### ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА 1D- И 2D-РАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР КАК НАНОМАТЕРИАЛА ДЛЯ КОСМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

# О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, Р.Ю. Жничков, М.М. Слепченков, И.А. Хватов

Саратовский государственный университет

glukhovaoe@info.sgu.ru

Поступила 11.02.11

Представлен обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований прочностных свойств 1D- и 2D-размерных углеродных наноструктур. Рассмотрены структуры графена и углеродных нанотрубок при деформациях. Изучены процессы растяжения/сжатия углеродных наноструктур с помощью различных экспериментальных методов и методов математического моделирования. Рассмотрены графеновые структуры с дефектами типа вакансий, а также графен, модифицированный водородом. Проанализированы механические характеристики углеродных наноструктур.

УДК 539.32

#### Введение

Низкоразмерные углеродные структуры, к которым относятся нанотрубки (1*D*размерные объекты) и однослойный графен (2*D*-размерный объект), являются на сегодняшний день одними из основных наполнителей современных композиционных материалов.

Эти структуры объединены единой морфологией: они образованы гексагональной углеродной сеткой, свернутой в цилиндр – нанотрубку, или расправленной в лист – графен. Однородность атомной сетки, обусловленная отсутствием негексагональных элементов, делает нанотрубки и графен легкими, эластичными и устойчивыми к внешним механическим воздействиям. Все это предопределило применение нанотрубок и графена в качестве основы композиционных материалов аэро- и космических технологий. На базе нанотрубок уже изготавливаются сверхлегкие и сверхпрочные ткани, а также элементы аэроконструкций. Применение композитов на основе нанотрубок позволило почти вдвое снизить вес элементной конструктивной базы космической техники.

Ткань на основе графена характеризуется высокой прочностью и прозрачностью. Она допускает значительные деформации без заметного изменения электронной проводимости. Известно, что графеновая лента обладает соотношением прочность/вес выше, чем у стали высокой закалки. При этом ткань допускает модификацию органическими светодиодами и становится гибким сверхтвердым OLED-экраном (organic light emitting diode).

Приведенные примеры демонстрируют уже открытые возможности, а также пути дальнейшего развития 1D- и 2D-размерных углеродных структур в качестве наноматериала для космических технологий. Раскрытию новых применений подобного наноматериала будет способствовать углубленное изучение механических свойств, к которым в аэро- и космической технике предъявляются повышенные требования. Современным методам исследования механических свойств и известных на сегодняшний день прочностных характеристик посвящен настоящий обзор.

Обзор построен следующим образом. В первом разделе представлены современные методы экспериментальных исследований деформаций и прочности 1D- и 2D-размерных углеродных структур. Следующие три раздела посвящены теоретическому изучению нанотрубок и графена методами вычислительного эксперимента: во втором разделе приводятся результаты моделирования деформации трубок и графена с помощью классической молекулярной механики; в третьем разделе – теоретические основы мультимасштабного моделирования, моделирование процессов сжатия/растяжения, разрыва наноструктур; в четвертом – результаты квантово-механических исследований с помощью параллельных алгоритмов механических свойств дефектных и модифицированных структур. В заключении приведены сводные данные о прочностных свойствах 1D- и 2D-размерных углеродных структур.

#### 1.Экспериментальные исследования

# 1.1. Методы исследования: атомно-силовая микроскопия и рамановская спектроскопия.

Согласно некоторым предварительным оценкам графен имеет внутренний предел прочности выше, чем любые другие известные материалы. Последние экспериментальные исследования обнаружили сверхвысокий предел прочности графена на растяжение – 130 ГПа, и модуль Юнга –1 ТПа.

Одними из самых эффективных методов экспериментального изучения механических свойств низкоразмерных углеродных наноструктур являются атомно-силовая микроскопия и рамановская спектроскопия.

В качестве эффективного способа оценки давления на наноматериал при напряжениях или деформации вдоль выбранной оси применяют анализ сдвига фононных частот, который реализуется с помощью рамановской спектроскопии. Последняя признана эффективным методом при исследовании фононов целого ряда графитовых материалов, включая графен при одноосной деформации или гидростатическом давлении. Например, в работе [1] показано, что смещение 2D-пика  $\omega_{2D}$ , зависящее от прикладываемой одноосной деформации  $\varepsilon$ , по величине составляет приблизительно  $65 \times 10^2$   $cm^{-1}$ . Намного более заметные смещения связаны с влиянием подложки и с наличием остаточной деформации в монослое. Зависимость расположения *G*-пика рамановского спектра от деформации является также предметом активного изучения, в частности исследуется расщепление G пика из-за снижения симметрии моды  $E_{2g}$ , вызванного наложением одноосной деформации.

В работе [1] с помощью устройства полимерной консольной балки (кантилевера) циклической одноосной деформации (растяжению/сжатию) были подвергнуты графеновые чешуйки микронных размеров, располагающиеся на подложке (рис. 1). Чешуйками, или наночастицами, принято называть объекты с продольными размерами, отличающимися не более, чем в три раза. Таким способом было впервые определено влияние деформации сжатия на двукратно вырожденную рамановскую зону G. Было обнаружено, что при деформации сжатия около -0.1% зона G расщепляется таким же образом, как и при растяжении. Критическая деформация изгиба графена при этом зависит от размера графеновой чешуйки и ее расположения относительно оси деформации. При этом была выявлена роль подложки, которая увеличивает критическую деформацию продольного изгиба графеновой чешуйки на несколько порядков величины по сравнению с подвешенными, свободными чешуйками. Рамановские спектры G -зоны чешуек (длина волны возбуждающего излучения 785нм) до и во время деформаций представлены на рис. 2. Анализ топографии графена при завершении циклической деформации выявил наличие ряби атомной сетки, морфология которой зависит и от направления оси деформации, и от соотношения геометрических размеров образца. Из рисунка 2 видно, что двукратно вырожденная оптическая мода (пик G) расщепляется на два компонента. Они обозначены  $G^+$  и  $G^-$ , соответственно. Подобная картина рамановского спектра наблюдается и при растяжении/сжатии углеродных нанотрубок. Расщепление вызвано поляризацией моды вдоль оси деформации и перпендикулярно ей, соответственно. Величина сдвига обеих мод влияет на коэффициент Пуассона ( $\nu = 0.33$ ) подложки в случае идеального сцепления между чешуйкой и полимерной подложкой. Соотношения величин  $G^+/G^-$  составляют 1.5:1 и 1:1 для различных образцов графена. Эти соотношения остаются относительно неизменными во время действия нагрузки и являются одинаковыми для всех исследуемых точек на поверхности образцов. Отличия между двумя чешуйками обусловлены их различной кристаллографической ориентацией относительно оси деформации.

Остаточная деформация в процентном отношении для графена на полимерной подложке представляется важной для характеристики его механических свойств. Критическая деформация при изгибе составила 1.25 % для узкого образца и 0.53 % для образца с удвоенно шириной. По результатам атомно-силовой микроскопии жесткость при растяжении составила 340  $\Gamma\Pi a \cdot hm$ , жесткость при изгибе – 3.18  $\Gamma\Pi a \cdot hm$ .

В работе [2] исследования механических свойств проводились с графеновыми листами с помощью сканирующей пленки полиметилметакрилата (ПММА) и кантилевера атомно-силового микроскопа. Преимущество данного подхода над другими методами прогиба заключается в том, что образец (графеновая чешуйка или графитовый кристалл) может быть локализован в любой точке вдоль направления изгиба, а не только в центре. Таким образом, одновременные исследования во множестве точек могут быть выполнены на одном и том же кантилевере. Конструкция экспериментальной установки представлена на рис. 3. На рисунке показано экспериментальное устройство с двумя кантилеверами для "свободных" и "закрепленных" образцов, соответственно. Верхняя сторона кантилевера может быть подвергнута градиенту деформации путем его изгиба с помощью регулирующего винта, расположенного на расстоянии  $L = 70 \, Mm$  от фиксированного края (край пролета кантилевера). Максимальное отклонение от нейтральной оси кантилевера (упругая деформация) дается следующим уравнением:

$$\varepsilon(x) = \frac{2t\delta}{2L}(1 - \frac{x}{L}) \tag{1}$$



Рис. 1. Изображение графеновой чешуйки на подложке [1].



