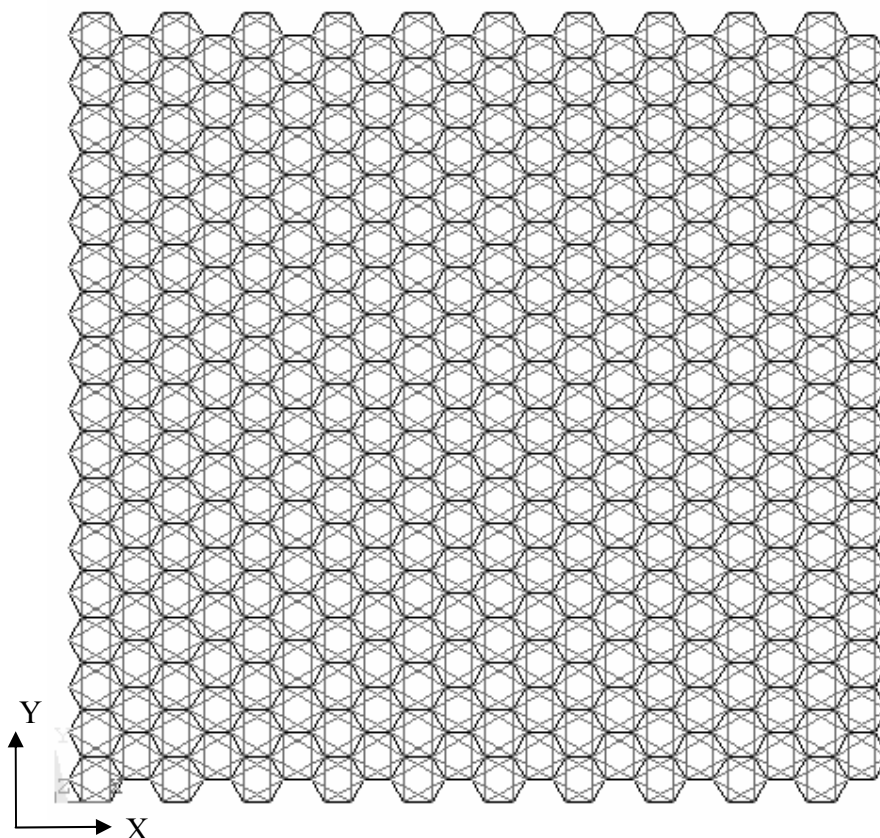


Рис. 26. Фрагмент плоскости (20,10) высотой 30 а

### 4.3 Нанотрубка. Получение модулей упругости

Для выяснения зависимости модуля Юнга нанотрубок от хиральности была проведена серия экспериментов по одноосному растяжению в направлении оси нанотрубки для нанотрубок типа «зигзаг», «кресло» и промежуточной хиральности. В каждом втором эксперименте длина образца (высота,  $k$ ) бралась вдвое большей, для того чтобы оценить уменьшение влияния краевых неоднородностей на результат. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

m	n	k	Y, ТПа
20	0	30	1.047
20	0	60	1.070
20	10	30	1.073
20	10	60	1.090
20	6	30	1.097
20	6	60	1.100

Кроме того, для нанотрубки (6,0) была выполнена серия экспериментов по определению ее упругих характеристик, как трансверсально-изотропного волокна (см. п. 3.5). Результаты расчета сопоставлены с аналогичными результатами, полученными в работе Г.М.Одегара [138] в предположении, что нанотрубка помещена в полимерную матрицу. В этой работе исследовалось применение нанотрубок как наполнителя в полимерах. Структурным элементом Г.М.Одегар считал эффективное волокно, состоящее из нанотрубки, окруженной слоем полимера (переплетенных полимерных цепей). Сравнение полученных результатов и данных по [138] приведено в таблице 4.

Таблица 4

Свойство	Значение для трубки	Значение для эффективного волокна нанокомпозита по [138]
Поперечный модуль сдвига $\mu_T$	10.3 ГПа	4.4 ГПа
Модуль поперечного сжатия $K_T$	192 ГПа	9.9 ГПа
Продольный модуль сдвига $\mu_L$	35.5 ГПа	27.0 ГПа
Продольный модуль Юнга $Y_L$	1070 ГПа	450.4 ГПа
Константа $C_{11}$	1871 ГПа	457.6 ГПа

Различия в упругих свойствах эффективного волокна и отдельной нанотрубки и в соотношении  $Y_L/C_{11}$  в выполненных численных экспериментах и в [138], объясняются особенностями задаваемых граничных условий. Так, для эффективного волокна [138] внешней

границей является часть атомов полимерного слоя, который уступает по жесткости отдельной нанотрубке. Внешней же границей нанотрубки в наших расчетах является ее боковая поверхность, являющаяся гексагональной решеткой атомов углерода и имеющая большую жесткость. Меньшие значения модулей упругости для эффективного волокна свидетельствуют о понижении жесткости для нанотрубки окруженной полимерным слоем. Особенно сильно это отражается на модуле поперечного сжатия, продольном модуле Юнга и константе  $C_{11}$ . Модель нанотрубки в матрице, с иным заданием граничных условий, позволяющая объяснить указанное различие, разработана в п. 4.4.

#### **4.4 Модель трубки в матрице. Влияние матрицы на свойства трубки**

Когда нанотрубки используются в качестве упрочняющего наполнителя в полимерах, большое количество атомов нанотрубок вступают в связь с атомами полимерной матрицы. Эти взаимодействия могут быть как ковалентными, так и Ван-дер-Ваальсовыми. Построенная стержневая модель дает возможность оценить влияние внешних связей на упругие свойства нанотрубки (нановолокна).

Для простоты выбран случай, когда все атомы связаны с матрицей. Внешнее взаимодействие моделировали стержни третьего типа, восстановленные по нормали к поверхности трубки из каждого атома. Длина стержней равнялась межатомному расстоянию. Пример конечной стержневой модели изображен на рис. 27. Свободный конец стержней закреплялся, а трубка подвергалась растяжению, как в экспериментах по определению модуля Юнга. При этом в каждом эксперименте модуль Юнга стержней третьего типа выбирался различным. Три характерных значения, приведенных в таблице 5, соответствуют: а) практически полному отсутствию внешнего взаимодействия, б) силам Ван-дер-Ваальса, в) ковалентным связям углерод-углерод. Отметим, что в [138], в отличие от наших исследований, не учитывалось ковалентное взаимодействие поверхности нанотрубки с полимерной матрицей.

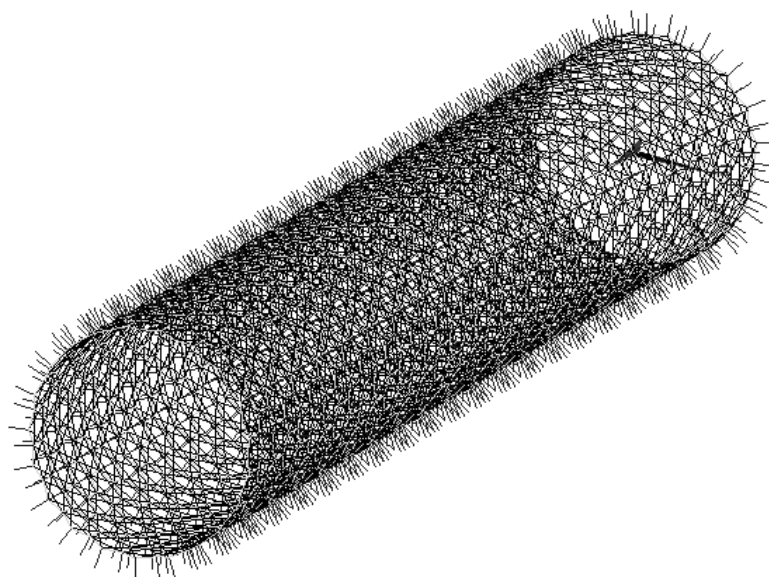


Рис. 27.

Здесь же приведены случаи моделирования нанотрубки сплошным цилиндром и оболочкой, толщиной  $t$ , равной межплоскостному расстоянию в графите (0.34 нм). Результаты вычисления модуля Юнга модели из стержней первого и второго типов –  $Y_{ab}$ , приведены в таблице 5.

Таблица 5

	Тип нормальных связей		
	отсутствуют	Ван-дер-Ваальсовы	ковалентные
$Y_c$ , ГПа Нормальная связь	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^3$
$Y_{ab}$ , ГПа Модель цилиндра	92.3153	92.3147	144.0095
$Y_{ab}$ , ГПа Модель оболочки	1063.3383	1063.3331	1658.7812

По результатам можно сделать вывод, что при нековалентном взаимодействии с участием всех атомов нанотрубки значительного переноса нагрузки на матрицу не происходит. При росте  $Y_c$ , стремление значения модуля  $Y_{ab}$  к значению константы  $C_{11}$  объясняется близостью условий стеснения деформаций, создаваемых ковалентным взаимодействием нанотрубки с матрицей, условиям жесткого закрепления нанотрубки по боковой поверхности (3.16). Таким образом, можно полагать, что улучшение упругих свойств полимерных материалов, наполненных нанотрубками, происходит за счет образования ковалентных связей между частицами наполнителя

и матрицей, а одних только Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий матрицы и частиц наполнителя недостаточно.

#### 4.5 Наблюдение формы потери устойчивости.

Важным численным экспериментом также является исследование поведения нанотрубок при сжатии (подобные исследования другими методами проводились, например в [139]). Исследовался случай осевого сжатия нанотрубки (12,0) длиной 30 а. Деформированная модель изображена на рис. 28. Сравнивались случаи со следующими граничными условиями на верхнем поясе шестиугольников: а) заданы конечные перемещения, б) заданы узловые сжимающие силы. В обоих случаях нижний пояс шестиугольников закреплялся жестко, верхний пояс закреплялся в плоскости, перпендикулярной оси нанотрубки.

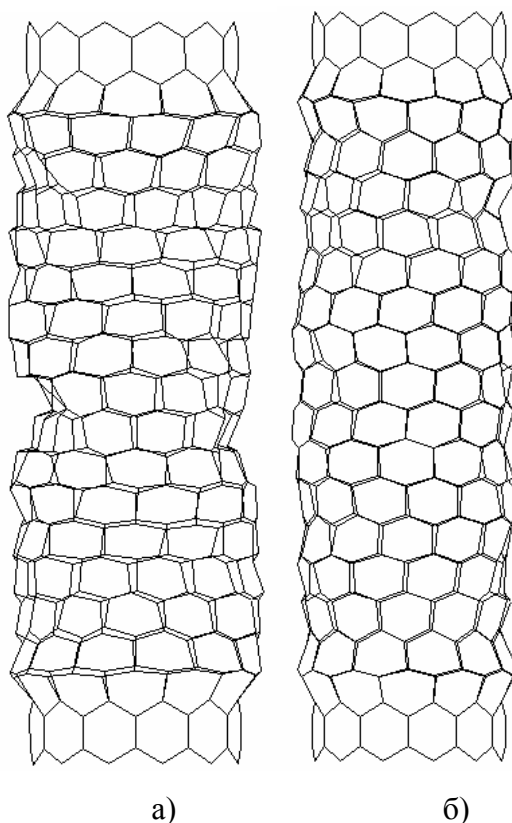


Рис. 28. Форма деформированной модели

С трубками более тонкими и длинными форма потери устойчивости близка к классической для сжатия упругих стержней (рис. 29). Более короткие трубки ведут себя как оболочки (рис. 30).

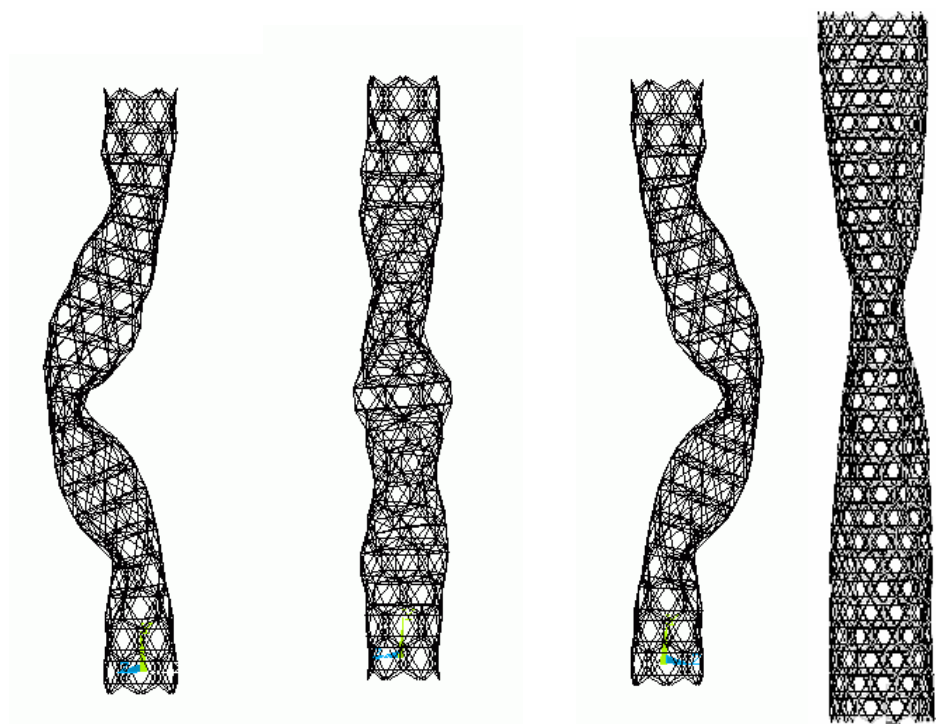


Рис. 29. Сжатие тонких трубок

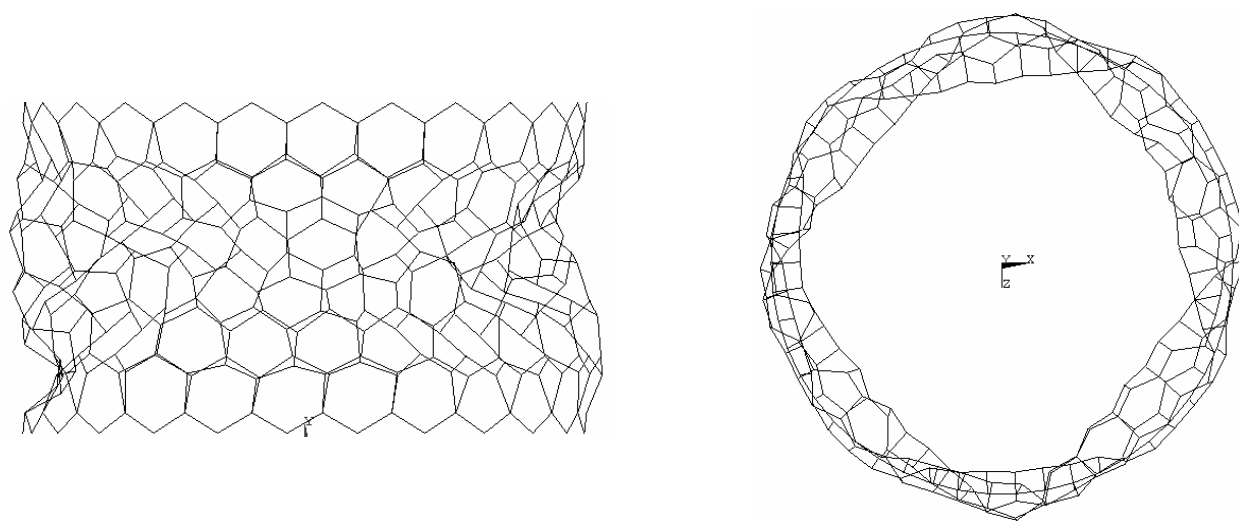


Рис. 30. Сжатие короткой трубки

#### 4.6 Сравнение результатов расчета потери устойчивости на основе стержневой модели нанотрубки с расчетами по теории оболочек

По результатам численных экспериментов проводились некоторые оценки.

Условие устойчивости для цилиндрической оболочки имеет вид [140]:

$$p_{cr} = c \cdot Yt / R \quad (4.2)$$

где  $t$  – толщина оболочки. Для  $c \approx 0.186 \div 0.605$ , это соответствует нагрузкам  $p_{cr} \approx 290 \text{ ГПа} \div 930 \text{ ГПа}$ .