Рис. 3. Зонды кантилевера для (а) свободного и (b) закрепленного графена [2].



Рис. 2. Рамановский спектр графеновой рчешуйки [1].

где L – пролет кантилевера,  $\delta$  – отклонение балки при каждом увеличении прогиба и t – толщина балки. Интервал, на котором проводятся рамановские измерения, обозначен "x". В этом эксперименте кантилевер, исследующий "свободные" образцы графена, составлен только из полиметилметакрилата с t = 8 нм и b = 10 нм. Графеновая чешуйка локализована на расстоянии x = 11.32 мм от фиксированного края. Кантилевер, исследующий "закрепленный" графен, сделан из слоя полиметилметакрилата и слоя SU8 (200 нм) фоторезиста со схожим модулем Юнга с толщиной t = 2.9 нм и шириной b = 12 нм. Чешуйка графена локализована на расстоянии x = 10.44 нм от закрепленного края. Материал SU8 также служит для увеличения оптического контраста. После размещения образцов другой тонкий слой полиметилметакрилата (100 нм) был наложен сверху. Подобный метод исследований был ранее апробирован для измерения деформаций в пределах от -1.5% до +1.5%.

Анализ полученных рамановских спектров графеновых образцов в свободной и закрепленной конфигурациях позволил установить, что чешуйка неразличима в свободной конфигурации, но может быть идентифицирована в закрепленной конфигурации по причине наличия SU8 промежуточного слоя. Острый и симметричный 2D-пик на частоте 2680  $cm^{-1}$ является характерным признаком рамановского спектра графена. Также нужно отметить, что для закрепленного графена четкий 2D-пик может быть зафиксирован через пленку полиметилметакрилата толщиной 100 нм. Это демонстрирует возможность исследования графеновых материалов, прикрепленных к прозрачным полимерным подложкам. Связь между рамановским сдвигом и деформацией (или напря-



Рис. 4. Зависимость расположения 2D-пика закрепленной графеновой чешуйки при растяжении (а) и сжатии (b) [2].



Рис. 5. Зависимость рамановского сдвига от величины давления для однослойного, двухслойного и многослойного графена и отдельного графита [3].

жением) также означает, что в нанокомпозитах графен/полимер приклеенный графен может также действовать как механический датчик (сенсор) материалов. График на рис. 4 показывает расположение 2D-пика как функцию деформации сжатия и растяжения однослойного графена. При растяжении положение 2D-пика изменяется с изменением деформации.

Также с помощью рамановской спектроскопии в работе [3] были исследованы однослойные, двухслойные и многослойные графеновые образцы, закрепленные на кремниевой, алмазной подложке при высоком давлении порядка 3.5 ГПа. Воздействие высоким давлением открывает большие перспективы для исследования свойств графена. Рамановские измерения при высоком давлении были выполнены на плотной симметричной алмазной подложке и записаны с использованием микрорамановского спектрометра при комнатной температуре. Графеновые образцы были изготовлены с использованием техники механического отслаивания на кремниевых подложках толщиной 100 нм с 300 нм слоем SiO<sub>2</sub>.

График на рис. 5 показывает изменение рамановского G-пика однослойного, двухслойного и многослойного графена на кремниевой подложке и монослоя графита на кремниевой подложке. Четко прослеживается тенденция, что сдвиг G-пика в область более высоких волновых чисел при наложении давления больше для тонких чешуек графена. Для проверки одновременно прикладывалась нагрузка к двум чешуйкам графена различной толщины на алмазной подложке. Рамановский G-пик образца, который был заметно тоньше, смещался к более высоким волновым числам при приложении давления (рис. 6).

На рис. 6 для сравнения приводятся значения рамановского G-пика тонкого слоя графита, осажденного на кремниевой подложке, с использованием техники механического отслаивания такой же, как и для образцов графена, а также свободного графита. Как обнаружено, исследуемые рамановские сдвиги, вызванные давлением, для осажденного и свободного графита идентичны.

#### 1.2. Деформации растяжения, сжатия, прогиба

Если графен подвесить, закрепив по краям, то можно получить мембраны атомарной толщины. Эти мембраны могут иметь ряд интересных применений. Например, их



Рис. 6. Изменение рамановского G пика многослойного графена различной толщины [3].



3 µm

можно использовать в качестве датчиков давления или газовых сенсоров, а также для построения механических резонаторов. В работе [4] представлен способ определения жесткости при изгибе и растяжении ультратонких мембран путем выбора профиля пространственной упругой деформации. Этот метод применялся к осажденному на подложке многослойному графену. Образцы графена были помещены на допированных кремнием подложках с 285 нм слоем оксида кремния сверху. В подложках были вытравлены круглые отверстия, используя резистивные маски. Графен накладывался сверху на подложку с отверстиями как показано на рис. 7.

Описанным способом были изучены упругие свойства более чем 50 графеновых чешуек с толщиной в диапазоне от 2.4 до 33 нм (от 8 до 100 слоев). Получены графики зависимости силы от расстояния, измеренные с помощью атомно-силовой микроскопии. Сила, с которой зонд воздействовал на мембрану, определяется формулой

$$F = k_{tip} z_{tip} , \qquad (2)$$

где  $Z_{iip}$  – геометрический параметр зонда,  $k_{iip}$  – динамическая жесткость острия зонда. Для получения величины локальной податливости (величина, обратная жесткости  $k_f^{-1}$ ) использовалась крутизна зависимости сила-смещение

$$s = -dz_{tip} / dz_{piezo}, \qquad (3)$$

где  $Z_{piezo}$  – глубина, на которую острие прогибает образец. В итоге выражение для локальной податливости записывается в виде:

$$k_f^{-1} = \frac{du}{dF_{tip}} = k_{tip}^{-1} (s^{-1} - 1) .$$
(4)

Поскольку значения податливости (величина, обратная жесткости) в одной точке не достаточно для выявления всех механических свойств мембраны, было построено семейство кривых сила-смещение. Для построения карты локальных упругих податливостей проводилось сканирование образца в прямоугольной координатной сетке. Это, так называемый, объемно-силовой метод. На рис. 8.приведена схема установки измерения податливостей и зависимость размеров острия атомно-силового микроскопа от глубины проникновения в исследуемый образец.



Рис. 8. Эксперимент определения локальных податливостей: a) схема проведения эксперимента; b) зависимость размера острия ACM от глубины проникновения [4].

Внутренняя прочность графена мотивирует использование укреплений из углеродного волокна в современных композитах. Подобные материалы могут дать возможность реализовать такие экзотические структуры, как "космический лифт", если макроскопические волокна близки к своей теоретической прочности. Однако внутренняя прочность этого материала все ещё полностью не оценена из-за неизбежного наличия дефектов в макроскопических образцах.

В последние несколько лет исследования углеродных нанотрубок подтвердили их высокую жесткость и прочность. Однако определение этих величин затруднено ввиду неопределенности геометрии образца, концентрации напряжений в фиксированных точках, структурных дефектов и неизвестного распределения нагрузки среди слоев в многостенных нанотрубках. В работе [5] авторами используются методы наноиндентирования для измерения механических свойств однослойных графеновых мембран, подвешенных над открытыми отверстиями. Эта техника была недавно использована для изучения многослойного графена. Для этого исследования массив кольцевых ям 5х5 мм (диаметры 1.5 мм и 1 мм, глубина 500 нм) был построен на кремниевой подложке с 300 нм эпитаксиальным слоем с помощью литографии наноотпечатка и реактивного ионного травления. Далее, графитовые чешуйки были механически осаждены на подложку. Оптическая микроскопия использовалась для нахождения чешуек однослойного графена, чьи толщины были установлены с помощью рамановской спектроскопии.

На рис. 9 представлен образец однослойного графена, осажденного на подложку с круговыми ямами (рис. 9а) с целью формирования групп отдельно стоящих мембран. На рис. 96 представлена схема наноиндентирования подвешенной графеновой мембраны.

С помощью индентирования были исследованы механические свойства пленок в области центра каждого фрагмента пленки над круглым отверстием. По причине высокой прочности пленок для этого исследования использовались кантилеверы с алмазным острием. Были выбраны два различных кантилевера с радиусами острия 27.5 и 16.5 нм, как было измерено до и после индентирования с помощью трансмиссионной электронной микрографии (ТЭМ). Соответствующие упругие константы кантилевера были проверены путем сравнения с эталонными кантилеверами. Перед индентированием графеновые мембраны были сканированы с помощью бесконтактного АСМ метода, и острие АСМ было расположено в пределах 50 нм от центра. Механические испытания были выполнены при постоянном соотношении сдвига, сопровождающегося пере-



Рис. 9. Графен, осажденный на подложку с круговыми ямами: а) изображение подвешенной графеновой мембраны; б) схема наноиндентирования образца графена [5].

меной знака нагрузки. Этот цикл был повторен несколько раз для каждой испытываемой пленки. Данные показали отсутствие гистерезиса, что выявило упругое поведение пленки и то, что графеновые пленки не скользят вблизи границы отверстия. Измерения зависимости сила-смещение были выполнены с высокой по точности повторяемостью. Упругие характеристики графена являются нелинейными, поскольку кривая растяжения-сжатия должна изгибаться в точке максимума, что определяет внутреннее разрушающее напряжение. Упругая характеристика подразумевает наличие потенциальной энергии, являющейся функцией деформации, которая может быть разложена в ряд Тейлора. Результирующая изотропная упругая характеристика при одноосном растяжении может быть выражена как

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2,\tag{5}$$

где  $\sigma$  – симметричный дополнительный тензор напряжения Пиолы-Кирхгоффа,  $\varepsilon$  – одноосная лагранжева деформация, E – модуль Юнга и D – модуль упругости третьего порядка. Значение D обычно отрицательное, тогда как наличие членов второго порядка приводит к снижению жесткости при высоких деформациях растяжения и все возрастающей характеристике жесткости при высоких деформациях сжатия. Модуль Юнга определялся компонентами второго порядка тензора жесткости четвертого ранга, в то время как модуль упругости D определялся и компонентами второго порядка тензора жесткости шестого ранга. Численное моделирование графеновых листов и нанотрубок предполагает, что им присущи нелинейные упругие характеристики. Максимум упругой характеристики растяжения – сжатия определяет внутреннее напряжение, функциональная форма которого записывается следующим образом:

$$\sigma_{\rm int} = -E^2 / 4D, \qquad (6)$$

при величине деформации

$$\varepsilon_{\rm int} = -E/2D. \tag{7}$$

Таким образом, необходимо определить только величины E и D из экспериментальных данных. Значение E определяется на основе экспериментальных данных зависимости силы от расстояния, а значение D определяется с помощью разрушающего усилия.

Однослойный графен – это 2*D*-материал. Следовательно, поведение графенового листа под действием растягивающей нагрузки должным образом описывается 2*D*- напряжением (деформирующей силой)  $\sigma^{2D}$  и упругими константами  $E^{2D}$  и  $D^{2D}$  в еди-

ницах силы/длины. Даже при максимальных искривлениях, представленных в этих экспериментах, энергия изгиба графеновой мембраны на 3 порядка величины меньше, чем энергия деформации в плоскости. Следовательно, графен можно моделировать как 2D мембрану (то есть он имеет нулевую жесткость при изгибе). По результатам проведенного конечноэлементного расчета для этой геометрии и нагрузки из уравнения (5) были сформулированы три важных вывода:

1) результирующая кривая сила-смещение, построенная с использованием нелинейной упругой модели, практически неотличима от линейной модели ( $D^{2D}=0$ ). Рассчитанное распределение радиального напряжения и форма деформированной пленки показывают, почему нелинейными эффектами можно пренебречь, в то время как в результате моделирования установлено, что при деформировании графеновой пленки не менее, чем на 1 % необходимо учитывать нелинейный член в уравнении;

2) результаты моделирования показали, что кривая сила-смещение не чувствительна к радиусу воздействующего острия, когда  $R \ll a$ , где R – радиус острия и a – диаметр мембраны;

3) характеристика сила-смещение не зависит от расположения острия (в рамках экспериментальной неопределенности) в том случае, если оно находится в пределах a/10от центра пленки. Следовательно, в рамках моделирования поведения кривой силасмещения исследуемая система в некотором приближении может быть представлена как зажатая круглая мембрана из линейного упругого изотропного материала с приложенной нагрузкой в центральной точке. Изотропные механические свойства материала имеют место в виду того, что атомная решетка графена имеет симметрию шестого порядка.

Зависимость сила-смещение может быть аппроксимирована следующей функцией:

$$F = \sigma_0^{2D}(\pi a)(\frac{\delta}{a}) + E^{2D}(q^3 a)(\frac{\delta}{a})^3, \qquad (8)$$

где F – приложенная сила,  $\delta$  – величина прогиба острия центра,  $\sigma_0^{2D}$  – предварительное натяжение пленки,  $\nu$  – коэффициент Пуассона и q = 1.02 – безразмерная константа. На рис. 10 показана кривая наименьших квадратов, построенная на основе уравнения (8), в котором  $\sigma_0^{2D}$  и  $D^{2D}$  – свободные параметры.

В качестве экспериментальных образцов в данном исследовании были выбраны 7 мембран с диаметром 1 *мм* и 6 мембран с диаметром 1.5 *мм* графеновой чешуйки первого типа и по 5 мембран с диаметрами 1.5 и 1 *мм* чешуйки второго типа. Каждая чещуйка зондировалась с помощью различных кантилеверов. Для каждой мембраны были построены 3 кривых нагрузка/разгрузка в зависимости от значений глубины проникновения индентора (в диапазоне от 20 до 100 *нм*). В общей сложности, 67 значений  $\sigma_0^{2D}$  и  $D^{2D}$  были определены с помощью уравнения (8).

Для определения соотношения между разрушающей силой индентирования и упругой константой третьего порядка  $D^{2D}$  была проведена серия численных моделирований для графеновой пленки диаметра 1 *мм* и радиусом острия индентора 16.5 *нм*. При каждом моделировании разрушающая сила определялась как нагрузка, при которой структура перестает стремиться к равновесному состоянию из-за отрицательного наклона упругой характеристики при деформациях, превышающих значение  $\varepsilon_{int}$ . Значение экспериментально определенной силы 1770 *нH* соответствует значению коэффициента жесткости  $D^{2D} = -690 H / M$  графеновой пленки с диаметром 1 *мм* и радиусом острия индентора 27.5 *нм*. Экспериментально определенные значения коэффициента упругой деформации второго и третьего порядка для однослойного графена составляют  $E^{2D} = 340 \pm 50 H / M$  и  $D^{2D} = -690 \pm 120 H / M$  соответственно, а прочность на раз-



Рис. 10. а) Зависимость величины нагрузки от глубины проникновения индентора; b) распределение радиального напряжения [5].

рыв  $\sigma_{int}^{2D} = 42 \pm 4 H/M$ . Это соответствует модулю Юнга  $E^{3D} = 1 \pm 0.1 T\Pi a$  и коэффициенту упругой деформации третьего порядка  $D = -2 \pm 0.4 T\Pi a$ , принимая эффективную толщину графена равной  $0.335 \, \mu M$ . Соответствующая прочность на разрыв  $\sigma_{int} = 130 \pm 10 \, \Gamma \Pi a$  при величине деформации  $\varepsilon_{int} = 0.25$ .