Если определить

$$\omega_1 = \frac{\sqrt[4]{12(1-\nu^2)}}{\pi} \frac{L}{R} \sqrt{\frac{R}{t}} \quad \omega_2 = \frac{1}{\pi \sqrt[4]{12(1-\nu^2)}} \frac{L}{R} \sqrt{\frac{t}{R}} \quad (4.3)$$

то область значений  $L/R$ , для которой справедлива формула (4.2), ограничена слева значением  $\omega_1 \approx 0.8$  и справа значением  $\omega_2 \approx 0.1$ . Область  $\omega_1 > 0.6$  отвечает эйлеровой форме потери устойчивости нанотрубки как стержня.

$$p_{Eu} = \pi^2 R^2 Y / (2L^2) \quad (4.4)$$

Для рассматриваемых трубок, с которыми проводились численные эксперименты по сжатию,  $\omega_1 > 0.6$ .

Условия экспериментов следующие. Трубка расположена вертикально. Снизу закреплена по вертикальной оси. Сверху к краевым узлам приложены одинаковые точечные силы. Величина нагрузки плавно повышается от нуля до тех пор, пока достигается сходимость решения. Последняя устойчивая форма считается критической. По величине деформации и модулю Юнга определяется критическое давление и сила ( $P_{cr}, F_{cr}$ ).

Напомним, что в силу произвольности определения толщины стенки однослойной нанотрубки, выбор  $t$  произволен. Однако произведение  $Yt$  постоянно, и характеризует жесткость материала. Например, при  $t = 0.066 \text{ нм}$ ,  $Y = 5476 \text{ ГПа}$  [30]. Заметим, что отказ от общепринятого значения толщины нанотрубки  $t = 0.34 \text{ нм}$ , соответствующего ранее полученному значению  $Y = 1 \text{ ТПа}$  и принятие условной толщины однослойной нанотрубки  $t = 0.066 \text{ нм}$  позволяет избежать зависимости продольного модуля Юнга  $Y$  от ее радиуса.

$$S = 2\pi R t, \quad F_{cr} = S p_{cr} \quad (4.5)$$

Параметры расчета и результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

	<b>a) (14,0)x46</b>	<b>b) (12,0)x49</b>	<b>c) (12,0)x46</b>	<b>d) (10,0)x46</b>
$L, \text{\AA}$	64.61	68.87	64.61	64.61
$R, \text{\AA}$	5.480	4.6973	4.6973	3.914
$S, \text{\AA}^2$	22.71	19.47	19.47	16.22
$\omega_1$	19.92	22.93	21.51	23.56
$\omega_2$	0.705	0.947	0.889	1.168
$\varepsilon, \%$	1.77	2.56	2.61	3.49
$P_{\text{смещ.}}, \text{ ТПа}$	0.0968	0.1401	0.1431	0.1913
$F_{\text{смещ.}}, \text{ ТН}$	2.198	2.728	2.785	3.103

Из полученных данных следует, что с удлинением нанотрубки критическая нагрузка уменьшается ( $F_{\text{смещ.}}^{\text{b)}} < F_{\text{смещ.}}^{\text{c)}}).$

По формуле Эйлера (4.4) критическая сила с уменьшением радиуса трубки должна уменьшаться. Однако для оболочки (ф. (4.2)), эта зависимость обратная.

Результаты расчетов в рамках дискретно-континуальной модели, приведенные в таблице 6 показывают, что изменение критической силы  $F_{\text{смещ.}}$  с уменьшением радиуса соответствует поведению нанотрубки при потере устойчивости как оболочки.

#### 4.7 Дефекты в гексагональных плоскостях

Образование дефекта в гексагональной плоскости является энергетически выгодным для образцов (нанотрубок и графеновых плоскостей), содержащих ковалентные связи не параллельные оси растяжения. Наиболее подвержены этому явлению нанотрубки типа «кресло», наименее – «зигзаг». То же относится и к гексагональным плоскостям, которые эти нанотрубки образуют. Образцы с углом хиральности  $\alpha=30^\circ$  наиболее подвержены появлению дефектов 5-7 при растяжении. Именно образцы этой хиральности исследуются в данном разделе. На рис. 31 изображен фрагмент с дефектом, образующимся при растяжении по оси Y: (а) – вид до растяжения, (b) – после растяжения на 10%, (с) – растянутый фрагмент, но без дефекта. Образец с дефектом имеет меньший модуль Юнга, вычисляемый энергетическим методом. Действительно, образование дефекта при растяжении энергетически выгодно.



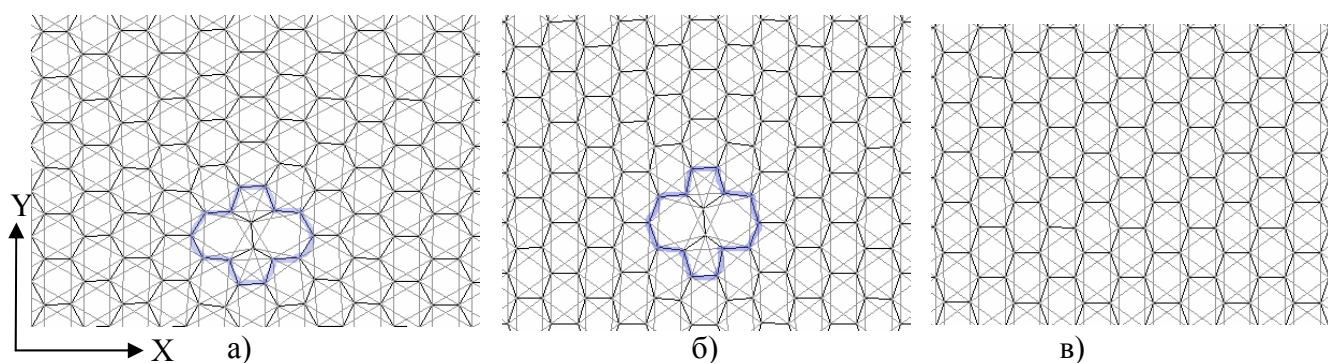


Рис. 31.

Каким же образом будут образовываться дальнейшие дефекты? Для ответа на этот вопрос в серии численных экспериментов к одной и той же модели с дефектом добавлялся второй дефект. Каждый раз в новом месте. При расчете энергии дефектов образец жестко закреплялся на верхней и нижней границах и деформировался лишь за счет начальных напряжений, возникающих в межатомных связях вследствие неидеальности гексагональной плоскости. Всего помимо нулевого варианта с одним дефектом было рассчитано шесть вариантов. Расчет проводился следующим образом. Сравнение велось со случаем двух удаленных дефектов, следовательно этому случаю соответствует удвоенная энергия одного дефекта  $E_{0 \times 2}$

$$E_{0 \times 2} \equiv 2E_0, \quad \Delta E_i = \frac{E_i - E_{0 \times 2}}{E_{0 \times 2}} \cdot 100\% \quad (4.6)$$

На рис. 32 использовавшиеся дефекты показаны номерами, их координаты и результаты расчета ( $\Delta E_i$  - относительное изменение энергии деформированного образца) сведены в таблице 7.

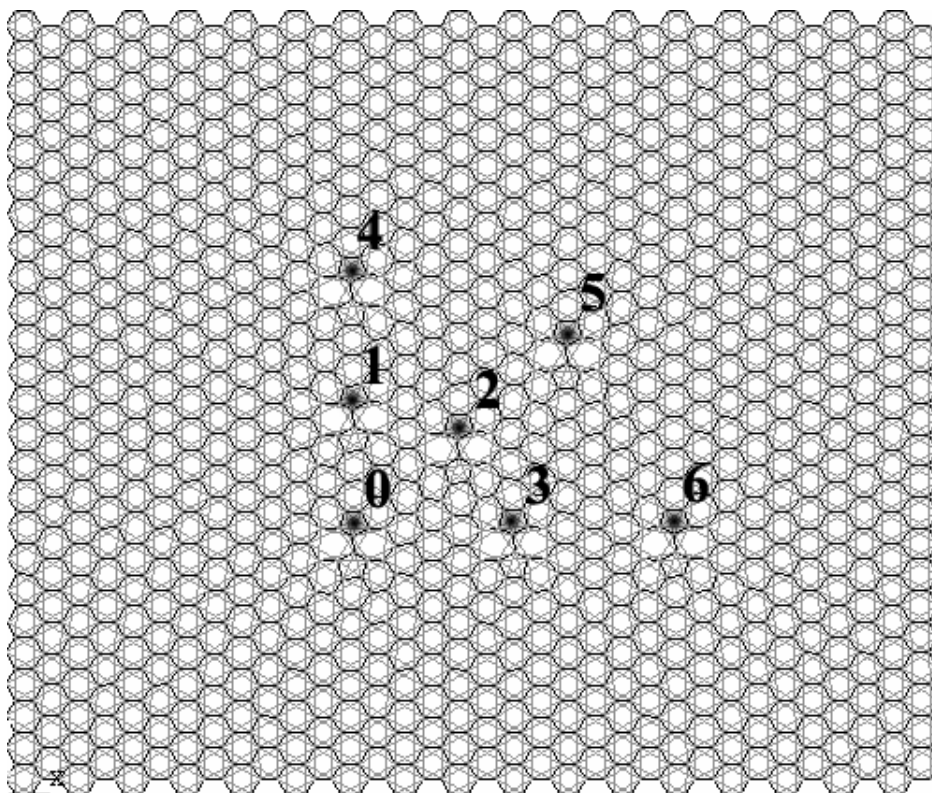


Рис. 32.

Таблица 7

№ п/п	$(m, n)$	$\Delta E_i, \%$
0	(13,15)	0
1	(13,19)	8.639
2	(17,20)	-0.075
3	(19,18)	-2.587
4	(13,23)	2.871
5	(21,25)	0.309
6	(25,21)	-0.492

По результатам вычислений следует вывод: случаи 3 и 6 являются энергетически выгодными, 1 и 4 – не выгодные, а 2 и 5 – практически не отличаются от случая двух удаленных дефектов. В силу симметрии модели имеет место симметрия результатов и в остальных четвертях гексагональной плоскости.

#### 4.8 Особенности изгиба трубок и слоистых систем

При моделировании задач изгиба наноструктурных объектов, исследовались процессы минимизации энергии деформации и потери устойчивости. Расчеты проводились на тонких трубках и модели гексагонального графита. В случае изгиба модели однослойной углеродной нанотрубки, жестко закрепленной на одном конце силой, приложенной на свободном конце, возникает прогиб поверхности трубки вблизи закрепленного конца. Этот прогиб ведет к локальной потере устойчивости модели при дальнейшем изгибе (рис. 33).

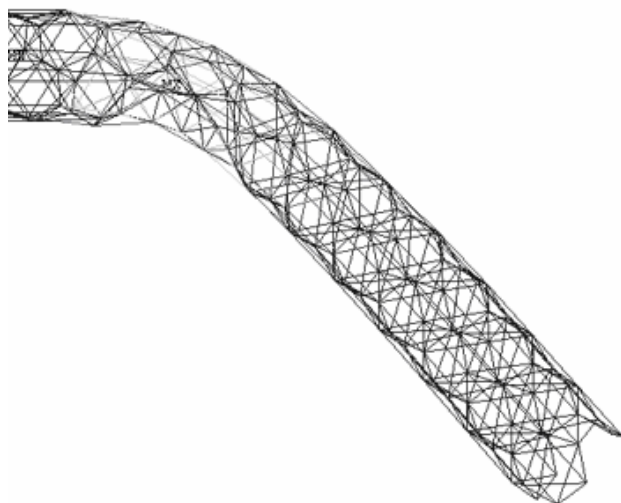


Рис. 33. Изгиб однослойной нанотрубки, закрепленной на одном конце

В случае четырехточечного изгиба модели однослойной углеродной нанотрубки зона изгиба находится в середине модели. Наличие дефектов в модели, любая асимметрия или хиральность нанотрубки приводит к несимметричной деформации. Потеря устойчивости при таком изгибе происходит с образованием несимметричной формы (рис. 34).

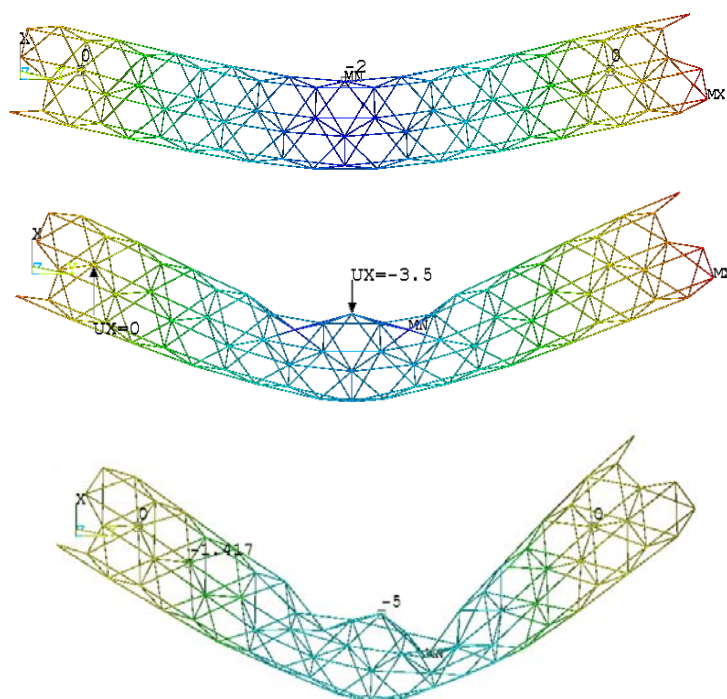


Рис. 34. Четырехточечный изгиб нанотрубки  
с последующей потерей устойчивости

Для модели гексагонального графита – системы гексагональных слоев, были проведены расчеты изгиба в случае закрепления на одной грани модели, перпендикулярной плоскости слоев силой, приложенной к противоположной грани, направленной по нормали к плоскости слоев модели. Расчетная модель изображена на рис. 35. В ходе численного эксперимента по изгибу, реализовался механизм локальной потери устойчивости, при котором в направлении нормали к плоскости закрепления зона изгиба гексагональных плоскостей не превышала двух гексагональных ячеек решётки.

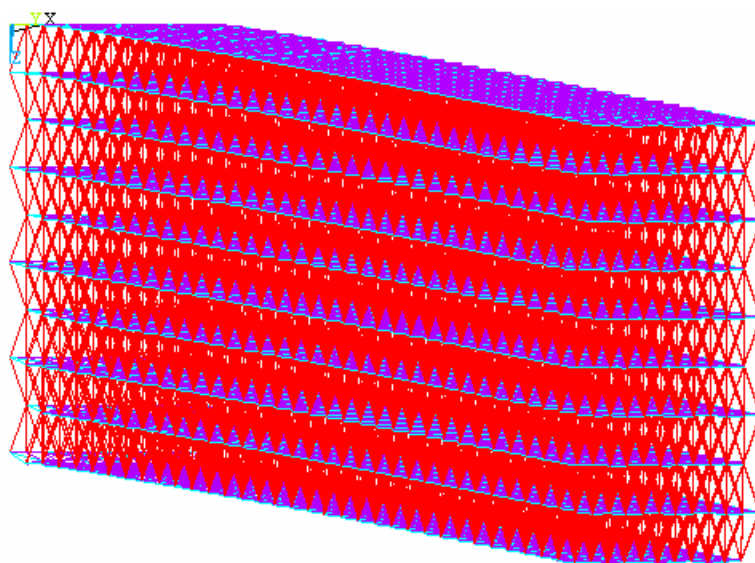


Рис. 35. Расчетная модель системы гексагональных слоев

Такая форма деформированной модели обусловлена сильным различием свойств составляющих материал слоев и сравнительной слабостью межслойных взаимодействий.

На первом этапе рассматривались задачи, в которых кривизна поверхности меняется незначительно, по сравнению с начальной формой, поэтому при численном моделировании  $\pi$ -связи не учитывались, а использовались только стержни первого и второго типов.

#### 4.9 Деформирование системы нанотрубок

Численное моделирование деформирования модельных систем нанотрубок выполнялось для модели, описанной в п. 2.8, (рис. 14, рис. 36) с учетом алгоритма построения связей между нанотрубками, приведенного в п. 3.4. Для вычисления характеристик использовался энергетический метод. Задавались характерные виды нагружения (п.3.5), для которых определяли значения энергии деформации и величины деформации, а затем вычисляли упругие модули материала.

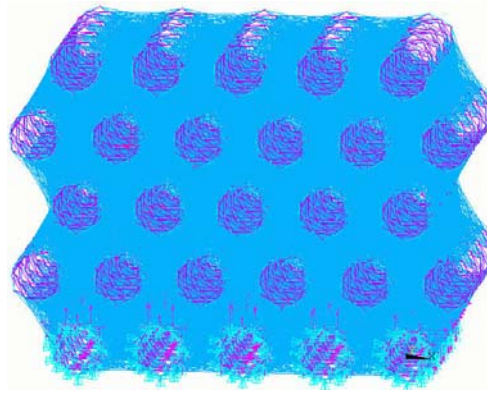


Рис. 36.