Было проведено сравнение измеренных величин графена с соответствующими экспериментальными значениями других углеродных наноструктур. Так, 2D модуль Юнга объемного графита составляет  $1.02 \pm 0.03 T\Pi a$ . Для одностенных и многостенных углеродных нанотрубок был получен широкий диапазон значений жесткости (от  $0.27 T\Pi a$  до  $1.47 T\Pi a$ ) с прочностью на разрыв в пределах от 3.6 до  $63 \Gamma\Pi a$  и деформацией разрушения до 12 %.

#### 2. Вычислительный эксперимент: классическая молекулярная динамика.

#### 2.1. Температурная зависимость модулей упругости

Для широкого технического применения графена важно управлять его механическими свойствами согласно необходимым требованиям. Существуют различные способы, благодаря которым можно варьировать значение модуля Юнга графена. Например, можно менять размер образца с помощью изменения температуры. Вопрос практической важности и теоретического интереса – нахождение эффективного метода контроля механических свойств графена. В работе [6] исследуются тепловые колебания графена методом молекулярной динамики, и на основании этих исследований рассчитывается модуль Юнга графена.

В графене существуют оптические и акустические моды колебаний в направлении оси z. Частота оптических фононных мод около 850  $cm^{-1}$ . Акустические фононные моды – это колебания изгиба с параболической дисперсией  $\omega = \beta \kappa^2$ , которые будет возбуждаться даже при очень низких температурах. Таким образом, среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний графена в направлении оси z является характеристикой колебаний изгиба при температуре 500 K.

Расчет модуля Юнга графена производился по формуле

$$Y = 0.3 \frac{S}{h^3} \frac{k_B T}{h^3 < \sigma^2 >},$$
(9)



Рис. 11. Зависимости модуля Юнга. а) зависимость модуля Юнга графена от его длины; b) зависимость модуля Юнга от температуры [6].

где  $<\sigma^2>$  – среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний графена, T – внешняя температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $S = L^2$ , L – длина образца, h – толщина образца. Коэффициент Пуассона графена  $\mu = 0.17$ . Для удобства сравнения теоретических и экспериментальных результатов было принято h = 3.35Å.

Молекулярно-динамическое моделирование было выполнено с использованием межатомного потенциала Бреннера. Уравнения движения Ньютона интегрировались в рамках алгоритма Рунге-Кутта четвертого порядка с временным шагом 0.5 фс. Типичный шаг молекулярно-динамического моделирования в этом исследовании 5х10<sup>5</sup>.

На рис. 11а показана зависимость модуля Юнга графена от его размера. С ростом длины в диапазоне  $10\text{\AA} < L < 40\text{\AA}$  модуль Юнга увеличивается от 0.7 до 1.1 *ТПа*. При дальнейшем увеличении размера модуль Юнга графена остается неизменным. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальным значением модуля упругости 1±0.1 *ТПа*.

На рис. 11b показана зависимость модуля Юнга от температуры, меняющейся в диапазоне от 100 до 600 K. В области низких температур 100–500 K модуль Юнга увеличивается на 15%. В области высоких температур (T > 500K) наблюдается убывание модуля Юнга. Такое поведение свидетельствует о том, что наиболее подходящая температурная область для применяемого метода находится при T < 500K. При T > 500K оптические фононовые моды в направлении z будут также возбуждаться вместе с модой изгиба, приводя к большому значению среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний в молекулярно-динамическом приближении.

Волнообразный характер поверхности графена влияет на его механические свойства. Существуют две физических точки зрения о происхождении волнистости графена. В работе [7] авторы предполагают, что волнообразный характер на всей ширине образца является внутренним эффектом. Авторами подчеркивается, что однородность и изотропность волнообразного графена не совместима с предположением о несжимаемости графенового листа. Другой точкой зрения является предположение ученых Castro Neto и Kim [8] о том, что графен может рассматриваться как атомарная тонкая мембрана, физические свойства которой подобны свойствам пластичной мембраны. С этой позиции волнистость не считается внутренним эффектом и может являться результатом влияния внешней среды, например подложки. Недавние экспериментальные исследования показывают, что волнообразный характер поверхности вызван наличием предварительной продольной деформации графена. Было установлено, что при температуре около 500 K графеновые листы остаются плоские, однако, при охлаждении до комнатной температуры появлялась волнистость.



Рис. 12. Зависимость свободной энергии и энтропии от температуры [9].

В работе [9] авторами показано, что механизм сжатия-восстановления может вызывать статические пульсации (волны) на графеновых листах. Определена температура  $T_{C}$  такая, что при  $T < T_{C}$  свободная энергия волнообразного графена меньше, чем шероховатого графена. Эта температура увеличивается с ростом размера графенового образца. В качестве метода исследования авторами был выбран молекулярнодинамический метод с эмпирическим межатомным потенциалом взаимодействия Бреннера. Для контроля температуры применялся термостат Носа-Гувера, где в молекулярно-динамическом моделировании использовался канонический ансамбль. Было показано, что сжатие и последующее восстановление в одном из двух направлений ( Х – armchair и  $\mathcal{Y}$  – zigzag) графенового листа может вызывать статические волны, следствием чего является необратимость в ответ на силы, действующие на сегменты графенового листа. Обнаружено, что при величине сжатия 0.13% L, где L – размер моделируемого образца, будет проявляться волнообразный характер поверхности. После возникновения волнистости границы структуры были возвращены в свое исходное положение. Таким образом, после завершения процесса сжатие-восстановление волнистость графена сохраняется. На основании этого можно заключить, что процесс сжатия графена необратим.

При величине сжатия больше критического значения (0.13% L) графеновый лист изгибается и, следовательно, волнистость не возникает. Типичная величина отклонения волнообразного графена около 5 Å при T = 50K. Результаты моделирования показали, что длина волны статических пульсаций остается постоянной при изменении размера образца.

Для того чтобы выяснить, какое из двух состояний графена (шероховатая поверхность или волнообразная) является более стабильным при данной температуре, была рассчитана свободная энергия обоих состояний.

На рис. 12 показана разница свободных энергий графенового листа (80000 атомов) с волнообразной и шероховатой поверхностями как функция температуры. Из графика видно, что пульсации стабильнее при низких температурах, а именно ниже  $T_C \approx 90 \ K$ . Таким образом, выше температуры  $T_C$  более стабильно шероховатое состояние. Следу-

ет отметить, что потенциальная энергия C-C взаимодействия в процессе сжатия отличается от потенциальной энергии в процессе восстановления, поскольку относительное расположение атомов в этих двух конфигурациях различается. Можно сказать, что морфология поверхности зависит от потенциальной энергии взаимодействия.

Также авторами исследовалась зависимость критической температуры от размера образца путем моделирования систем с 120000 и 160000 атомами. Для этих систем характеристические температуры составляют  $T_C \cong 115 \ K$  и  $T_C \cong 140 \ K$  соответственно. Кроме того, было обнаружено, что длина волны пульсаций зависит от температуры как  $\lambda \cong 35 \ln(T) - 55$ , но не зависит от размера образца. Также была рассчитана разница энтропии между двумя состояниями. Результаты расчетов показывают, что для температур меньших, чем  $T_C$  волнообразное состояние имеет более высокую энтропию и, следовательно, более стабильно.

#### 2.2. Моделирование прогиба моно- и бислойного графена

Внимание исследователей всё больше привлекают механические свойства двухслойного графена. Существует несколько теоретических методов изучения индентирования графенового листа. В работе [10] авторами представлено исследование механических свойств двухслойного графена различных размеров методом молекулярной динамики. Также авторами проводится сравнение механической характеристики двухслойного и однослойного графена. Модуль Юнга двухслойного графена оценивается с помощью теории упругости для нагруженной пластины в режиме большого прогиба. Помимо этого авторами исследуется температурная зависимость наноиндентирования двухслойного графена.