Для определения значения деформации проводились расчеты при нескольких величинах нагрузок выбранного типа.

Так как состояние модели, построенное изначально не является равновесным, это эквивалентно наличию какой-то начальной деформации  $\varepsilon_0$  (система строится так, чтобы существенной была только деформация по одному направлению). Тогда, помимо отыскиваемой величины модуля, появляются две неизвестные, относящиеся к начальному состоянию:  $\varepsilon_0$  и  $E_0$  - деформация и энергия соответственно. При этом, например, для модуля Юнга  $Y$  имеем уравнение с тремя неизвестными (модуль Юнга, энергия деформации, значение деформации):

$$Y = 2E / (\varepsilon^2 V), \quad (4.7)$$

где  $V$  - объем модели.

Для любого деформированного состояния известны энергия деформации системы  $E_i = E + E_0$  и приращение деформации  $\varepsilon_i = \varepsilon + \varepsilon_0$ . Тогда для трёх различных состояний получим систему уравнений

$$\begin{cases} Y = 2(E_1 - E_0) / ((\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2 V), \\ Y = 2(E_2 - E_0) / ((\varepsilon_2 - \varepsilon_0)^2 V), \\ Y = 2(E_3 - E_0) / ((\varepsilon_3 - \varepsilon_0)^2 V). \end{cases} \quad (4.8)$$

Для такой системы трёх уравнений с тремя неизвестными решение существует. Таким образом, искомое значение модуля Юнга рассчитывается из результатов трех численных экспериментов. Аналогичным образом вычислялись и другие модули.

Напомним, что для обозначения нанотрубок и фрагментов графеновой плоскости используется нумерация  $(m,n,h)$ , где  $m$  и  $n$  – два индекса вектора хиральности, определяющие его длину и наклон на регулярной плоскости из шестиугольников, а  $h$  – длина вектора,



перпендикулярного вектору хиральности, определяющего ширину вырезаемой полосы в единицах высоты шестиугольной ячейки. При построении нанотрубок оставляются только замкнутые шестиугольники.

Были рассчитаны модели на основе нанотрубок с параметрами (6,0,12) (рис. 37) и (6,0,19) (рис. 38) организованных в системы до 85 нанотрубок.

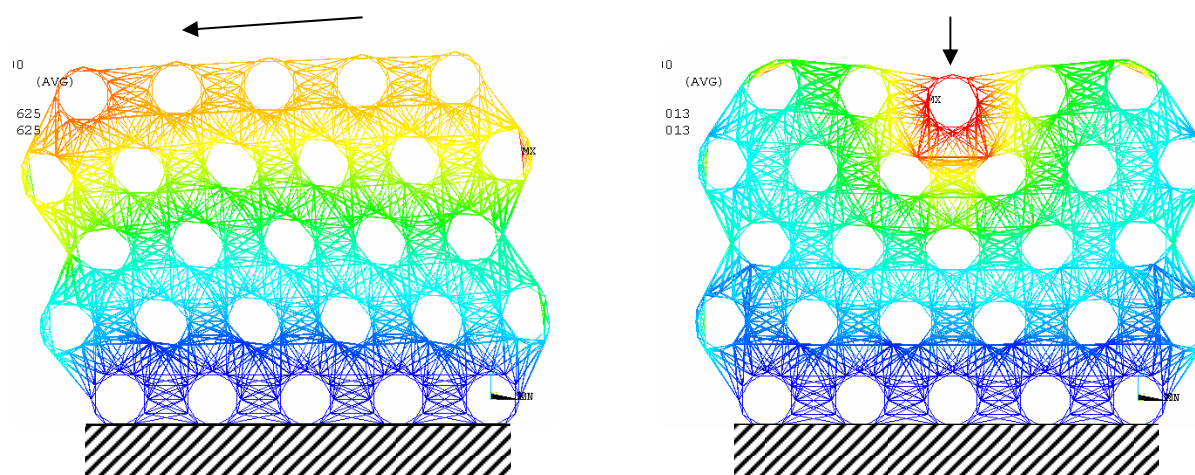


Рис. 37.

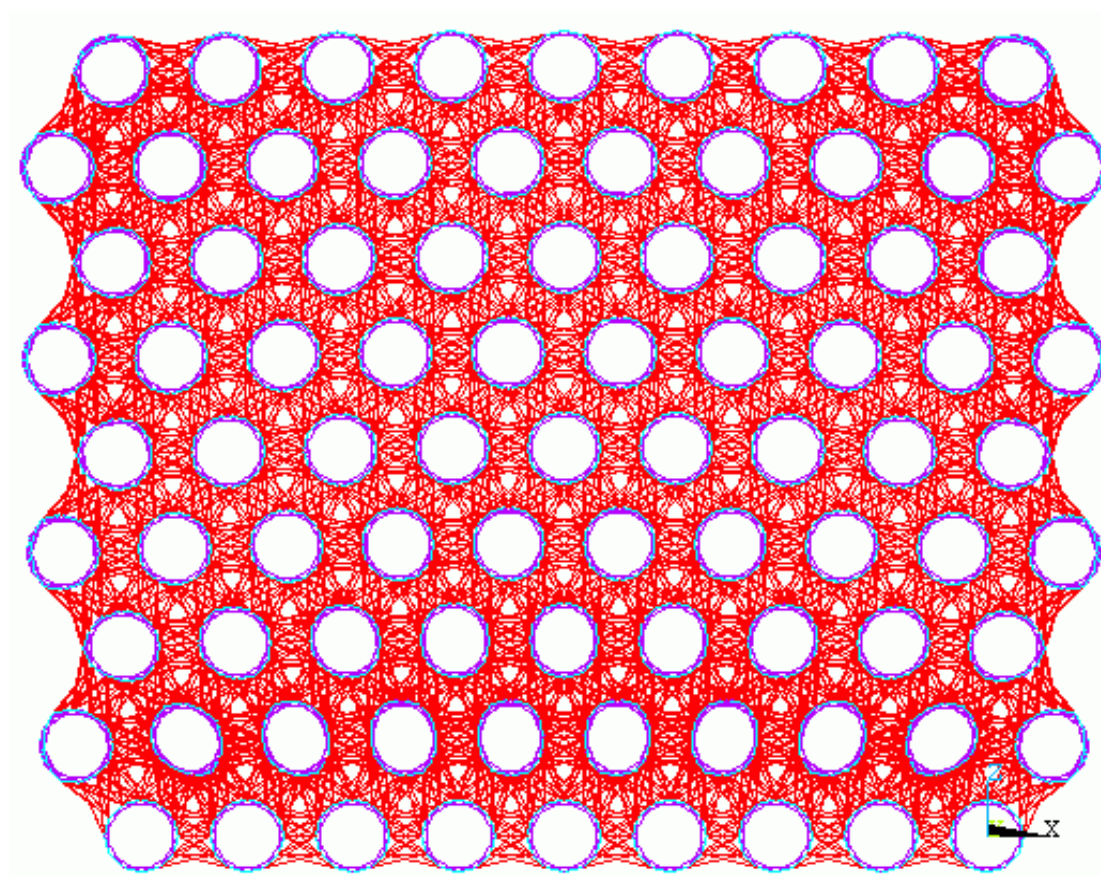


Рис. 38.

Расстояние между молекулами выбиралось близким к равновесному, которое определялось предварительными численными экспериментами на моделях большего размера.

Для модели, изображенной на рис. 37 расчетный модуль Юнга при растяжении по вертикали (нагружение осуществлялось заданием смещений на границе) составил 82 ГПа.

#### 4.10 Разрушение нанотрубки при растяжении

Проведен расчет по деформированию образца углеродной нанотрубки типа «зигзаг» до достижения предельной деформации отдельного элемента. Вид образца приведен на рис. 39.

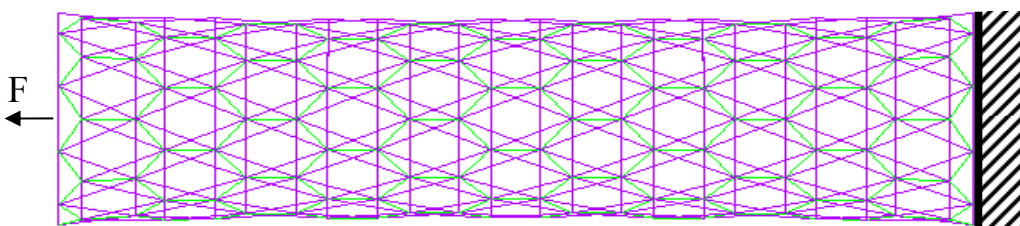


Рис. 39. Растяжение образца углеродной нанотрубки

Указанная предельная деформация отдельного элемента была достигнута при деформации образца 17%. Таким образом, можно считать, что разрушение образца произойдет при деформации 17%, что меньше предельной деформации его наиболее жестких элементов. Такой механизм разрушения соответствует хрупкому разрушению без образования дефектов 5-7, которые представляют собой механизм пластического течения.

Среди литературных данных по разрушению известны примеры предельных деформаций нанотрубок от 10% до 13% полученные экспериментально в работе Ю и др. [34], и 15-16,1%, полученные численно методом молекулярной динамики в работе Беличко и др. [141].

Следует также отметить экспериментально достигнутое обратимое деформирование нанотрубок до 30% деформации, достигаемое за счет образования дефектов в работе [142] и промоделированное численно в работе [143]. В работе [144] моделируется измерение трещиностойкости углеродной нанотрубки типа «зигзаг».



#### 4.11 Заключение

Проведенные численные эксперименты подтверждают возможность построения в рамках предложенных в диссертации дискретно-континуальных моделей зависимостей нагрузка-смещение для наномасштабных объектов с учетом структуры объекта, установления взаимосвязи феноменологических характеристик деформирования и прочности объекта (образца) с параметрами структуры и силового взаимодействия её отдельных элементов.

В ходе численных экспериментов исследованы упругие свойства прямоугольных фрагментов гексагональной плоскости, вырезанных разными способами, нанотрубок типа «зигзаг», «кресло», и произвольной хиральности. Для одного типа нанотрубок («зигзаг») получен полный набор упругих модулей. Вычисленные значения упругих модулей находятся в соответствии с опубликованными результатами реальных экспериментов, теоретическими расчетами и моделированием методами молекулярной динамики.

Построены дискретно-континуальные модели деформирования систем нанотрубок и плоскостей гексагональной структуры, использующие их представление в виде эквивалентной совокупности конечных элементов (система стержневых элементов). Элементы с нелинейной диаграммой деформирования описывают нековалентные атомные взаимодействия. На моделях отдельных однослойных трубок и систем слоев гексагональной структуры исследованы задачи изгиба и потери устойчивости при изгибе. Обнаружено различие форм потери устойчивости для нанотрубок с различным отношением длины к радиусу, определены условия перехода от одной формы к другой. Выполнены модельные расчеты деформирования указанных систем с учетом геометрической нелинейности. Выполнено моделирование влияния дефектов структуры нанотрубок и графеновых плоскостей на характеристики их деформирования. Исследованы пары дефектов графеновой плоскости в зависимости от взаимного расположения. Подтверждены данные о существовании предпочтительного направления развития новых дефектов. Для модельного фрагмента графеновой плоскости это направление перпендикулярно прикладываемой растягивающей нагрузке. Данная модель позволяет ставить более сложные задачи деформации, задачи возникновения и взаимодействия дефектов. Модель можно также использовать как часть иерархических расчетных моделей. Предложена и исследована модель нанотрубки в матрице полимера. Модель основана на представлении взаимодействий нанотрубки и полимера в виде набора стержневых элементов, нормальных к поверхности трубки, восстановленных из узлов дискретной модели нанотрубки. Проведена оценка влияния характера взаимодействия нанотрубки и матрицы на осевую жесткость нанотрубки.

## **Глава 5. Применение дискретно-континуальных моделей в прототипах метрологических систем**

### **5.1 Введение. Схемы испытаний, модели, теоретические основы**

Многие перспективные технологии создания материалов, конструкций и изделий предусматривают использование нано- и микромасштабных объектов как основы проектирования и изготовления элементов различной размерности (включая объемные наноструктурные элементы, нанопокртия, упрочненные наномасштабные слои, протяженные наноструктурные элементы (нанотрубки, нанопроволока т.д.)), а также композитов, наполненных наночастицами.

В настоящее время отсутствуют методы и устройства, которые могли бы быть положены в основу серийных механических испытаний для оценки деформационных и прочностных характеристик, а также характеристик разрушения подобных объектов. В то же время, эти механические испытания необходимы и чтобы контролировать нанотехнологические процессы, и находить механические характеристики, которые можно было бы использовать при расчете параметров нанокомпозитов и конструкций из них. Ниже представлены варианты схем экспериментов по определению прочности наноразмерных объектов (нанотрубок), в которых они находятся в составе специальных композитов, а для разработки методики эксперимента используется математическое моделирование процессов взаимодействия нанотрубки с матрицей, отражающее специфические свойства материалов в масштабе нанометрового диапазона размеров.

Понятие прочность по отношению к структурам типа однослойной нанотрубки имеет условный характер и в практическом использовании заменяется эквивалентами, более наглядно характеризующими объект. К ним относятся, например, предельное напряжение при разрыве, определяемое как частное от деления усилия при разрыве на площадь сечения нанотрубки, или величина предельной вытяжки при разрыве в совокупности с известной податливостью отдельной нанотрубки, что позволяет при необходимости легко вычислить ее несущую способность. Вместе с тем, для многослойных трубок характеристика прочности может трактоваться обычным образом. Поэтому в рассматриваемых методах определения прочности используются соотношения, позволяющие представить результаты экспериментов различным образом.

Рассмотрим процедуру определения прочности на разрыв пакета нанотрубок одинаковой длины в структуре, которая представляет собой выращенный на некоторой жесткой подложке лес нанотрубок. Такая конструкция обычно имеет достаточно высокую локальную жесткость, что позволяет совершать без ущерба для ее прочности операцию присоединения к другим объектам, например, посредством заливки клеевым составом. В результате возникает конструкция, удобная

для включения в состав образца для определения прочности. Пусть, например, с помощью такой процедуры к подложке, на которой выращен лес нанотрубок одинаковой длины, присоединена упругая балочка. При ее отделении от подложки посредством распространения трещины в залитом пакете нанотрубок может произойти разрыв нанотрубок. Приведем модель, иллюстрирующую вариант испытаний, в котором реализуется механизм проскальзывания трубок в жесткой матрице с постоянными по длине трубки касательными напряжениями, а смена механизма разрушения контролируется (например, посредством вариации температуры) изменением этих напряжений адгезии на контакте с трубкой.

Рассмотрим в балочном приближении вариант схемы испытаний, заключающийся в отщеплении (отдире) такой балочки от основания посредством приложения на ее свободном конце некоторой нагрузки и/или изгибающего момента. Модельная задача для этого вида испытаний сводится к задаче об отщеплении балки постоянной толщины ( $h = \text{const}$ ) на краю полуплоскости под действием силы  $Q$  и момента  $M$ , приложенных к ее торцу (рис. 40). По длине балочки можно выделить два участка. Один длиной  $L_0$  составляет основной размер балочки, свободный от сил сцепления с основанием, и второй  $L$ , представляющий эффективную концевую область, занятую силами сцепления; которые в данном случае обеспечиваются клеевым слоем, армированным лесом нанотрубок. Пусть при этом размер области, занятой лесом нанотрубок в плоскости клеевого слоя достаточно велик, чтобы выполнялось условие  $L_0 \gg L \gg h$ . Размер отслоения много больше размера концевой области отслоения, который, в свою очередь много больше толщины балочки (покрытия)  $h$ . Определение напряженно-деформированного состояния первого участка назовем, как обычно, внешней задачей, то же относительно второго – внутренней задачей. Очевидным условием замыкания задачи в целом является сшивание напряжений на их общей границе. В балочном приближении оно соответствует равенству моментов и сил при подходе к границе справа и слева.

Перейдем к внутренней задаче об отслоении покрытия. В ней в состоянии предельного равновесия отрезок балочки нагружен силами сцепления, распределенными по длине ( $q(x)$ ), компенсируемыми внешним моментом  $M$  и силой  $Q$ . Длина балки (размер концевой области отслоения) в предельно-равновесном состоянии определяется условиями локального разрушения на границе склейки.