Классическое молекулярно-механическое моделирование используется для описания процесса наноиндентирования подвешенного листа двухслойного графена. Число атомов углерода варьируется от 35688 до 152308, что эквивалентно поверхностям с радиусами R = 12 нм и R = 25 нм соответственно. В данном эксперименте индентор охватывает 371 атомов в гранецентрированной кубической структуре (постоянная решетки 3.92 Å). Предполагается, что он жестко закреплен во время эксперимента. Индентор имеет форму пирамиды, в основании которой лежит квадрат. Поверхность основания (квадратная) острия имеет площадь 2.02 нм<sup>2</sup>, а площадь вершины острия 10.24 нм<sup>2</sup>. В исходном положении все атомы каждого слоя находятся на плоской поверхности ячеистой решетки с длиной С-С связи 0.142 нм, в то время как верхний слой смещен вдоль направлении armchair на 0.142 *нм* относительно нижнего слоя. Расстояния между слоями 3.5 Å. Начальные скорости в каждом направлении были получены из распределения Максвелла-Больцмана при данной температуре. Моделирование системы происходило при комнатной температуре 300 К и 20 К, используя термостат Носа-Гувера. Для описания C - C взаимодействия применялся потенциал Бреннера химически связанных атомов и потенциал Леннарда-Джонса для описания взаимодействия индентора и графена, а также для взаимодействия между двумя графеновыми слоями.

Было произведено сравнение полученных значений модуля Юнга с соответствующими экспериментальными значениями однослойного графена и графита, а также сравнение зависимостей деформирующей силы от величины прогиба (результаты моделирования) жестко фиксированного двухслойного графена и однослойного графена (смотри рис. 13, 14).

Значения силы на графике были получены следующим образом. После каждых 5000 временных шагов острие опускалось на 0.2 Å для осуществления прогиба  $\xi$ . В течение этого временного интервала система приводилась в равновесие, и в последующие 1000 временных шагов этого интервала вычислялась сила F, и определялось



Рис. 13. Зависимость динамической нагрузки от величины смещения для мембран с различными радиусами [10].



Рис. 14. Зависимость динамической нагрузки от величины смещения для мембран с различными радиусами [10].



Рис. 15. Отношение между силами, действующими на двухслойный и однослойный графеновые листы при различных размерах мембраны [10].

среднее значение F. Как видно из рис.13, 14 кривая для R = 12*нм* более сглажена, чем две другие для R = 15*нм* и R = 18*нм* по причине усреднения первой. Для небольших величин прогиба силы деформации почти линейные.

Для расчета модуля Юнга необходимо знать соответствующее значение толщины t двухслойного графена. Можно оценить t как сумму расстояния между двумя слоями и толщины монослоя графена. В работе [10] толщина двойного слоя принимается равной 4.5 Å. Полученное значение модуля Юнга 0.8  $T\Pi a$  близко к модулю Юнга графита ( $1.02 \pm 0.03 T\Pi a$ ) и однослойного графена ( $1.0 \pm 0.1 T\Pi a$ ) [5].

Для исследования эффекта наличия двух слоев графена вместо одного авторы в своей работе рассчитали отношение  $\frac{F_{bilayer}}{F_{monolayer}}$ . Результаты расчетов представлены на

рис. 15.

При неглубоком индентировании расхождение в полученных результатах больше, поскольку оба слоя колеблются более свободно, в то время как при режиме глубокого индентирования преобладает упругая энергия мембраны. Кроме того, из-за природы Ван-дер-ваальсового потенциала отталкивание двухслойного графена и острия индентора приблизительно в два раза больше, чем для однослойного графена.



Рис. 16. Зависимость действующей силы от величины прогиба при различных температурах для шероховатого (T = 300K) и почти плоского (T = 20K) двухслойного графена для мембраны с  $R = 12 \mu M$  [10].

Из рис. 15 видно, что при небольшом прогибе, где преобладает режим Гука, существует большое различие между упругой константой (параметр *a*) двухслойного и однослойного графена. В линейном режиме  $\frac{F_{bilayer}}{F_{monolayer}} \approx \frac{a_b}{a_m}$ , где  $a_b (= a)$  и  $a_m$  - эффектив-

ные упругие константы двухслойного и однослойного графена. График показывает, что в области небольшого прогиба  $\zeta$  имеем в среднем  $F_{bilayer} < 2F_{monolyaer}$ , в то время как в области большого прогиба  $F_{bilayer} \approx 2F_{monolyaer}$ . Однако последние равенство не совсем верно, поскольку нижний слой двухслойного графена находится дальше от острия индентора относительно верхнего слоя. Поэтому число атомов двухслойного графена, взаимодействующих с острием индентора при фиксированном прогибе не равно в точности двукратному число взаимодействующих атомов однослойного графена.

При низкой температуре (T = 20K) графен имеет меньшую шероховатость поверхности и ведет себя как плоская ячеистая решетка. На рис. 16 представлены результаты сравнения зависимостей деформирующей силы от величины прогиба при низкой и комнатной температурах для почти плоского двухслойного графена с  $R = 12 \mu$ ). Из графика видно, что при низкой температуре и при фиксированной величине прогиба действующие силы меньше, чем при комнатной температуре.

Коэффициенты интерполяционной функции для этого случая  $a_i = 2.45 H / M$  и  $b_i = 2.45 \times 10^{17} H / M^3$ . При низкой температуре модуль Юнга принимает значение 0.69 *ППа*, что на 14 % меньше, чем модуль Юнга двухслойного графена при комнатной температуре. Такой рост модуля Юнга при увеличении температуры необычен, но схож с результатами однослойного графена в работе [11]. Такое поведение однослойного го и двухслойного графена является следствием сильной ангармоничности в графене.

#### 2.3. Растяжение и сжатие. Размерный эффект

На упругие свойства графеновых нанолент оказывают влияние такие их характеристики, как размер и киральность. В работе [12] авторами исследуются зависимости модуля Юнга и коэффициента Пуассона графеновых нанолент от их размера и киральности, а также влияние последней на сопротивление разрушению объемного графена с помощью молекулярно-динамического метода AIREBO и ортогонального метода сильной связи. Потенциал AIREBO хорошо описывает взаимодействие между атомами углерода, также как разрушение связей и образование новых. Для изучения механических свойств графена были проведены испытания одноосного растяжения с использованием методов деформационного и силового контроля. В методе деформационного контроля скорость приложенной деформации составляет 0.001/nc. Прирост величины деформации структуры происходит каждую 1000 временных шагов. В методе силового контроля сила действует на краевые атомы квазистатически, сохраняя систему в состоянии равновесия в течение 400 *nc* перед каждым каждом увеличении нагрузки на  $0.1^3B/Å$  на каждом краевом атоме. Все молекулярно-динамические моделирования проводились при температуре 300K с помощью термостата Носа-Гувера. Пошаговый алгоритм Верле используется с временным шагом интегрирования 0.1 c. При испытании одноосным сжатием относительная продольная (номинальная) деформация и относительное (номинальное) напряжение определяются как

$$\varepsilon_x = \frac{l_x - l_x^\circ}{l_x^\circ}, \ \varepsilon_y = \frac{l_y - l_y^\circ}{l_y^\circ}, \ \sigma_x = \frac{1}{V^\circ} \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_x},$$
(10)

где  $l_x^\circ$  и  $l_y^\circ$  – первоначальные длины наноленты в направлениях x и y,  $l_x$  и  $l_y$  – длины наноленты в деформированном состоянии, U – энергия деформации,  $V^\circ = l_x^\circ l_y^\circ t$  – первоначальный объем структуры и  $t = 3.35 \,\text{A}^6$  – предполагаемая толщина графена. Модуль Юнга Y и коэффициент Пуассона v в направлении оси x определяются посредством уравнений

$$Y = \frac{1}{V^{\circ}} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_x^2} \Big|_{\varepsilon_x = 0} , \ v = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}.$$
(11)