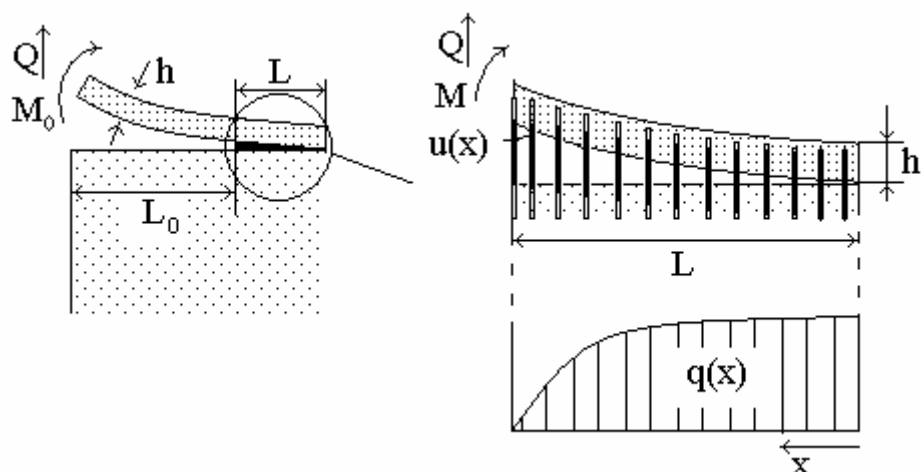


Рис. 40. Схема задачи об отщеплении тонкой балочки

Вообще говоря, в задачах отделения тонкого слоя необходимо учитывать энергию деформирования основания, однако в практических ситуациях, когда модули упругости подложки и покрытия близки (либо подложка более жесткая), ее роль мала [145]. По оценкам в [146], в первом случае она пропорциональна отношению  $(h/L)$ . Строго говоря, ограничиваясь уравнением изгиба балки, мы рассматриваем модельную задачу о симметричном разрыве двух одинаковых балок с одинаковыми свойствами и нагрузкой. Поэтому результаты этой главы также могут быть применены к схеме определения прочности нанотрубок в составе жесткого однонаправленного композита, в котором поперек волокон распространяется трещина нормального разрыва

Второй важной схемой является выдергивание волокна из композита силой, параллельной плоскости подложки. Эта задача подобна ситуации взаимного сдвига двух слоев соединенных поперечно исследуемыми волокнами – нанотрубками. Далее приведены примеры расчета указанных схем с помощью дискретно-континуального подхода.

## 5.2 Описание алгоритмов и программ расчета для разработанных схем и типов устройств для проведения механических испытаний по определению характеристик деформирования и прочности нанообъектов

В основе моделирования механического поведения исследуемых нанообъектов лежит дискретно-континуальный подход, сформулированный в Главе 2, с учетом адгезионных взаимодействий нанообъектов с вмещающей их матрицей (образцом для испытаний). В качестве нанообъектов используются углеродные нанотрубки, деформационные и прочностные свойства которых требуется определять. В общем случае может исследоваться система нанообъектов (стенка нанотрубок, лес нанотрубок, жгут нанотрубок).

Задача разделяется на внутреннюю, масштаб которой определяется структурой нанобъекта, и внешнюю, относящуюся к системе матрица – нанобъект в целом. Очевидным условием замыкания задачи является сшивание напряжений и смещений на их общей границе.

Алгоритм расчета деформирования нанобъекта во внутренней задаче состоит из следующих основных этапов.

1. Определение структуры нанобъекта (примеры структур - отдельная нанотрубка, фрагмент гексагональной плоскости – одноатомный слой, система слоев или трубок, отдельная нанотрубка с адгезионным слоем);
2. Определение геометрических размеров нанобъекта (задание размеров в единицах базисных векторов кристаллической решетки, количества слоев или элементов системы, способа упаковки элементов системы);
3. Создание трехмерной модели испытываемого наноструктурного объекта по специально разработанному алгоритму (см. п. 3.2 и [133]);
4. Определение параметров взаимодействий дискретной системы (выбор и вид учитываемых межатомных взаимодействий);
5. При необходимости, учет наноструктурных дефектов рассматриваемого объекта;
6. Построение дискретной стержневой системы, описывающей все учитываемые парные взаимодействия в нанобъекте;
7. Задание набора граничных условий и набора нагрузок;
8. Расчет деформированного состояния полученной дискретной модели методом конечных элементов;
9. Построение характеристик деформирования наноструктурного объекта, рассчитанных в ходе численного эксперимента.

Стержневая система для нанотрубки строится аналогично процедуре, описанной в Главе 2. Взаимодействие нанотрубки с матрицей описывается системой упругих связей. Каждая связь моделируется упругим стержнем поперечного сечения  $0.1 \text{ \AA}$ . Соединяющим атомы нанотрубки с примыкающими к ней атомами матрицы.

Коэффициент жесткости связи определяется видом описываемого взаимодействия нанотрубки с матрицей (ковалентного либо Ван-дер-Ваальсового) и рассчитывается из условия равенства энергии деформации связи и моделирующего ее стержня. Отметим, что значение коэффициента жесткости намного превосходит модуль упругости возможных материалов матрицы так как соответствует отдельным парным взаимодействиям атомов.

При построении системы связей, моделирующих взаимодействие нанотрубки с матрицей (адгезионных связей), расстояние от поверхности трубки до узлов матрицы выбиралось равным равновесному межатомному расстоянию ковалентной связи для атомов углерода, 1.42 Å. В случае моделирования связей Ван-дер-Ваальса, это расстояние следует принять в соответствии с этим потенциалом равным ~3.78 Å.

Предложенный способ выбора типов связей и построения их характеристик позволяет моделировать условия закрепления образца в нагружающем устройстве и используется при расчете процессов деформирования по схемам, отвечающим разработанным схемам устройств.

### 5.3 Примеры расчетных моделей

Рассчитаны характерные случаи деформирования нанотрубки, частично погруженной в матрицу, при осевом растяжении. Взаимодействие нанотрубки с матрицей описывается системой упругих связей. Каждая связь моделируется упругим стержнем с радиусом поперечного сечения 0.1 Å соединяющим атомы нанотрубки с примыкающими к ней атомами матрицы. Коэффициент жесткости связи определяется видом описываемого взаимодействия нанотрубки с матрицей (ковалентного либо Ван-дер-Ваальсового) и рассчитывается из условия равенства энергии деформации связи и моделирующего ее стержня. Отметим, что значение жесткости, представленной в виде эффективного модуля упругости промежуточного слоя, намного превосходит модуль упругости обычных конструкционных материалов (материала матрицы), так как соответствует отдельным парным взаимодействиям атомов.

Жесткость материала адгезионных связей варьировалась, что позволило выявить эффекты, возникающие в сравнительно жестких матрицах, равно как и в сравнительно мягких.

Вид модели для расчета осевого растяжения одиночной трубки, частично связанной с матрицей, приведен на рис. 41. Нагрузка в виде сосредоточенных сил прикладывается к узлам свободного конца нанотрубки, а все внешние узлы адгезионных связей с матрицей жестко закреплены. Дополнительным параметром модели может быть плотность адгезионных связей на поверхности закрепленной части нанотрубки.

Для простоты анализа схем нагружения для описания взаимодействия нанотрубки с матрицей был выбран линейно деформирующийся материал, однако возможность задания нелинейной кривой, например, потенциала Леннард-Джонса, также имеется.

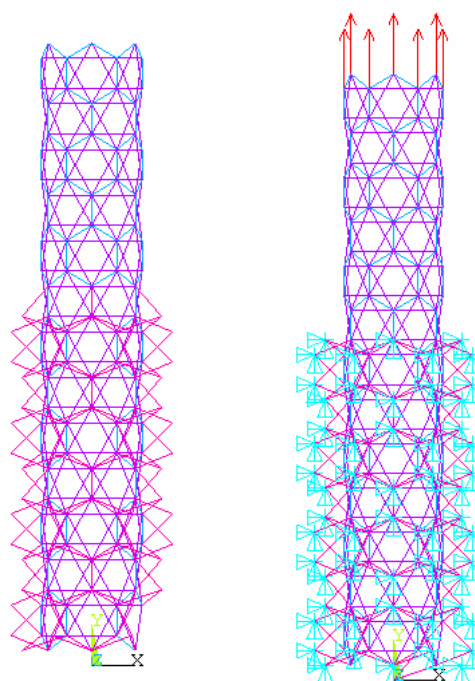


Рис. 41. Вид модели и граничных условий для расчета растяжения по традиционной схеме

Рассчитаны характерные случаи деформирования по традиционной схеме выдергивания волокна из матрицы. Так, на рис. 42 а), в случае сравнительно податливой матрицы трубка равномерно выскальзывает и при этом удлиняется по всей длине. На рис. 42 в), достаточно сильные связи трубки с матрицей препятствуют существенному деформированию части нанотрубки, погруженной в матрицу, и происходит растяжение только свободной части нанотрубки. При этом уменьшение радиуса растянутой нанотрубки вблизи границы матрицы создает условия для возникновения концентрации напряжений в зоне адгезии вблизи поверхности матрицы.

Проведены расчеты по выдергиванию нанотрубки из матрицы при различных значениях коэффициента жесткости адгезионных связей. Зависимости перемещения края нанотрубки от нагрузки приведены на рис. 43.

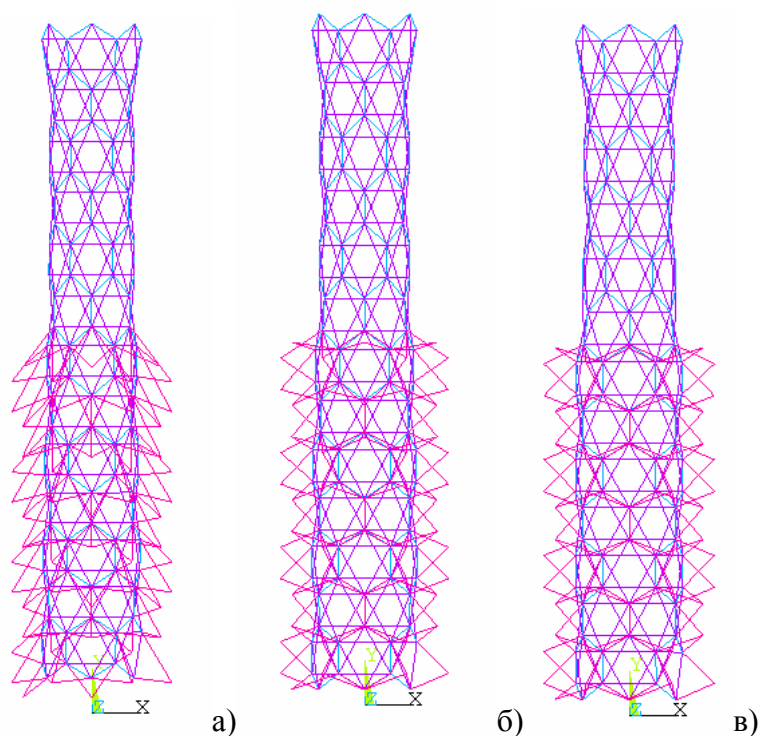


Рис. 42. Вид деформированной модели при различных значениях жесткости связей модели с матрицей; коэффициент жесткости связей  
а) 0,9 ТПа, б) 9 ТПа, в) 90 ТПа, при одинаковой растягивающей силе

Проведен расчет деформирования по предложенной схеме для определения характеристик деформирования и прочности индивидуальных объектов для изгиба отдельной трубки, помещенной в захват, силой, перпендикулярной к оси трубки в начальном положении. Вид деформированной модели нанотрубки приведен на рис. 44. Зависимость перемещения края нанотрубки от величины прикладываемой нагрузки при различных значениях коэффициента жесткости адгезионных связей приведена на рис. 45.



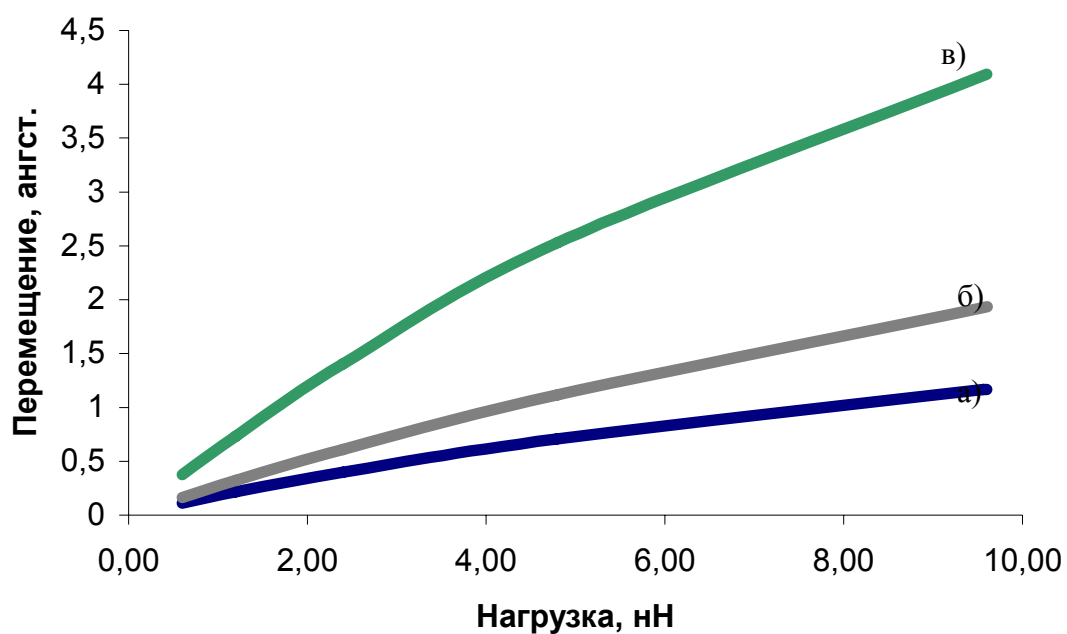


Рис. 43. Расчет выдергивания нанотрубки из матрицы при различных значениях коэффициента жесткости связей; а) 295 ТПа, б) 2.95 ТПа, в) 0.295 ТПа

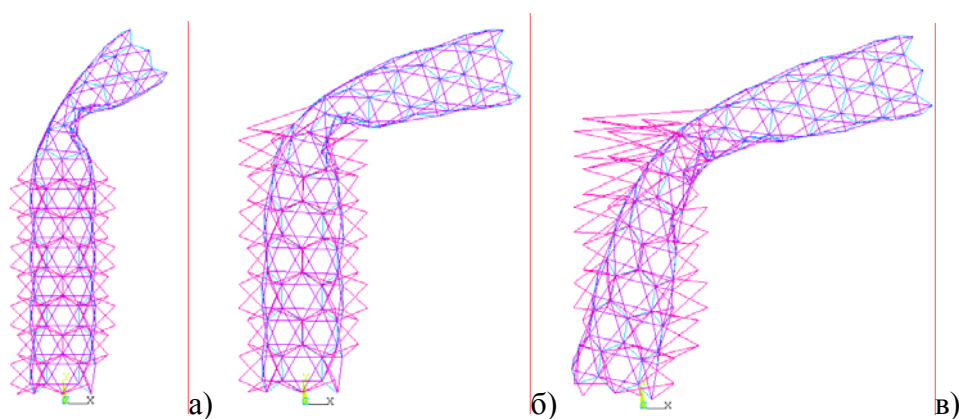


Рис. 44. Вид деформированной модели нанотрубки в матрице для случая нагружения силой, перпендикулярной к оси трубки в начальном положении, а) для высокого коэффициент жесткости связей с матрицей (295 ТПа), б) и в) – для более низких значений (2.95 ТПа и 0.295 ТПа соответственно)

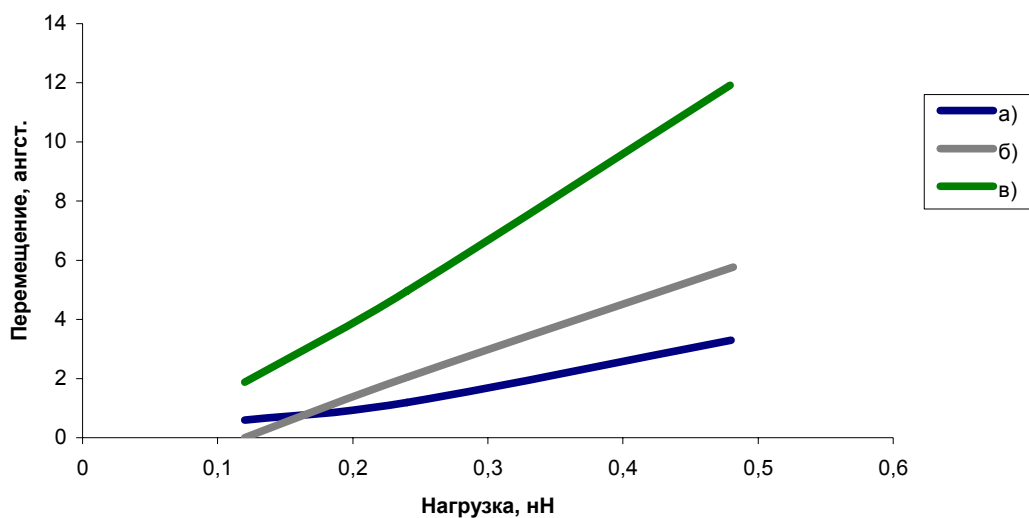


Рис. 45. Расчет выдергивания нанотрубки перпендикулярной силой из матрицы при различных значениях коэффициента жесткости связей;  
а) 295 ТПа, б) 2.95 ТПа, в) 0.295 ТПа

На рис. 46 для случая деформирования по схеме выдергивания трубки радиусом  $2.3487 \text{ \AA}$ , длиной  $28.4 \text{ \AA}$ , погруженной в матрицу до уровня  $15.6 \text{ \AA}$ , показано относительное изменение радиуса трубки вдоль ее оси, для четырех значений нагрузки (0.48 нН (кривая 1), 0.36 нН (кривая 2), 0.18 нН (кривая 3), 0.012 нН (кривая 4)). Значение нагрузки 0.48 нН близко к критическому для разрушения адгезионных связей в образце.

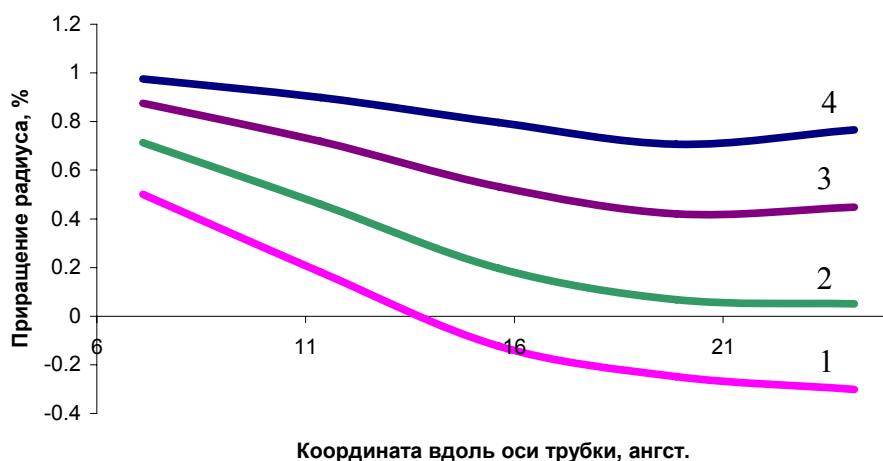


Рис. 46. Вариабильность радиуса деформированной нанотрубки

Можно видеть, что изменение радиуса менее одного процента и имеет линейный характер вдоль оси погруженной части нанотрубки.

Результаты решения внутренней задачи позволяют определить граничные условия, моделирующие во внешней задаче взаимодействие нанобъекта и матрицы для решения задачи о деформировании образца в целом. С этой целью изучен характер изменения максимальных напряжений на интерфейсе по мере увеличения нагрузки для случая деформирования нанотрубки в матрице по схеме выдергивания (рис. 47). Для трубки радиусом  $2.35 \text{ \AA}$ , длиной  $28.4 \text{ \AA}$ , погруженной в матрицу до уровня  $15.6 \text{ \AA}$  критической нагрузкой будет  $0.48 \text{ нН}$ , что соответствует критическому касательному напряжению  $21 \text{ МПа}$ .

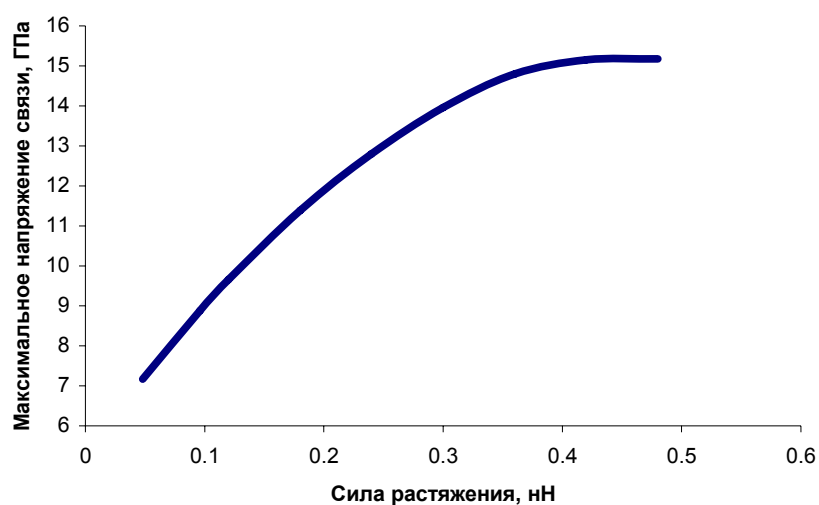


Рис. 47. Расчет максимальных напряжений в адгезионных связях в зависимости от прикладываемой нагрузки

Описанный расчет выполнен для ситуации, в которой усилие выдергивания для инициирования проскальзывания трубки по всей длине значительно меньше нагрузки, вызывающей разрыв трубки. Можно видеть (рис. 47), что проскальзывание характеризуется выполаживанием напряжений, причем, как показывает расчет, уровень напряжений по длине заделанной части трубки меняется мало (в приведенном расчете изменение порядка 1% (рис. 46)), что позволяет далее использовать допущение о постоянстве эффективного касательного напряжения при выдергивании нанотрубки из жесткой матрицы.

#### 5.4 Заключение

Разработаны алгоритмы и программы, позволяющие моделировать процесс деформирования образца вплоть до разрыва с учетом различных типов граничных условий, отвечающих разным предложенным схемам и прототипам устройств для проведения механических испытаний по контролю и аттестации механических свойств нано- и микромасштабных объектов. В основе алгоритмов лежит возможность обоснованной замены дискретной нано- или микроструктуры специальной стержневой системой, параметры которой подбираются из условия эквивалентности энергии деформации исходной структуры и стержневой системы. При моделировании условий закрепления нано- или микромасштабного образца учитываются особенности силового взаимодействия концевых частей образца с элементами крепления испытательного устройства, а также особенности геометрии элементов крепления.

Разработаны специальные алгоритмы создания трехмерных моделей испытываемых образцов, условий их нагружения и закрепления. Учитывается многообразие взаимодействий в составе стержневой системы и нелинейность отклика материала элементов системы.

Для реализации указанных алгоритмов разработано программное обеспечение, позволяющее формировать расчетные модели геометрии образцов и условий их закрепления и нагружения с учетом выбранной схемы испытаний.

Механическое испытание далее моделируется с использованием методом конечных элементов для расчета процесса деформирования образца при заданных граничных условиях.

В результате расчетов получены характеристики отклика испытываемых образцов для разработанных схем испытаний.

## **Глава 6. Применение метода конечных элементов для решения задач о деформировании слоистых сред в континуальной постановке.**

### **6.1 Введение**

В технике и технологии наноматериалов, наряду с нанотрубками, все большую важность приобретают слоистые элементы конструкций, состоящие из нанотолщинных слоев. Примерами таких объектов могут служить нанотолщинные, в частности градиентные, покрытия в нано- и микроэлектронике, защитные покрытия в энергетике. При проектировании этих элементов конструкций необходимо определять возникающие в них при эксплуатационных нагрузках напряженно-деформированные состояния. Расчет напряженно-деформированного состояния предполагает предварительное определение деформационных характеристик пакета нанотолщинных слоев. Сложность задачи определения свойств состоит в малой толщине слоев и невозможности непосредственного применения континуальных подходов к описанию деформирования отдельных нанослоев.

Для описания моделей слоистой среды с наноструктурой можно построить иерархический набор из трех уровней, соответствующих трем уровням усреднения: 1. атомарная модель. Образец моделируется системой упругих стержней в рамках дискретно-континуального подхода; 2. модель дискретных слоев. Каждый атомный слой моделируется эквивалентным упругим континуумом, а межслойные более слабые связи более податливыми слоями. Образец моделируется слоистой средой с чередующимися жесткими и податливыми слоями; 3. континуальная модель слоистой среды. Вся пачка слоев рассматривается как единый континуум, параметры которого определяются из эквивалентности деформации либо энергии при заданном напряженном состоянии соответствующими величинам для дискретной модели.

Предложенная в Главе 3 модель системы графеновых слоев составляет первый уровень иерархии. Методом реализации однородных напряженных состояний (продольного и поперечного сжатия, сдвига) по дискретно-континуальной модели в настоящей Главе определен набор эффективных модулей, с помощью которых данную пластину можно описать как сплошную среду. Полученный набор модулей соответствует трансверсально изотропному телу.

Модель дискретных слоев (второй уровень) может использоваться при явном задании материалов слоев и соотношений адгезии, а может учитываться неявно, например, в виде положения о трансверсальной изотропии материала образца со слоистой наноструктурой. В настоящем примере этот уровень явно не учитывается.

Предложенный в Главе 2 дискретно-континуальный подход позволяет при подсчете эффективных характеристик учесть атомную структуру отдельных слоев и межслойных взаимодействий. С этой целью, зная химический состав материала слоев, можно построить дискретные атомные модели слоистой системы, и далее, учитывая существенные межатомные взаимодействия, построить соответствующую дискретно-континуальную модель, представляющую собой стержневую систему, эквивалентную исходной атомной по энергии деформации.

Построенная стержневая система сохраняет трансверсальную изотропию, присущую исходному слоистому элементу из нанотолщинных слоев.

В свою очередь, трансверсально-изотропные континуальные среды могут быть полностью охарактеризованы набором из пяти упругих модулей. Все эти модули могут быть получены для континуальной модели из сопоставления процессов ее деформирования и эквивалентной дискретно-континуальной модели, путем проведения численных экспериментов, воспроизводящих отдельные виды деформирования (такие как растяжения, сдвиги в различных направлениях, в условиях стеснения деформаций и в отсутствие стеснения).

Для решения задачи в рамках континуального подхода (третий уровень) разработана исследовательская программа для расчетов деформирования континуальных моделей методом конечных элементов, реализующая различные варианты аналитических моделей слоистых сред.

Изложенная схема построения иерархии моделей системы нанотолщинных слоев представлена в настоящей главе на примере задачи о деформировании пакета графеновых слоев.

Выбор конкретной континуальной модели определяется типом системы. Так, пакет графеновых плоскостей характеризуется тем, что межатомные взаимодействия в пределах плоскостей значительно сильнее в сравнении с взаимодействиями атомов, расположенных в соседних плоскостях. (Различные варианты континуальных моделей слоистых сред, учитывающих влияние данной дополнительной степени свободы и связанного с ней изгиба, давались многими авторами (см. например, обзоры [147,148])). Это аналогично системе чередующихся изотропных слоев резко различающейся жесткости - жестких и податливых. Податливый слой может рассматриваться как модель межслойных взаимодействий в исходной системе. Соотношение жесткостей двух типов слоев является дополнительным параметром континуальной модели, позволяющим установить соответствие между деформированием континуальной и дискретно-континуальной модели. Появление

дополнительного параметра в средах с сильным различием упругих модулей отдельных слоев связано с появлением моментных напряжений и относительным движением слоев или их поворотом, что отличает рассматриваемый случай от анизотропной упругости.

Установленное соответствие континуального и дискретно-континуального описания слоистой среды позволяет строить специальные конечноэлементные модели более высокой размерности, в которых введены конечные элементы, учитывающие слоистость среды.

## **6.2 Континуальная модель слоистой среды**

Для описания процесса деформирования структуры, состоящего из большого числа слоев, представляется целесообразным использование приближения сплошной среды. При этом реальная среда заменяется однородным континуумом с некоторыми эффективными свойствами. Если между слоями имеется прочная связь и градиенты полей не слишком велики, то не возникает качественного отличия рассматриваемой среды от анизотропного упругого тела, обладающего соответствующими эффективными деформационными характеристиками, зависящими от упругих характеристик исходной среды и толщины слоев. Общее решение задачи об определении таких эффективных характеристик было получено Лифшицем и Розенцвейгом [149]. Однако для среды с сильным различием упругих модулей отдельных слоев, в местах значительных градиентов напряжений может возникать изгиб слоев, сопровождающийся специфическими эффектами, такими как появление моментных напряжений.

Существенная особенность, отличающая этот случай от анизотропной упругости – появление дополнительной степени свободы, связанной с относительным движением слоев или их поворотом. Различные варианты континуальных моделей слоистых сред, учитывающих влияние данной дополнительной степени свободы и связанного с ней изгиба, давались многими авторами (см. например, обзоры [147,148]).

Одним из стандартных вариантов получения континуальных моделей является выписывание потенциала энергии относительно кинематических переменных и его последующее варьирование.

В целях простоты дальнейшее рассмотрение ограничено двумерным случаем. Так, предполагая материал внутри слоев упругим и изотропным ( $\lambda$  и  $\mu$  - константы Ламэ материала), согласно одной из моделей [147,148], для среды с возможным проскальзыванием слоев имеем следующее выражение для упругой энергии:

$$W = \frac{\lambda + 2\mu}{2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \right] + \lambda \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} +$$

$$+ \frac{\mu}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} - \beta^P \right)^2 + \frac{k}{2} \beta^{P2} + \frac{1}{2} \frac{D}{2h} \left( \frac{\partial \beta^P}{\partial x} \right)^2 \quad (6.1)$$

Здесь введены обозначения  $x_1 = x$ ;  $x_2 = y$ ;  $U_1 = U$ ;  $U_2 = V$  - компоненты вектора смещения (вдоль и по нормали к слоистости);  $2h$  - толщина слагающих слоев,  $\beta^P$  - относительное проскальзывание между слоями. Первые два члена соответствуют растяжению-сжатию, третий - сдвигу внутри слоев, четвертый - межслоевому сдвигу, пятый - изгибу. При этом первые три члена соответствуют классической упругости, два последние вызваны несовместностью и сопровождаемым ее изгибом. Здесь предполагается, что межслоевое проскальзывание определяется законом винклеровского типа:

$$\tau = k\beta^P \quad (6.2)$$

где  $\tau$  - касательное напряжение на границе слоев,  $k$  - коэффициент трения. Выражение для компоненты энергии, соответствующей градиентной части (изгибу), по существу, заимствовано из элементарной теории изгиба пластин, при этом  $D$  - изгибная жесткость:

$$D = \frac{8(\lambda + \mu)}{3(\lambda + 2\mu)} \mu h^3 = \frac{2Eh^3}{3(1 - \nu^2)} \quad (6.3)$$

Здесь  $E$  и  $\nu$  обозначают модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала, соответственно.

Стандартная процедура варьирования энергии (6.1) дает следующую систему уравнений равновесия:

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \lambda \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + \mu \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} - \beta^P \right) + P = 0$$

$$\mu \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} - \beta^P \right) + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \lambda \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + Q = 0$$

$$\frac{D}{2h} \frac{\partial^2 \beta^P}{\partial x^2} - k\beta^P + \mu \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} - \beta^P \right) + m = 0 \quad (6.4)$$

Здесь  $P$ ,  $Q$  - компоненты объемных сил вдоль осей  $x$  и  $y$  соответственно;  $m$  - распределенный момент.

Рассмотренная модель может быть использована для континуального описания сред, состоящих из чередующихся мягких и жестких слоев. При этом  $2h$  - суммарная толщина пары слагающих слоев (жесткого и мягкого),  $\beta_P$  - относительный сдвиг жестких слоев. При этом предполагается, что вклад в изгиб дают только жесткие слои.



### 6.3 Безмоментная модель ортотропного тела. Модель 2

Рассмотрим асимптотику  $h \rightarrow 0$ , соответствующую уменьшению толщины слоя, при постоянных  $k, \lambda, \mu$ . При этом для рассмотренной модели, вклад в энергию, связанный с изгибом исчезает, и модели переходят в модель ортотропного тела.

Потенциал для модели ортотропного тела имеет, очевидно, следующий вид:

$$W = \frac{\lambda + 2\mu}{2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \right] + \lambda \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{k\mu}{k + \mu} \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \quad (6.5)$$

Данное выражение можно получить, например, следующим образом. С учетом  $h \rightarrow 0$  из последнего уравнения (6.4) имеем  $\mu \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} - \beta^p \right) = k \beta^p$ . Подставляя последнее выражение в (6.1) получаем (6.5). Очевидно, что данная модель является частным случаем трансверсально-изотропной модели Лифшица – Розенцвейга [149]. В дальнейшем, будем называть континуальную модель (6.5) моделью 2.

### 6.4 Трансверсально изотропные модели. Модель 3

Если жесткие и мягкие слои имеют сопоставимую толщину, или толщина мягких слоев намного превосходит толщину жестких, эквивалентная среда становится трансверсально изотропной и для ее описания в описанные модели необходимо внести некоторые коррективы. Главных корректив две.