Ортогональным методом сильной связи был рассчитан модуль Юнга графена с параметрами, предложенными в работе [13]. В рамках этого метода для системы из N атомов с ненагруженной атомной конфигурацией полная энергия может быть представлена в виде  $E = E_{bs} + E_{rep}$ , где  $E_{bs}$  – сумма собственных значений энергий всех заполненных электронных состояний, полученных в результате решения эмпирического Гамильтониана сильной связи, а  $E_{rep}$  - сумма энергии отталкивания, вычисленных с помощью масштабной функции и парного потенциала. Модуль Юнга системы может быть получен с помощью упругих констант

$$Y = \frac{C_{xxxx}C_{yyyy} - C_{xyxy}^{2}}{C_{yyyy}},$$
 (12)

где

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 W_T}{\partial E_{ij} \partial E_{kl}} - \frac{\partial^2 W_T}{\partial E_{ij} \partial \xi_m} (\frac{\partial^2 W_T}{\partial \xi_m \partial \xi_n})^{-1} \frac{\partial^2 W_T}{\partial \xi_n \partial E_{kl}}, \quad i, j, k, l, m, n = x, y, z,$$
(13)

 $W_T = \frac{E}{V^{\circ}} -$  плотность энергии,  $V^{\circ}$  – первоначальный объем восстановленной структуры, E – тензор деформации Грина-Лагранжа,  $\xi$  – внутреннее смещение между двумя решетками Браве графеновой структуры.

Авторами [13] исследуется равновесная конфигурация объемного графена при комнатной температуре с помощью молекулярно-динамического моделирования ан-

самбля из 3936 атомов (при нормальных условиях) с периодическими граничными условиями в плоскости двух направлений. После того, как система с первоначальной скоростью беспорядочного движения для всех атомов достигает состояния равновесия, могут наблюдаться внутренние колебания структуры. Обнаружено, что стандартный размер боковых колебаний составляет 0.576 Å. Поскольку амплитуда боковых колебаний  $\overline{h} \propto L^{\zeta}$  с

 $\zeta = 0.6 - 0.8$ , то отношение  $\frac{h}{L^{\zeta}}$ , вычисленное в работе [12] составляет 0.036 при

 $\zeta = 0.6$ , что находится в хорошем соответствии со значением  $\frac{\overline{h}}{L^{\zeta}} = 0.035$ , полученным в

работе [14].

На рис. 17 показана радиальная функция распределения объемного графена при температуре 300*K*, вычисленная с помощью потенциала ARIEBO на основе молекулярно-динамического моделирования. Вид данной функции распределения хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [14].

Для изучения влияния киральности на механические свойства объемного графена были проведены испытания на одноосное растяжение в направлениях armchair и zigzag графеновой решетке из 3936 атомов с периодическими граничными условиями в плоскости двух направлений. Выполненные молекулярно-динамические расчеты указывают на то, что 3936 атомов с периодическими граничными условиями могут точно воспроизводить механические свойства объемного графена. В моделях сильной связи модуль Юнга в направлениях armchair и zigzag вычисляется с использованием ненапряженной конфигурации из 680 атомов решетки графена с периодическими граничными условиями условиями. Модуль Юнга в рамках молекулярно-динамического моделирования составляет  $Y_b = 1.01 \pm 0.03$  *ППа*, а в рамках моделирования сильной связи -  $Y_b = 0.91$  *ППа*. Полученное значение коэффициента Пуассона в молекулярно-динамическом моделировании составляет  $v_b = 0.21 \pm 0.01$ .

Рис. 18 показывает кривые условной деформации-напряжения для испытаний на одноосное растяжение в направлениях zigzag и armchair, полученные по результатам молекулярно-динамического моделирования. Вкладыш на рис. 18 наглядно показывает линейное упругое поведение графена при небольших деформациях (<0.5%). Таким образом, можно заключить, что при небольших деформациях киральность не влияет на механические свойства графена. С увеличением величины деформации влияние киральности становится более заметным. Величина разрушающей деформации в направлениях armchair и zigzag составляет 0.13 и 0.20 соответственно. Сопротивление разрушению, определяемое как условное напряжение в материале в точке излома составляет 90 и 107  $\Gamma\Pi a$  в направлениях armchair и zigzag соответственно. Максимальное напряжение Коши для краев zigzag и armchair 102 и 129  $\Gamma\Pi a$ .

Для выявления механизма деформации графеновой решетки на рис. 19 показано изменение длины связи и угла связи при увеличении растягивающего напряжения в направлениях zigzag и armchair. Как видно из рис. 19, одноосное напряжение вызывает изменения длины связи и угла связи. Связи вдоль направления растяжения (тип связи А – вдоль направления armchair (смотри рис. 20)) или близкие к направлению растяжения (тип связи В, 30° к направлению zigzag (смотри рис. 20)) испытывают большие деформации, в результате чего происходит их нарушение (удлинение связи в точке излома). Величина изменения угла связи при растяжении в направлении zigzag много больше, чем в направлении armchair. Связи на рис. 20, выделенные светлым цветом – траектории хрупкого излома при испытаниях на одноосное растяжение в направлениях zigzag и armchair.



Рис. 17. Радиальные функции распределения, полученные с помощью потенциалов AIREBO и LCBOPII [12].



Рис. 19. Изменение длины связи (а) и угла связи (b) как функций деформации при одноосном растяжении объемного графена вдоль направлений zigzag и armchair [12].



Рис. 18. Соотношение между напряжением и деформацией объемного графена под действием одноосного растяжения в направлениях armchair (пунктирные линии с кругом) и направлении zigzag (сплошная линия с квадратами) при температуре 300 К. Вкладыш показывает линейную упругую характеристику в интервале незначительной деформации в рамках эффекта киральности [12].



Рис. 20. Графеновые наноленты с краями armchair и zigzag [12].

Для изучения размерного эффекта влияния киральности на механические свойства графеновых нанолент были выполнены исследования влияния силы на одноосное растяжение графеновых нанолент приблизительно квадратной формы с диагональной длиной, варьируемой от 1.17 до 15.62 нм в направлениях armchair и zigzag. На рис. 21 представлено изменение нормированного модуля Юнга У/У, и нормированного коэффициента Пуассона  $v/v_b$  в зависимости от размера графеновой наноленты. Из графика видно, что модуль Юнга вдоль направления zigzag и armchair увеличивается по мере роста диагональной длины наноленты и медленно стремиться к модулю Юнга объемного графена. Коэффициент Пуассона, напротив, уменьшается при возрастании диагональной длины. Эти изменения схожи с размерной зависимостью модуля Юнга углеродных нанотрубок, хотя модуль Юнга и коэффициент Пуассона показывают большую размерную зависимость в случае двухмерной структуры графеновой наноленты по сравнению с одномерной структурой углеродной нанотрубки. Так, влияние размера графена на модуль Юнга не учитывается, когда диагональная длина графеновой наноленты больше 10 нм. Для случая углеродной нанотрубки размерный эффект может не учитываться когда ее диаметр больше 0.75 нм. Результаты моделирования сильной



Рис. 21. Зависимости нормированного модуля Юнга (а) и нормированного коэффициента Пуассона (b) от диагональной длины при одноосном растяжении вдоль краев zigzag и armchair [12].

связи не показали существенной зависимости модуля Юнга и коэффициента Пуассона от киральности. Однако, результаты молекулярно-динамического моделирования указывают на значительные эффекты киральности. Для графеновой наноленты одного и того же размера модуль Юнга больше вдоль направления zigzag, чем armchair, в то время как коэффициент Пуассона больше в направлении armchair. Различие между результатами молекулярно-динамического моделирования и моделирования сильной связи обусловлены различными параметрами и потенциалами, используемыми в этих моделях. Так, молекулярно-динамическое моделирование проводится при комнатной температуре с тепловыми флуктуациями в поперечном направлении, в то время как моделирование сильной связи проводится при нулевой температуре с идеальной двухмерной кристаллической решеткой.

Таким образом, исследования двухмерных графеновых нанолент выявили наличие ярко выраженного размерного эффекта по сравнению с одномерными углеродными нанотрубками.

В работе [15] проводится исследование деформации и упругих свойств графеновых нанолент с помощью эмпирического метода, базирующегося на потенциале Бреннера для описания химически связанных атомов. В рамках данного метода были произведены расчеты псевдомодуля Юнга упругого растяжения графеновых нанолент. В качестве параметра упругости графена выбран именно псевдомодуль Юнга, который рассчитывается исходя не их площади, а длины края, на который действует деформирующая сила. Для нанопластины, которой является графен, такая оценка упругости физически более оправдана, чем модуль Юнга.

На рис. 22 показаны зависимости псевдомодуля Юнга графеновых нанолент от длины. Как видно из рисунков, псевдомодуль Юнга увеличивается с ростом длины и уменьшается с ростом ширины. Когда отношение длины к ширине  $\frac{L}{D}$  становится равным трем и более, значения псевдомодуля Юнга прекращают расти.

Также было проведено исследование осевого растяжения графеновых нанолент. Первоначально, длина наноленты увеличивалась на 1-10 %, затем минимизировалась полная энергия системы с зафиксированными на противоположных краях атомами. На рис. 23 представлена зависимость энергии деформации от величины осевого растяжения. Полученные результаты показывают, что кривая зависимости деформации от напряжения может быть аппроксимирована параболой. Таким образом, при соответствующей деформации от 0 до 0.12 наблюдается область упругой деформации.



Рис. 22. Зависимости псевдомодулей Юнга графеновых нанолент двух типов. zigzag и armchair.



Рис. 23. Зависимость энергия деформации от величины осевого растяжения для двух типов нанолент.

Было проведено сравнение упругих свойств углеродной нанотрубки и графеновой наноленты одинаковой длины. Для этого был вычислен псевдомодуль Юнга нанотрубки (5,5) с периметром 2.1 нм и наноленты armchair с шириной 2.3 нм. Результаты сравнения показывают, что псевдомодуль Юнга наноленты armchair больше модуля нанотрубки на 27 %.

#### 3. Вычислительный эксперимент: мультимасштабное моделирование

Существует много работ, в которых исследование механических свойств углеродных наноструктур (прочность, жесткость) проводится методами молекулярной динамики. Однако, необходимо более детальное описание процессов, особенно в области разрыва связей. Другими словами, должны рассматриваться потенциалы электронэлектронного, электрон-ионного, ион-ионного взаимодействия. В этом отношении предпочтительно использовать квантово-химический метод сильной связи. Таким образом, для исследования механических свойств наноструктур полезно использовать мультимасштабную модель, подразумевающую совместное использование метода молекулярной динамики и метода сильной связи.

В рамках мультимасштабного моделирования исследуемая система разбивается на 3 области: внешнюю, внутреннюю и граничную (смотри рис. 24). Область сильной связи включается ближнюю и дальнюю зоны. Дальняя зона занимает относительно не-



Рис. 24. Схема областей, используемых в мультимасштабной модели [16].



Рис. 25. Зависимости энергии деформации от осевого сжатия нанотрубки (8,0) [16].

большую подобласть и используется для бесшовного связывания потенциалов ближней зоны метода сильной связи и области молекулярной динамики. Метод молекулярной динамики применяется и к области чистой молекулярной динамики, и дальней зоны метода сильной связи. Результирующие силы и движения атомов в этих двух областях определяется методом молекулярной динамики. Метод сильной связи применим и для ближней, и для дальней зон сильной связи. Движение атомов в ближней зоне определяется методом сильной связи.

В работе [16] авторами исследуются механические свойства углеродных нанотрубок с помощью мультимасштабной модели. В этой работе проведено сравнение результатов мультимасштабного моделирования с результатами других существующих методик. Критериями сравнения были модуль Юнга и энергия деформация.

На рис. 25 представлены зависимости энергии деформации одностенной углеродной нанотрубки (8,0) под действием аксиального сжатия, полученные методом молекулярной динамики и гибридным методом (метод сильной связи и метод молекулярной динамики). Из графика видно, что разрушение происходит при соответствующих величинах деформации 0.12 и 0.8-0.9 в рамках мультимасштабного моделирования и молекулярной динамики (потенциал Терсоффа-Бреннера) соответственно, в то время как метод молекулярной динамики, основанный на использовании потенциала REBO, выявил разрушение уже при величине 0.1 сжатия.

Также исследовалось осевое растяжение одностенной углеродной нанотрубки (12,12) с отношением длины к диаметру  $\frac{L}{D} = 9.1$  (смотри рис. 26). Сравнение зависи-

мостей напряжения от величины деформации проводилось с результатами, полученными в работе [17] методами молекулярной динамики с модифицированным потенциалом Морзе.

Гибридным методом (сильной связи и молекулярной динамики) была исследована одностенная нанотрубка (7,7) с отношением  $\frac{L}{D} = 7.1$  при осевом растяжении и сжатии.

При мультимасштабном моделировании осевого растяжения вводятся ближняя и дальняя зоны сильной связи после того, как с помощью исходного метода молекулярной динамики определено максимальное расстояние между ближайшими атомами углерода ndist(i, j) = 1.71Å. При этом суммарное число атомов углерода – 812, из которых 644 атома локализованы в области молекулярной динамики, 56 атомов - в дальней и 112 атомов - в ближней зонах сильной связи. Обнаружено, что после прохождения точки предельной нагрузки S, расстояние между ближайшими углеродными атомами ndist(i, j) стремиться к двум значениям, а именно, к минимальному значению 1.3 Å и



Рис. 26. Зависимость напряжения от величины осевого сжатия для одностенной углеродной нанотрубки (12,12) [16].



Рис. 27. Зависимость напряжения деформации от величины осевого растяжения для трубки (7,7) [16].

максимальному 1.75 Å. Разрушение одностенной углеродной нанотрубки происходит при величине деформации  $\varepsilon = 0.235$  в точке, где наблюдается резкий спад энергии деформации.

Из рис. 27 видно, что от нуля до точки *P* находится линейный участок. Точки *P* и *S* найдены с помощью метода наименьших квадратов.

Схематично мультимасштабное моделирование процесса деформации под действием осевого растяжения можно изобразить следующим образом (смотри рис. 28). Разрушение нанотрубки наступает при энергии деформации 0.935 *эВ / атом*.

При мультимасштабном моделировании осевого сжатия нанотрубки (7,7) с отношением  $\frac{L}{D} = 7.4$  была получена следующая зависимость напряжения от величины осе-

вого сжатия (смотри рис. 29).

Продольный изгиб структуры нанотрубки происходит при величине деформации  $\varepsilon = 0.0518$ . Схематично процесс сжатия при различных значениях деформирующего напряжения представлен на рис. 30. Из рисунка видно, что при значении  $\varepsilon = 0.078$  наблюдается более глубокое деформирование.

#### 4. Квантово-химические исследования: параллельные вычисления

### 4.1. Алгоритмы параллельных вычислений для квантово-механических моделей

Исследования наноструктур квантово-механическими методами подразумевает оптимизацию геометрии объекта путем минимизации полной энергии структуры. При этом надо отметить, что никаких дополнительных предположений о характере и поведении функции цели (в данном случае функции полной энергии системы от координат атомов) сделать нельзя, т.к. неизвестен также ее аналитический вид. Таким образом, доступными оказываются прямые методы оптимизации, в частности параллельные версии комплексного метода условной оптимизации Бокса и метода Хука-Дживса. Ниже представлены алгоритмы оптимизации в случае применения квантово-химического метода сильной связи.

Комплексный метод Бокса может быть использован для решения задачи условной оптимизации при нахождении локальных экстремумов [18]. На рис. 31 приведена блоксхема модифицированного метода Бокса, исключающего зацикливание алгоритма в случае локальной невыпуклости области ограничений и, соответственно, позволяющего находить глобальные экстремумы [19].



Рис. 28. Мультимасштабная модель, показывающая процесс деформации одностенной углеродной нанотрубки (7,7): а) перед разрушением; b) после разрушения [16].