Первая состоит в том, что для описания трансверсально изотропной среды, даже в двумерном случае, необходимо больше упругих модулей. Упругие модули вдоль слоистости и по нормали к ней будут отличаться. Так в общем (двумерном) случае среда будет характеризоваться набором из модулей  $C_{11}, C_{12}, C_{22}, C_{66}$ , который должен быть найден либо решением задачи усреднения, либо путем подбора параметров сравнения модельного решения с точным.

Вторая корректива состоит в том, что толщина изгибаемых слоев будет отличаться от полной толщины двойного слоя. Существуют различные подходы для учета изгибной жесткости. Предположив, что изгиб жестких и слоев дает существенно больший вклад в суммарную энергию деформации, пренебрежем изгибом мягких. Тогда изгибная жесткость будет определяться толщиной  $h_r$  и модулем  $C_{11}^r$  жесткого слоя.

$$D = \frac{2}{3} C_{11}^r h_r^3 \quad (6.6)$$

Приведенная модель допускает обобщение на случай трансверсальной анизотропии. Так, модифицированное выражение (6.1) будет иметь вид

$$W = \frac{C_{11}}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \frac{C_{22}}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + C_{12} \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} +$$

$$+ \frac{\mu}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} - \beta^p \right)^2 + \frac{k}{2} \beta^{p2} + \frac{D}{4h} \left( \frac{\partial \beta}{\partial x} \right)^2 \quad (6.7)$$

В дальнейшем, будем называть континуальную модель (6.7) моделью 3.

Остальные постоянные имеют тот же смысл. Уравнение безмоментной теории (6.5) (модель 2) преобразуется в

$$W = \frac{C_{11}}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \frac{C_{22}}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + C_{12} \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{C_{66}}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \quad (6.8)$$

## 6.5 Использование МКЭ. Описание расчетной программы

Сформулированные в настоящем разделе континуальные модели исследовались путем проведения сравнительных расчетов. Расчеты выполнялись с помощью специально разработанной исследовательской программы численных экспериментов реализующей метод конечных элементов.

Приведем кратко структуру программы. Входными параметрами задачи были следующие: набор координат узлов в двумерной системе координат, набор элементов заданных номерами составляющих их узлов, набор граничных условий заданных номером узла и обозначением степени свободы (UX, UY, m), набор поверхностных нагрузок на стороны элементов с обозначением номеров узлов нагруженной стороны элемента, набор точечных сил с обозначением номера узла и компоненты (FX, FY).

Расчет проводился в следующей последовательности:

1. загрузка файлов входных данных,
2. интерактивное или автоматизированное задание параметров модели,
3. расчет локальных матриц жесткости элементов,  $K_e$ , и их загрузка в глобальную матрицу жесткости  $K$ ,
4. расчет векторов нагрузок  $F_e$  элементов и их загрузка в глобальный вектор нагрузок  $F$ ,
5. учет фиксированных степеней свободы – граничных условий,
6. редукция системы уравнений  $K \cdot U = F$  методом Гаусса – приведение матрицы  $K$  к треугольному виду,
7. решение системы уравнений обратной прогонкой и вывод результатов узловых перемещений,

8. графическое отображение сетки элементов в выбранном масштабе как до, так и после деформирования.

Способ расчета локальных матриц жесткости  $K_e$  элементов определялся выбранной континуальной моделью и величинами параметров моделей  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $k$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{22}$ .

При расчетах использовалось три типа элементов: трехточечный симплекс элемент, шеститочечный элемент, трехточечный элемент с квадратичной аппроксимацией смещений (с дополнительными степенями свободы, соответствующими производным от смещений в узлах).

### **6.6 Трёхточечный симплекс элемент**

При использовании данного типа элемента в каждом из трех узлов элемента задавалось три степени свободы: два для поступательных смещений узлов и третья для дополнительной степени свободы  $\beta$  либо  $\beta^P$  в зависимости от модели. Переменные, соответствующие каждой из трех степеней свободы внутри элемента аппроксимировались линейными функциями координат (полиномами первой степени, содержащими по три коэффициента). Коэффициенты данных полиномов однозначно определяются значениями функций в узлах элемента. Рассчитывалась полная упругая энергия элемента. Локальная матрица жесткости строилась путем стандартной процедуры вычисления вторых производных от упругой энергии по степеням свободы.

### **6.7 Шеститочечный элемент**

При использовании данного типа элемента для каждого из шести узлов задавалось три степени свободы: два для поступательных смещений узлов и третья - для дополнительной степени свободы  $\beta$  либо  $\beta^P$  в зависимости от модели. Для простоты выкладок при построении локальной матрицы жесткости использовались элементы, дополнительные узлы, на сторонах которых располагались точно посередине данных сторон. Переменные, соответствующие каждой из трех степеней свободы внутри элемента аппроксимировались квадратичными функциями координат (полиномами второй степени, содержащими по шесть коэффициентов). Дальнейшая последовательность действий полностью аналогична описанной выше.

### **6.8 Трёхточечный элемент с квадратичной аппроксимацией.**

Данный тип элементов используется в моделях, в выражения для упругой энергии которых в явном виде входят производные высших порядков. Применяемый тип элементов относится к элементам с несогласованными функциями формы [150]. Для таких элементов

непрерывность производных полей (смещений) обеспечивается лишь в узлах, а не вдоль границ элементов. Однако, как отмечалось в [150], элементы с несогласованной функцией формы обеспечивают не худшую сходимость по сравнению с элементами с согласованной функцией формы.

С целью упрощения вычислений квадратичная аппроксимация использовалась не для всех степеней свободы, а лишь для тех из них, для которых выражение упругой энергии содержит производные высших порядков. Кроме того, используемые полиномы второй степени содержали лишь члены, обеспечивающие лишь непрерывность производных от искомых функций по координате  $x$  в узлах элемента (вдоль направления слоев).

Данный тип элементов, хотя и приводит к локальной матрице жесткости более громоздкого вида, универсален и пригоден для реализации любых из рассмотренных моделей.

## 6.9 Пример расчета деформирования нанопластины с использованием первой и третьей моделей

Построим теперь континуальную модель углеродной нанопластины рассмотренной в разделе 2.7 (в Главе 2). В целях простоты ограничимся для начала построением линейной модели. Упругие константы эквивалентного континуума могут быть определены из численных экспериментов по сравнению деформации либо энергии одинаково нагруженных континуальной и дискретной моделей. При нагружении однородным полем напряжений (деформаций) рассмотренная дискретная (атомарная) модель будет вести себя очевидно как трансверсально-изотропное тело с плоскостью изотропии совпадающей с плоскостью слоистости.

Выберем систему координат таким образом, чтобы ось 2 была направлена по нормали к плоскости изотропии (для определенности – вертикально). В выбранной таким образом системе координат соотношения напряжение – деформация можно записать в виде

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= C_{11}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{13}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{22} &= C_{12}\varepsilon_{11} + C_{22}\varepsilon_{22} + C_{12}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{33} &= C_{13}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{11}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{12} &= 2C_{66}\varepsilon_{12} \\ \sigma_{13} &= (C_{11} - C_{13})\varepsilon_{11} \\ \sigma_{23} &= 2C_{66}\varepsilon_{23}\end{aligned}\tag{6.9}$$

Значения упругих констант входящих в выражение (6.9) рассчитывались путем проведения набора нагружений первой модели при соответствующих граничных условиях. В качестве независимого набора задаваемых напряженных состояний для определения упругих постоянных был выбран следующий:

1. Сжатие по нормали к слоям. Задавалось (вертикальное) смещение по нормали к слоям  $\varepsilon_{22}$ , при этом фиксировались нормальные (горизонтальные) смещения по торцам пластины  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{33} = 0$ . При этом определялись вертикальные и горизонтальные напряжения. Уравнения (6.9) при этом упрощаются до вида

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= C_{12}\varepsilon_{22} \\ \sigma_{22} &= C_{22}\varepsilon_{22}\end{aligned}\tag{6.10}$$

позволяя определить  $C_{12}$  и  $C_{22}$ .

2. Сжатие вдоль слоев. Задавалось (горизонтальное) смещение вдоль слоев  $\varepsilon_{11}$ , при этом фиксировались нормальные (горизонтальные) смещения по противоположным торцам пластины  $\varepsilon_{22} = 0$  и вертикальные смещения поверхностей пластины  $\varepsilon_{33} = 0$ . При этом определялись вертикальные и горизонтальные напряжения. Уравнения (6.9) при этом упрощаются до вида

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= C_{11}\varepsilon_{11} \\ \sigma_{22} &= C_{12}\varepsilon_{11} \\ \sigma_{33} &= C_{13}\varepsilon_{11}\end{aligned}\tag{6.11}$$

позволяя определить  $C_{11}$  и  $C_{13}$ , а также давая дополнительное проверочное условие для  $C_{12}$ .

3. Продольный сдвиг. Фиксировалась одна грань пластины, а на другой задавалось фиксированное смещение. Данный эксперимент позволял определить последнюю независимую константу из уравнения

$$\sigma_{12} = 2C_{66}\varepsilon_{12}\tag{6.12}$$

Данные численные эксперименты проводились для прямоугольной области длиной  $L=340$  и высотой  $H=31.5$ , состоящей из 10 атомных слоев межслойным расстоянием 3.5 на дискретно-континуальной модели 1 (рис. 10) и континуальной модели 2 (по (6.8)), рис. 48.

Численные расчеты для континуальной модели проводились на расчетной сетке из 700 элементов, 408 узлов. На рис. 48 приведен вид этой сетки. Условия нагружения и геометрические размеры указаны выше.



Рис. 48. Расчетная сетка. 700 элементов

Следует отметить, что построенная дискретная модель (стержневая, на основе атомной модели – по разделу разделе 2.7) была существенно нелинейной. Нелинейность интегрального отклика модели на однородное внешнее воздействие было вызвано

нелинейностью закона парных взаимодействий отдельных атомов (потенциала Леннарда-Джонса). Поэтому для построения линейной континуальной модели все численные эксперименты на дискретной модели проводились при значениях деформации, соответствующих одному и тому же значению напряжений достигаемом при нагрузке  $5 \cdot 10^9$ .

В итоге были получены следующие значения упругих констант, используемые в дальнейших расчетах  $C_{11}=1069 \cdot 10^9$ ,  $C_{12}=14.6 \cdot 10^9$ ,  $C_{13}=1 \cdot 10^{11}$ ,  $C_{22}=9.67 \cdot 10^9$ ,  $C_{23}=C_{13}$ ,  $C_{33}=C_{11}$ ,  $C_{44}=1 \cdot 10^9$ ,  $C_{55}=C_{13}$ ,  $C_{66}=C_{44}$ .

Однако для столь сильного отличия в упругих модулях при реализации сильно неоднородных напряженных состояний (изгиб), можно ожидать возникновения дополнительных эффектов и, как следствие, возникновения систематического расхождения результатов, получаемых на основе дискретной и континуальной моделях. Подобное систематическое расхождение и наблюдалось при нагружении рассматриваемых моделей нормальной нагрузкой на изгиб при фиксированных боковых сторонах.

В частности, была рассмотрена задаче об изгибе пластины под действием нормальной нагрузки  $3 \cdot 10^{10}$ , приложенной к одной из сторон плиты в условиях плоской деформации (граничные условия на двух противоположных торцевых гранях соответствовали жесткому защемлению, на другой паре торцевых граней фиксировались только нормальные смещения). Геометрические параметры пластины были такими же, как и при проведении эталонных численных экспериментов по однородному нагружению.

Расчеты, выполненные для дискретной модели, дали значение максимального прогиба равное  $V=2.2451$ . Расчеты, выполненные для континуальной модели, соответствующей безмоментной трансверсально-анизотропной упругой среде с упругими модулями, посчитанными выше, дали значение максимального прогиба равное  $V=2.6107$ . Данное несоответствие может быть объяснено неучетом влияния изгибной жесткости индивидуальных слоев.

Для учета влияния изгибной жесткости для той же геометрии и граничных условий были проведены расчеты на анизотропной модели (6.7). Следует заметить, что в данной модели присутствуют два сдвиговых модуля  $\mu$  и  $k$ , соответствующие жестким и мягким слоям, соответственно. В то время как из численных экспериментов была определена только одна интегральная константа  $C_{66}=10^9$ . Учитывая, что константы  $\mu$ ,  $k$  и  $C_{66}$  связаны очевидным соотношением

$$C_{66} = \frac{\mu k}{\mu + k}, \quad (6.13)$$

достаточно положить выбранное значение  $\mu$ , чтобы рассчитать соответствующее ему  $k$ .

По логике задачи  $\mu$  должно быть много больше  $k$ . Для окончательных расчетов были выбраны следующие значения:  $\mu=10^{10}$ ,  $k=1111111111$ . Предварительные расчеты показали, что изменения параметров  $\mu$  и  $k$  при соблюдении условий (6.13) и  $k \ll \mu$  практически не сказываются на полученных величинах прогибов.

Далее, варьируя значение  $D$  для расчетов по анизотропной модели 3 (по (6.7)) подбиралось значение  $D$ , приближающее прогиб к результату стержневой атомарной модели. Значения параметра  $D$  и соответствующие им смещения для нагрузки  $3 \cdot 10^{10}$  приведены в Таблице 8 и на рис. 49. Из приведенных расчетов следует, что значение параметра изгибной жесткости  $D$ , при котором прогиб при расчете по континуальной модели совпадает с прогибом, рассчитанным на основе стержневой модели, совпадают, есть  $D=2.7 \cdot 10^{12}$ .

Таблица 8. Прогиб в зависимости от параметра  $D$

$D$	модель 3, континуальная, по (6.7)	модель 1, дискретная
$1.00 \cdot 10^{10}$	2.6107	2.2451
$1.00 \cdot 10^{11}$	2.5978	2.2451
$1.00 \cdot 10^{12}$	2.4712	2.2451
$2.70 \cdot 10^{12}$	2.2554	2.2451
$2.80 \cdot 10^{12}$	2.2439	2.2451
$3.00 \cdot 10^{12}$	2.2212	2.2451
$5.00 \cdot 10^{12}$	2.0195	2.2451
$1.00 \cdot 10^{13}$	1.6629	2.2451

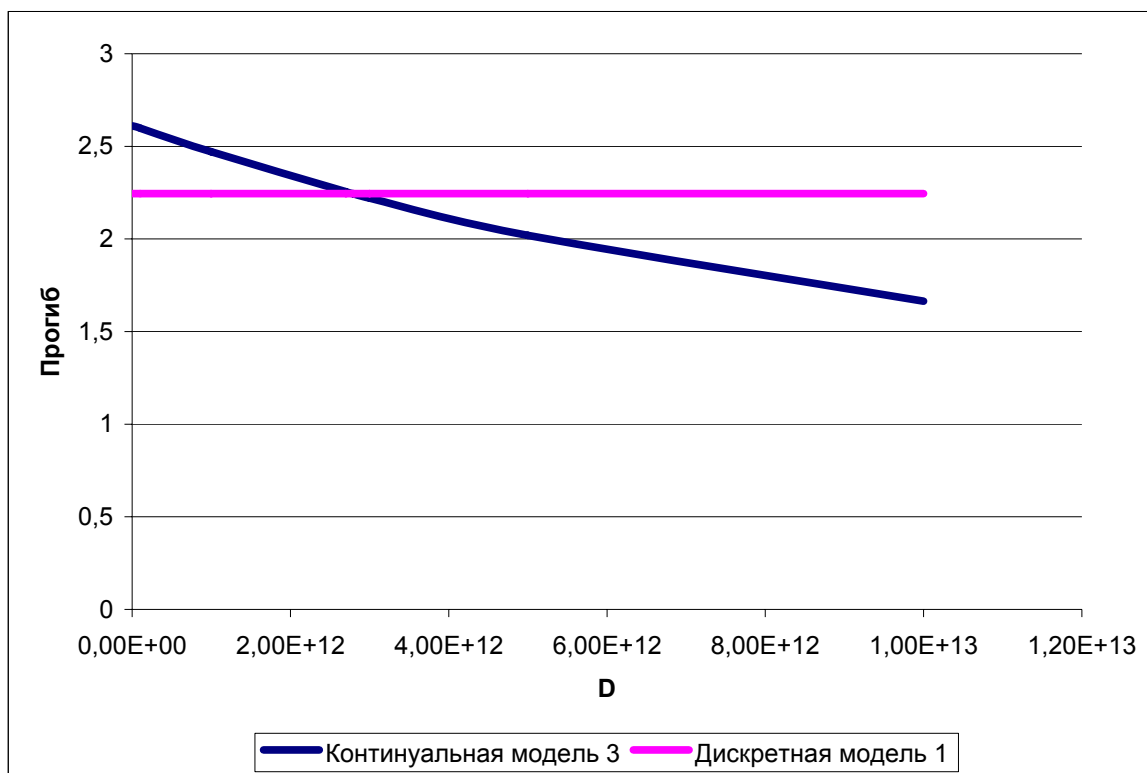


Рис. 49. Сравнение прогиба для двух моделей при вариации параметра D

На рис. 50 и в Таблице 9 представлены зависимости прогиба при росте нагрузки для дискретной модели 1 и континуальных слоистых анизотропных моделей 2 и 3 – соответственно безмоментной и моментной. Из этих результатов следует, что неучет влияния изгибной жесткости слоев приводит к переоценке прогиба при изгибе. Отставание же прогиба, посчитанного по континуальной модели от значений, соответствующих дискретной атомарной модели, для больших значений приложенных напряжений связано с сильной нелинейностью атомарной модели, не учитываемой на настоящем этапе при континуальном моделировании.



Таблица 9. Сравнение зависимости прогиба при росте нагрузки для стержневой и слоистой анизотропной модели построенной по простым нагружениям стержневой модели

Нагрузка	Смещение, Å		
	модель 1, дискретная	модель 2, безмоментная континуальная	модель 3, моментная континуальная
$5 \cdot 10^9$	0.44097	4.39E-01	3.76E-01
$1 \cdot 10^{10}$	0.8367	0.87719	7.52E-01
$3 \cdot 10^{10}$	2.2451	2.6316	2.26E+00
$6 \cdot 10^{10}$	3.8096	5.2632	4.51E+00
$1 \cdot 10^{11}$	11.15	8.7719	7.52E+00

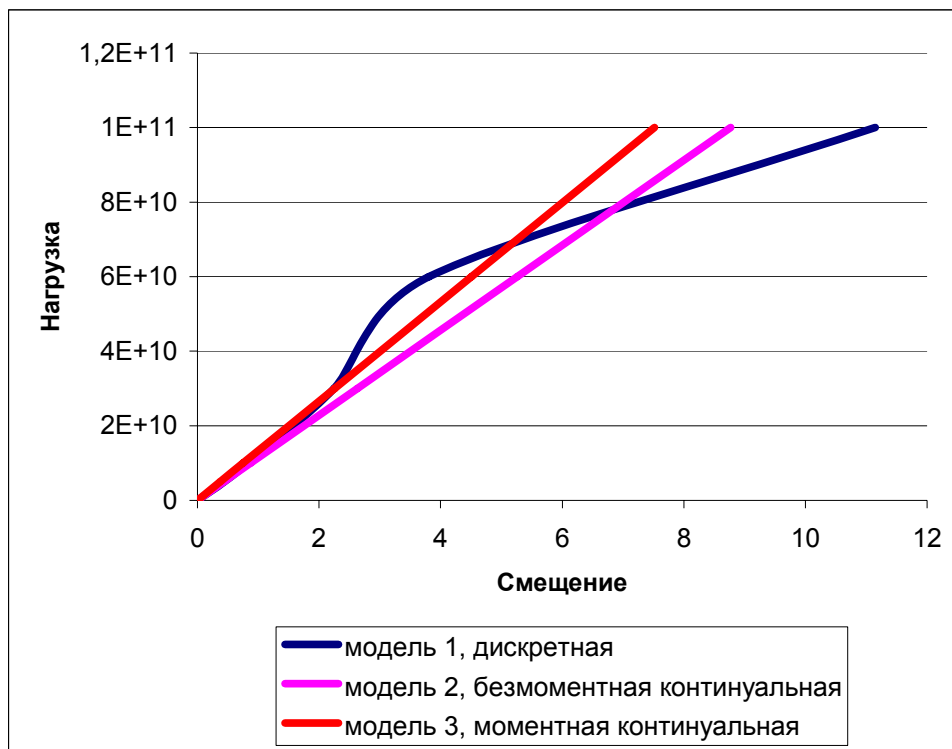


Рис. 50. Сравнение зависимости прогиба при росте нагрузки для стержневой и слоистой анизотропной модели

## 6.10 Заключение

На основе дискретно-континуального подхода выполнено моделирование напряженно-деформированного состояния пластины гексагонального графита с учетом атомной структуры. Методом реализации однородных напряженных состояний (продольного и поперечного сжатия, сдвига) в дискретной модели определен набор эффективных модулей, с помощью которых данную пластину можно описать как сплошную среду. Полученный набор модулей соответствует трансверсально изотропному телу. Однако при реализации сильно неоднородных напряженных состояний (изгиб), возникает систематическое расхождение результатов, полученных на основе дискретной и континуальной моделях. Показано, что при переходе к континуальной модели с дополнительной степенью свободы подбором одного параметра континуальной модели (изгибной жесткости) можно добиться соответствия между дискретным и континуальным подходом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.

Располагая указанными зависимостями, можно выполнять параметрическую оптимизацию при проектировании новых материалов, конструкций, способов испытаний.

В настоящее время все большее развитие получают нанотехнологии, целью которых является создание материалов с наноструктурой или материалов наполненных наномасштабными частицами, обладающих повышенными механическими характеристиками (деформирования, прочности и сопротивления разрушению). В связи с этим возникают проблемы моделирования механического поведения указанных материалов и наноструктурных объектов. Использование механических моделей и их численной реализации позволяет изучать процессы деформирования и разрушения наноструктурных объектов, устанавливать количественные зависимости между эффективными деформационными и прочностными характеристиками и параметрами структуры изучаемых объектов. Механико-численное моделирование позволяет во многом избежать проведения сложных экспериментов над образцами наноматериалов.

Разработанный в диссертации дискретно-континуальный подход имеет преимущества перед распространенными атомистическими методами моделирования как по объему вычислений, так и по возможности моделирования механического поведения многомасштабных структур и перехода процессов деформирования с наномасштаба на макро- и мезомасштабы.

Трудность решения поставленных в диссертации задач заключалась в том, что существующие методы расчета атомных систем, такие как метод молекулярной динамики, достаточно ресурсоемки, и сложны для анализа широкого спектра задач. Результаты работы представляют теоретический и практический интерес для механики и материаловедения, могут быть использованы при проектировании и разработке наноструктурных материалов, композитов, наполненных наноструктурными частицами и элементов конструкций и изделий из них, при разработке и моделировании схем механических испытаний наноструктурных объектов.

Наиболее существенные научные результаты, полученные в диссертации:

1. Развита дискретно-континуальный подход, учитывающий нелинейность парных взаимодействий атомов в материале, как новый эффективный метод численного

- исследования механического поведения наноструктурных объектов, наноматериалов и элементов конструкций из них, материалов, наполненных наномасштабными частицами и микромасштабными частицами с наноструктурой, позволяющий учитывать нано- и микромасштабную структуру материала.
2. Разработана дискретно-континуальная модель углеродной нанотрубки и графеновой плоскости, учитывающая ковалентные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. При деформировании эта модель ведет себя так же, как и атомная. В ходе расчетов параметры геометрии, потенциалы взаимодействий и их константы выбирались характерными для углеродных наноматериалов.
  3. Для реализации предложенного подхода разработаны алгоритмы и создана компьютерная программа, с помощью которой построены решения ряда модельных задач о деформировании и прочности наноструктурных объектов.
  4. В ходе численных экспериментов исследованы упругие свойства прямоугольных фрагментов гексагональной плоскости, вырезанных разными способами, нанотрубок типа «зигзаг», «кресло», и произвольной хиральности. Для одного типа нанотрубок («зигзаг») получен полный набор упругих модулей. Вычисленные значения упругих модулей находятся в соответствии с опубликованными результатами реальных экспериментов, теоретическими расчетами и моделированием методами молекулярной динамики.
  5. Построены дискретно-континуальные модели деформирования систем нанотрубок и плоскостей гексагональной структуры, использующие их представление в виде эквивалентной совокупности конечных элементов (система стержневых элементов). Элементы с нелинейной диаграммой деформирования описывают нековалентные атомные взаимодействия.
  6. На моделях отдельных однослойных трубок и систем слоев гексагональной структуры исследованы задачи изгиба и потери устойчивости при изгибе. Обнаружено различие форм потери устойчивости для нанотрубок с различным отношением длины к радиусу, определены условия перехода от одной формы к другой. Выполнены модельные расчеты деформирования указанных систем с учетом геометрической нелинейности.
  7. Выполнено моделирование влияния дефектов структуры нанотрубок и графеновых плоскостей на характеристики их деформирования. Исследованы пары дефектов графеновой плоскости в зависимости от взаимного расположения. Подтверждены данные о существовании предпочтительного направления развития новых дефектов.

- Для модельного фрагмента графеновой плоскости это направление перпендикулярно прикладываемой растягивающей нагрузке. Данная модель позволяет ставить более сложные задачи деформации, задачи возникновения и взаимодействия дефектов. Модель можно также использовать как часть иерархических расчетных моделей.
8. Предложена и исследована модель нанотрубки в матрице полимера. Модель основана на представлении взаимодействий нанотрубки и полимера в виде набора стержневых элементов, нормальных к поверхности трубки, восстановленных из узлов дискретной модели нанотрубки. Проведена оценка влияния характера взаимодействия нанотрубки и матрицы на осевую жесткость нанотрубки.
  9. Разработанные модели применены для исследования некоторых задач, связанных с разработкой схем механических испытаний наноструктурных объектов с целью определения их деформационных и прочностных характеристик. Разработаны алгоритмы и программы, позволяющие моделировать процесс деформирования образцов-нанотрубок вплоть до разрыва с учетом различных типов граничных условий, отвечающих схемам растяжения одиночной нанотрубки и системы нанотрубок, погруженных в полимерную матрицу.
  10. Выбраны схемы испытаний по определению кривой деформирования, предельных характеристик деформирования и прочности нанотрубок, а также характеристик адгезии на границе соединения нанотрубка – полимерная матрица. Выполнены расчеты реализующие выбранные схемы.
  11. Разработаны специальные алгоритмы создания трехмерных моделей испытываемых образцов нанотрубок в полимерной матрице, условий их нагружения и закрепления. Учитывается нелинейность отклика материала элементов системы. Для реализации указанных алгоритмов в среде программирования Borland Delphi разработано программное обеспечение, позволяющее формировать расчетные модели геометрии образцов и условий их закрепления и нагружения с учетом выбранной схемы испытаний. Механическое испытание далее моделируется с использованием метода конечных элементов для расчета процесса деформирования образца при заданных граничных условиях. В результате расчетов получены характеристики отклика испытываемых образцов для выбранных схем испытаний.
  12. Выполнено моделирование и сопоставительный анализ деформирования системы графеновых слоев в рамках дискретной модели, предложенной в работе, и известных континуальных моделей слоистых сред. Дано краткое единообразное представление существующих континуальных моделей слоистых сред.

13. Разработана исследовательская программа для расчетов деформирования континуальных моделей методом конечных элементов, реализующей различные варианты аналитических моделей слоистых сред.
14. Проведены расчеты модельной задачи об изгибе многослойной пластины графеновых слоев в рамках дискретно-континуальной модели. Проведено сравнение результатов этих расчетов с расчетами, выполненными на основе разработанной программы для различных континуальных моделей и различных расчетных алгоритмов и с результатами конечноэлементного моделирования, явно учитывающего слоистую структуру.
15. Показано, что при решении модельной задачи об изгибе многослойной пластины графеновых слоев при переходе к континуальной модели с дополнительной степенью свободы подбором одного параметра континуальной модели (изгибной жесткости) можно добиться соответствия между дискретно – континуальным подходом и континуальной моделью слоистой среды.
16. Проведенное исследование подтверждает возможности построения в рамках предложенных в диссертации дискретно-континуальных моделей зависимостей нагрузка-смещение для наномасштабных объектов с учетом структуры объекта, установления взаимосвязи феноменологических характеристик деформирования и прочности объекта (образца) с параметрами структуры и силового взаимодействия её отдельных элементов, моделирования механических испытаний наноструктурных образцов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. London. 1991. No. 354. P. 56-58.
2. З.Я. Коссаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А.Федоров. Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т.56. с.26-30.
3. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки. Успехи Физических Наук. 1997. Т.167. с.945-972.
4. И.В.Золотухин. Углеродные нанотрубки // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. №3. с. 111–115.
5. Kiang C.H. et al. Size Effects in Carbon Nanotubes // Phys.Rev.Lett. V.81. P.1869-1872.
6. Ajayan P.M., Zhou O.Z. Applications of Carbon Nanotubes // Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (Eds.): Carbon Nanotubes. Topics Appl. Phys. 2001. N. 80. P. 391- 425.
7. Kang S., Pinault M., Pfefferle L.D., Elimelech M. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity // Langmuir .2007. V.23. P.8670-8673.
8. Brenner D.W., Schall J.D., Mewkill J.P., Shenderova O.A., Sinnott S.B. Virtual Design and Analysis of Nanometer - Scale Sensor and Device Components // Journal of the British Interplanetary Society. 1998. N. 51. P.137.
9. Gao B., Kelinhammes A., Tang X.P., Bower C., Wu Y., Zhou O. // Chem. Phys. Lett. 1999. N. 307. P.153.
10. Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P.C. // MRS Bull. 1999. V. 24. (11). P. 45.
11. Pederson M.R., Broughton J.Q. // Phys. Rev. Lett. 1992. N. 69. P. 2689.
12. Tsang S.C., Chen Y.K., Harris P.J.F., Green M.L.H. // Nature. 1994. N.372. P. 159.
13. Castellano J.A. Handbook of Display Technology. San Diego: Academic Press. 1992.
14. Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P., Lou L., Kim S.G., Tomanek D., Colbert D., Smalley R.E. // Science.1995. N. 269. P. 1550.
15. Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. N. 37. L346.
16. Choi W.B., Chung D.S., Kang J.H., Kim H.Y., Jin Y.W., Han I.T., Lee Y.H., Jung J.E., Lee N.S., Park G.S., Kim J.M. // Appl. Phys. Lett. 1999. N. 75. P. 20.
17. Kim P., Lieber C.M. // Science. 1999. N. 286. P. 2148.
18. Wong S.S., Woolley A.T., Odom T.W., Huang J.L., Kim P., Vezennov D., Lieber C. // Appl. Phys. Lett. 1998. N. 73. P. 3465.

19. Baughman R.H., Cui C., Zhakhidov A.A., Iqbal Z., Barisci J.N., Spinks G.M., Wallace G.G, Mazzoldi A., Rossi D.D., Rinzler A.G., Jaschinski O., Roth S., Kertesz M. // Science. 1999. N. 284. P. 1340.
20. Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C., Trauth D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite // Science 1994. No. 265. P. 1212.
21. Wagner H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix // Appl. Phys. Lett. 1998. No. 72. P. 188-190.
22. Jin L., Bower C., Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1197.
23. Schadler L.S., Giannaris S.C., Ajayan P.M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites // Appl. Phys. Lett. 1999. N. 73. P. 3842.
24. Bower C., Rosen R., Jin L., Han J., Zhou O. Deformation of Carbon Nanotubes in Nanotube-Polymer Composites // Appl. Phys. Lett. 1999. No. 74. P. 3317.
25. Calvert P. Nanotube composites: A recipe for strength // Nature. 1999. No. 399. P. 210.
26. Ajayan P.M., Schadler L.S., Giannaris C., Rubio A. Mechanical response of carbon nanotubes in polymer nanocomposites // Adv. Mater. 2000. No. 12. P. 750.
27. Chang S., Doremus R.H., Ajayan P.M., Siegel R.W. unpublished results.
28. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A. Graphite Fibers and Filaments. Berlin: Springer, Heidelberg. 1988.
29. Overney G., Zhong W., Tomanek D.Z. // Phys. D 1993. N. 27, P. 93.
30. Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. N. 14. P. 2511.
31. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. // Nature. 1996 N. 381, P. 678.
32. E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber // Science 277, 1971 (1997)
33. Yakobson B.I., Avouris Ph. Mechanical properties of carbon nanotubes. In: Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (Eds.) // Topics Appl. Phys. Carbon Nanotubes. 2001. V. 80. P. 287-329.
34. Yu M., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. // Science. 2000. N. 287. P. 637-640.
35. Zhang P., Huang Y., Geubelle P.H., Klein P.A., Hwang K.C. The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials. // International Journal of Solids and Structures. 2002.



36. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. // *Nature*. 1996. N. 381. P. 678–680.
37. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N., Treacy M.M.J. Young's modulus of single-walled nanotubes. // *Physical Review B*. 1998. N. 58. P. 14013–14019.
38. Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. // *Science*. 1997. N. 277. P. 1971–1975.
39. Salvétat J.P., Briggs G.A.D., Bonard J.M., Bacsá R.R., Kulik A.J., Stöckli T., Burnham N.A., Forró L. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. N. 82. P. 944–947.
40. Tomblé T.W., Zhou C., Kong J., Dai H., Liu L., Jayanthi C.S., Tang M., Wu S.Y. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. // *Nature*. 2000. N. 405, 769–772.
41. Muster J., Burghard M., Roth S., Duesberg G.S., Hernández E., Rubio A. Scanning force microscopy characterization of individual carbon nanotubes on electrode arrays. // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 1998. N. 16. P. 2796–2801.
42. Lourie O., Wagner H.D. Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. // *Journal of Materials Research*. 1998. N. 13. P. 2418–2422.
43. Pan Z.W., Xie S.S., Lu L., Chang B.H., Sun L.F., Zhou W.Y., Wang G., Zhang D.L. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes. // *Applied Physics Letters*. 1999. N. 74. P. 3152–3154.
44. Robertson D.H., Brenner D.W., Mintmire J.W. Energetics of nanoscale graphitic tubules. // *Physical Review B*. 1992. N. 45. P. 12592–12595.
45. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B*. 1988. No. 37. P. 6991–7000.
46. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulation the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. Ser. B*. 1990. No. 42. P. 9458–9471.
47. Sinnott S.B., Shenderova O.A., White C.T., Brenner D.W. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations // *Carbon*. 1998. V. 36. N. 1-2. P. 1-9.
48. Cornwell C.F., Wille L.T. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression. // *Solid State Communications*. 1997. N. 101. P. 555–558.
49. Halicioglu T. Stress calculations for carbon nanotubes. // *Thin Solid Films*. 1998. N. 312. P. 11–14.

50. Overney G., Zhong W., Tomanek D. Structural rigidity and low-frequency vibrational modes of long carbon tubules. // *Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*. 1993. N. 27. P. 93–96.
51. Lu J.P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. // *Physical Review Letters*. 1997. N. 79. P. 1297–1300.
52. Prylutskyy Y.I., Durov S.S., Ogloblya O.V., Buzaneva E.V., Schar. P. Molecular dynamics simulation of mechanical, vibrational and electronic properties of carbon nanotubes. // *Computational Materials Science*. 2000. N. 17. P. 352–355.
53. Popov V.N., Van Doren V.E., Balkanski M. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes. // *Physical Review B*. 2000. N. 61. P. 3078–3084.
54. Born M., Huang K. *Dynamical theory of the crystal lattices*. Oxford University Press, Oxford. 1954.
55. Popov V.N., Van Doren V.E., Balkanski M. Lattice dynamics of single-walled carbon nanotubes. // *Physical Review B*. 1999. N. 59. P. 8355–8358.
56. Molina J.M., Savinsky S.S., Khokhriakov N.V. A tight-binding model for calculations of structures and properties of graphitic nanotubes. // *Journal of Chemical Physics* 1996. N. 104. P. 4652–4656.
57. Hernández E., Goze C., Bernier P., Rubio A. Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes. // *Physical Review Letters*. 1998. N. 80. P. 4502–4505.
58. Hernández E., Goze C., Bernier P., Rubio A. Elastic properties of single-wall nanotubes. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 1999. N. 68. P. 287–292.
59. Goze C., Vaccarini L., Henrard L., Bernier P., Hernández E., Rubio A. Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes. // *Synthetic Metals*. 1999. N. 103. P. 2500–2501.
60. Vaccarini L., Goze C., Henrard L., Hernández E., Bernier P., Rubio A. Mechanical and electronic properties of carbon and boron-nitride nanotubes. // *Carbon*. 2000. N. 38. P. 1681–1690.
61. Van Lier G., Van Alsenoy C., Van Doren V., Geerlings P. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. // *Chemical Physics Letters*. 2000. N. 326. P. 181–185.
62. Zhou G., Duan W., Gu B. First-principles study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube. // *Chemical Physics Letters*. 2001. N. 333. P. 344–349.
63. Ru C.Q. Effective bending stiffness of carbon nanotubes. // *Physical Review B*. 2000. N. 62. P. 9973–9976.

64. Ru C.Q. Elastic buckling of single-walled carbon nanotube ropes under high pressure. *Physical Review B*. 2000. N. 62. P. 10405–10408.
65. Ru C.Q. Axially compressed buckling of a doublewalled carbon nanotube embedded in an elastic medium. // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2001. N. 49. P. 1265–1279.
66. Liu J.Z., Zheng Q., Jiang Q. Effect of a rippling mode on resonances of carbon nanotubes. // *Physical Review Letters*. 2001. N. 86. P. 4843–4846.
67. Odegard G.M., Gates T.S., Nicholson L.M., Wise K.E. Equivalent-Continuum Modeling With Application to Carbon Nanotubes // NASA Langley Research Center: Technical Memorandum NASA/TM-2002-211454. 2002.
68. Harik V.M. Ranges of Applicability for the Continuum-beam Model in the Constitutive Analysis of Carbon Nanotubes: Nanotubes or Nano-beams? // NASA Langley Research Center. NASA/CR-2001-211013. ICASE Report No. 2001-16. 2001.
69. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Теплухин А.В., Карнет Ю.Н. Компьютерные технологии в механике композитов. Часть I. Атомно-молекулярное моделирование структуры и микромеханических свойств. Современные проблемы механики гетерогенных сред, Изд. ИПРИМ РАН, М., 2005, т.1. с.3-36.
70. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н., Валиев Х.Х., Луцкина С.А. Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства. *Физическая мезомеханика*, 2005, т.8, №5, с.61-75.
71. Головнев И.Ф., Головнева Е.И., Фомин В.М. Молекулярно-динамическое исследование столкновения нанокластеров друг с другом и с подложкой // *Физическая мезомеханика* – 2007 –Т10. -№2. – с.5-13.
72. Головнев И.Ф., Головнева Е.И., Фомин В.М. Расчет термодинамических свойств наноструктур методом молекулярной динамики // *Физическая мезомеханика* – 2007 – Т10. -№5. – с.71-76.
73. Аннин Б.Д., Коробейников С.Н., Бабичев А.В. Компьютерное моделирование выпучивания нанотрубки при кручении // *Сиб. журн. индустр. матем.* 2008. Т.11 N.1. С.3–22.
74. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
75. Verlet L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamic properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* 1967. V.159. P.98-103.
76. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* 1965. V. 140, No.4A. P. 1133-1138.

77. Phillips J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 685-695.
78. Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density functional theory // Phys. Rev. Lett. 1985. V.55, No. 22. P. 2471-2474.
79. Askcroft N. W., Mermin N.D. Solid state physics. Philadelphia, 1976. P. 113.
80. Leung A.Y.T., Guo X., He X.Q., Kitipornchai S. A continuum model for zigzag single-walled carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2005. V.86. 083110
81. Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Аномалии механических характеристик наноразмерных объектов // Докл. РАН. 2001. Т.381. N.3. С.825-827.
82. Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. О механических характеристиках наноразмерных объектов// ФТТ. 2002. Т.44. N.12. С.2158-2163.
83. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. М.:ФИЗМАТЛИТ. 2007. 304с.
84. Zhou L. G.,Huang H. Are surfaces elastically softer or stiffer? // Appl. Phys. Lett. 2004. V.84. P.1940-1942
85. Ajayan P.M. // Chem. Rev. 1999. N. 99. P. 1787.
86. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
87. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968. 520 с.
88. Бете Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 334 с.
89. Mie G. Zur Kinetischen Theorie der einatomigen körper // Annalen der Physik. 1903. Bd. 11. N. 8. S. 657-697.
90. Слэтэр Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969. 648 с.
91. Jones J.E. On the determination of molecular fields. – 1. From the variation of the viscosity of gas with temperature. // Proc. Roy. Soc. 1924. V. A 106. N. 738. P. 441-462.
92. Jones J.E. On the determination of molecular fields. – 2. From the equation of state of a gas. // Proc. Roy. Soc. P. 463-477.
93. Lennard - Jones J.E. Cohesion. // Proc. Phys. Soc. 1931. V. 43. Part 5. N. 240. P. 461-482.
94. Китель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 782 с.
95. Born M., Mayer J.E. Zur Gittertheorie der Ionen-kristalle. // Zs. f. Physik. 1932. Bd. 75. N. 1-2. S. 1-18.
96. Мелькер А.И. Моделирование на ЭВМ разрушения твердых тел: Дис. ... д-ра ф.-м. н.: 01.04.07. Л., 1987. 310 с.

97. Morse Ph.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. 2. Vibrational levels. // Phys. Rev. 1929. V. 34. N. 1. P. 57-64.
98. Morse Ph.M., Stuecckelberg C.G. Diatomic molecules according to the wave mechanics. 1. Electronic levels of the hydrogen molecular ion. // Phys. Rev. V.33. N.6. P. 932-939.
99. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т.2. М.: Мир. 1979. 422 с.
100. Сб.: Квантовые кристаллы (переводы) / Под ред. Вонсовского С.В. М.: Мир. 1975. 280 с.
101. Johnson R.A. Empirical potentials and their use in the calculation of energies of point defects in metals // J. Phys. F: Metal Physics. 1973. V.3. N. 2. P. 295-321.
102. Билер. Роль машинных экспериментов в исследовании материалов (переводы) / Под ред. Позднеева Д.Б. М.: Мир. 1974. С. 31-250.
103. Interatomic potentials and simulation of lattice defects. / Eds. Gehlen P.C., Beeler J.R. jr, Jaffe R.I. New York-London: Plenum Press. 1972. 682 p.
104. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse potential function to cubic metals. // Phys. Rev. 1959. V. 114. N 3. P. 687-690.
105. Cotterhill R.M., Doyama M. Energy and atomic configuration of complete and dissociated dislocations. 1. Edge dislocation in an F.C.C. metal. // Phys. Rev. 1966. V. 145. N. 2. P. 465-478.
106. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1978. 400 с.
107. Beeler J.R. jr. Radiation effects computer experiments. Amsterdam-New York-Oxford: North-Holland Publ. Co. 1983. 881 p. (Defects in crystalline solids, v. 13).
108. Tersoff J. New empirical model for the structural properties of silicon // Phys. Rev. Lett. 1986. No. 56. P. 632.
109. Tersoff J. // Phys. Rev. B. 1998. N. 37. P. 6991.
110. Robertson D.H., Brenner D.W., Mintmire J.W. Energetics of nanoscale graphitic tubules // Phys. Rev. B. 1992. No. 45. P.12592.
111. Che J., Cagin T., Goddard W.A. Generalized extended empirical bond-order dependent force fields including nonbond interactions // Theor. Chem. Acc. 1999. V. 102. P.346-354.
112. Che J., Cagin T., Goddard W.A. Studies of fullerenes and carbon nanotubes by an extended bond order potential // Nanotechnology. 1999. No. 10. P. 263-268.

113. Kollman P., Dixon R., Cornell W., Fox T., Chipot C., Pohorille A. The Development/Application of a 'Minimalist' Organic/Biochemical Molecular Mechanic Force Field using a Combination of ab Initio Calculations and Experimental Data, in Computer Simulation of Biomolecular Systems // W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner, A. J. Wilkinson. eds. V. 3. 1997. P. 83-96.
114. MacKerrell A.D. Jr., et al. All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins // J. Phys. Chem. B. 1998. No. 102. P. 3586-3616.
115. Foloppe N., MacKerrell A.D. Jr. All-Atom Empirical Force Field for Nucleic Acids: I. Parameter Optimization Based on Small Molecule and Condensed Phase Macromolecular Target Data // J. Comput. Chem. 2000. No. 21. P. 86-104.
116. Allinger N.L. Conformational Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms // J. Am. Chem. Soc. 1977. N. 99. P. 8127-8134.
117. Sprague J.T., Tai J.C., Yuh Y., Allinger N.L. The MMP2 Computational Method // J. Comput. Chem. 1987. No. 8. P. 581-603.
118. Allinger N.L., Kok R.A., Imam M.R. Hydrogen Bonding in MM2 // J. Comput. Chem. 1988. No. 9. P. 591-595.
119. Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.-H. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1 // J. Am. Chem. Soc. 1989. No. 111. P. 8551-8566.
120. Allinger N. L., Li F., Yan L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Alkenes // J. Comput. Chem. 1990. No. 11. P. 848-867.
121. Lii J.-H., Allinger N.L. Directional Hydrogen Bonding in the MM3 Force Field. II // J. Comput. Chem. 1998. No. 19. P. 1001-1016.
122. Lii J.-H., Allinger N.L. The MM3 Force Field for Amides, Polypeptides and Proteins // J. Comput. Chem. 1991. N. 12. P. 186-199.
123. Maxwell D.S., Tirado-Rives J., Jorgensen W.L. A Comprehensive Study of the Rotational Energy Profiles of Organic Systems by Ab Initio MO Theory, Forming a Basis for Peptide Torsional Parameters // J. Comput. Chem. 1995. N. 16. P. 984-1010.
124. Jorgensen W.L., Severance D.L. Aromatic-Aromatic Interactions: Free Energy Profiles for the Benzene Dimer in Water, Chloroform, and Liquid Benzene // J. Am. Chem. Soc. 1990. N. 112. P. 4768-4774.
125. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids // J. Am. Chem. Soc. 1996. N. 117. P. 11225-11236.

126. Yakobson B.I. Mechanical relaxation and "intramolecular plasticity" in carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 1998. No. 72. P. 918.
127. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species // Chem. Phys. Lett. 1986. No. 128. P. 501.
128. Nardelli M.B., Fattbert J.-L., Orlikowski D., Roland C., Zhao Q., Bernholc J. Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes. // Carbon. 2000. No. 38. P. 1703–1711.
129. Yakobson B.I., Gamsonidze G., Samsonidze G.G. Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes // Carbon. 2000. No. 38. P. 1675-1680.
130. Gamsonidze Ge.G., Gamsonidze G.G., Yakobson B.I. Energetics of Stone-Wales defects in deformations of monoatomic hexagonal layers // Comp. Mat. Sci. 2002. No. 23. P. 62-72.
131. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки // Изв. РАН. МТТ. 2005. N.4. С.57-74.
132. Ченцов А.В. Нелинейные взаимодействия в дискретно-континуальной модели углеродных наноматериалов // XXXI Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. г. Москва, 5-9 апреля 2005 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского. 2005. С.53-54.
133. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель деформирования нанотрубок // Препринт ИПМ РАН. 2003. N.739. 67с.
134. Varghese O.K., Gong D., Paulose M., Grimes C.A. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays // J. Mater. Res. 2003. V.18. N.1. P.156-165.
135. Pinault M., Pichot V., Khodja H., Launois P., Reynaud C., Mayne-L'Hermite M. Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers // Nano Letters. 2005. V.5. N.12. p.2394-2398.
136. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. 1990. V.42. P.9458.
137. Chandra N., Namila S., Shet C. Local elastic properties of carbon nanotubes in the presence of Stone-Wales defects // Phys. Rev. B. 2004. V.69. P.094101-094101-12.
138. Odegard G.M., Gates T.S., Wise K.E. Constitutive Modeling of Nanotube-Reinforced Polymer Composites // American Institute of Aeronautics and Astronautics. AIAA-2002-1427. 2002.

139. Sears A., Batra R.C. Buckling of multiwalled carbon nanotubes under axial compression // Phys. Rev. B. 2006. V.73. P.085410.
140. Вольмир А.С. Устойчивость деформируемых систем. М.: Наука, 1967. 984 с.
141. Belytschko T., Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R.S. Atomistic simulations of nanotube fracture // Phys. Rev. B. 2002. V.65. P.235430/
142. Bozovic D., Bockrath M., Hafner J.H., Lieber C.M., Park H., Tinkham M. Plastic deformations in mechanically strained single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2003. V.67. p.033407.
143. Troya D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V.382. P.133–141.
144. Lu Q., Bhattacharya B. Fracture resistance of single-walled carbon nanotubes through atomistic simulation. ICOSSAR 2005, G. Augusti, G.I. Schuëller, M. Ciampoli (eds). Publ. Millpress, Rotterdam, ISBN 90-5966-040-4. p.3635-3640.
145. Гольдштейн Р.В., Осипенко Н.М. Балочное приближение в задачах отслоения тонких покрытий // Изв. РАН. МТТ. 2003. № 5. С. 154-163.
146. Слепян Л.И. Механика трещин. Л.: Судостроение. 1990. 296с.
147. Устинов К.Б. О континуальном моделировании деформирования слоистых сред; численная реализация // Препринт ИПМех РАН. 2004. N.761. 17с.
148. Устинов К.Б., Ченцов А.В. О применении метода конечных элементов к решению задач о деформировании слоистых сред в континуальной постановке // Препринт ИПМех РАН. 2006. N. 823. 27с.
149. Лифшиц Л.М., Розенцвейг Д.Н. К теории упругих свойств поликристаллов // ЖЭТФ. 1946. Т.16. N.11.
150. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. М., Мир, 1975. 543с.