Рис. 29. Зависимость напряжения деформации от величины осевого сжатия для трубки (7,7) [16].



Рис. 30. Схема изгиба нанотрубки (7,7) при осевом сжатии для различных напряжений: a)  $\varepsilon = 0.0569$ ; b)  $\varepsilon = 0.0683$ ; c)  $\varepsilon = 0.078$ [16].

Анализ алгоритма модифицированного метода Бокса (рис. 31) показывает, что процедура инициализации комплекса подразумевает обновление центра уже определенных точек и дальнейшее его использование на каждой итерации, следовательно, распараллеливание данного участка алгоритма представляется невозможным. В основном процессорное время расходуется на многократное вычисление целевой функции, следовательно, наиболее ценным является распараллеливание участка алгоритма, осуществляющего «улучшение» точек построенного комплекса.

Пусть параллельная вычислительная система содержит p вычислительных узлов. Основная идея адаптации алгоритма оптимизации комплексным методом Бокса состоит в возможности одновременного улучшения p-1 худших точек (один выделенный узел осуществляет начальную инициализацию структур данных, построение комплекса, выработку заданий по улучшению точек комплекса) [20]. Итерационная процедура адаптированного комплексного метода представлена в виде следующей блок-схемы (рис. 32).

Однако реализация этого метода показала, что для решения квантово-механических задач он малоэффективен вследствие неудовлетворительной производительности вычислений.

Метод Хука-Дживса предназначен для безусловного поиска минимума функции многих переменных. Процедура состоит из последовательности шагов исследующего поиска вокруг базисной точки, за которой в случае успеха следует поиск по образцу. Описание этой процедуры представлено ниже.

А. Выбрать начальную точку базисную точку  $b_1$  и шаг длиной  $h_j$  для каждого из аргументов  $x_j$ , j = 1, 2, ..., n.



Рис. 31. Блок-схема модифицированного алгоритма оптимизации комплексным методом Бокса. Пунктиром выделен участок, исключающий зацикливание алгоритма при наличии локальных экстремумов.



Рис. 32. Итерационная процедура распараллеленного алгоритма оптимизации модифицированным комплексным методом Бокса. Пунктиром выделена параллельная часть алгоритма.

Б. Вычислить f(x) в базисной точке  $b_1$  с целью получения сведений о локальном поведении функции f(x). Эти сведения будут использоваться для нахождения подходящего направления поиска по образцу, с помощью которого можно надеяться достичь большего убывания значения функции. Функции f(x) в базисной точке  $b_1$  находятся следующим образом:

1. Вычисляется значение функции  $f(b_1)$  в базисной точке  $b_1$ .

2. Каждая переменная по очереди изменяется прибавлением длины шага. Таким образом, вычисляем значение функции  $f(b_1 + h_1e_1)$ , где  $e_1$  – единичный вектор в направлении оси  $x_1$ . Если это приводит к уменьшению значения функции, то  $b_1$  заменяется на  $b_1 + h_1e_1$ . В противном случае вычисляется значение функции  $f(b_1 - h_1e_1)$ , и если ее значение уменьшилось, то  $b_1$  заменяем на  $b_1 - h_1e_1$ . Если ни один из проделанных шагов не приводит к уменьшения функции, то точка  $b_1$  остается неизменной, и рассматриваются изменения в направлении оси  $x_2$ , т.е. находится значение функции  $f(b_1 + h_2e_2)$  и т. д. Когда будут рассмотрены все n переменные, будем иметь новую базисную точку  $b_2$ .

3. Если  $b_2 = b_1$ , т.е. уменьшение функции не было достигнуто, то исследование повторяется вокруг той же базисной точки  $b_2$ , но с уменьшенной длиной шага. На практике удовлетворительным является уменьшение шага в десять раз от начальной длины.

4. Если  $b_2 \neq b_1$ , то производится поиск по образцу.

В. При поиске по образцу используется информация, полученная в процессе исследования, и минимизация функции завершается поиском в направлении, заданном образцом. Эта процедура производится следующим образом:

1. Разумно двигаться из базисной точки  $b_2$  в направлении  $b_2 - b_1$ , поскольку поиск в этом направлении уже привел к уменьшению значения функции. Поэтому вычислим функцию в точке образца

В общем случае

$$P_{1} = b_{1} + 2 \cdot (b_{2} - b_{1}).$$
$$P_{i} = b_{i} + 2 \cdot (b_{i+1} - b_{i}).$$



Рис. 33. Блок-схема метода Хука-Дживса.

2. Затем исследование следует продолжить вокруг точки  $P_1(P_i)$ .

3. Если наименьшее значение на шаге В.2 меньше значения в базисной точке  $b_2$  (в общем случае  $b_{i+1}$ ), то получают новую базисную точку  $b_3(b_{i+2})$ , после чего следует повторить шаг В.1. В противном случае не производить поиск по образцу из точки  $b_2(b_{i+1})$ .

Г. Завершить этот процесс, когда длина шага будет уменьшена до заданного малого значения.

Этот метод можно модифицировать для учета ограничений: достаточно возвращать заведомо большое значение при вычислении целевой функции в недопустимой точке.

Для применения данного метода для параллельной оптимизации целевой функции модифицируем алгоритм аналогично параллельной модификации комплексного метода Бокса: при исследующем поиске вокруг базовой точки будем вычислять значение целевой функции не в одной точке за один шаг алгоритма, а сразу в p-1, где p – количество узлов в параллельной вычислительной системе. В этом случае уже за один шаг алгоритма может быть найдена новая базисная точка и будет возможно провести исследование по образцу.

Блок-схема модифицированного алгоритма представлена на рис. 33.

Блок-схема подпрограммы исследования по образцу приведена на рис. 34.



Рис. 34. Блок-схема подпрограммы исследования по образцу.

Несмотря на то, что исходный метод Хука-Дживса достаточно прост, не предназначен для оптимизации при наличии ограничений и не обеспечивает поиска глобального оптимума, реализация данного алгоритма для рассматриваемой задачи показывает вполне приемлемые результаты.

Решаемая задача подразумевает минимизацию целевой функции – функции полной энергии структуры, суть которой заключается в формировании гамильтониана и нахождении собственных значений и, возможно, собственных векторов симметричной матрицы. Учитывая многократное вычисление целевой функции в процессе оптимизации энергии, можно утверждать, что решение указанной алгебраической проблемы представляет основную вычислительную сложность метода. Данная задача допускает решение с помощью параллельных вычислений посредством алгоритма RRR (Relatively Robust Representations), который подробно изложен в [21], [22], [23]. Программная реализация указанного алгоритма присутствует в пакете подпрограмм линейной алгебры ScaLAPACK.

Таким образом, общая схема параллельных вычислений для квантовомеханических моделей состоит в следующем: процесс вычисления полной энергии структуры может быть распараллелен с помощью алгоритма RRR (если быть точным, с помощью параллельных вычислений решается лишь алгебраическая проблема нахождения собственных значений и собственных векторов гамильтониана, но данная задача занимает подавляющую часть времени вычисления энергии структуры); процесс минимизации энергии может быть распараллелен, например, с помощью модифицированного метода оптимизации Хука-Дживса. В данной схеме в качестве механизма реализации параллелизма процесса минимизации энергии выбран стандарт де факто MPI; в качестве пакета ScaLAPACK используется набор оптимизированных библиотек Intel Math Kernel Library, в котором для параллельных версий подпрограмм используется технология OpenMP. Таким образом, рассматриваемая схема реализует модель гибридного параллелизма MPI+OpenMP [24] – для обмена данными между узлами (параллелизма метода оптимизации) используется MPI, а для вычислений внутри узла (вычисления целевой функции) – OpenMP.

Тестирование реализации алгоритма исследования наноструктур квантовомеханическим методом сильной связи проводилось на кластере двухпроцессорных серверов, оснащенных четырехъядерными процессорами Intel Xeon E5405. Экспериментально было установлено наиболее эффективное с точки зрения скорости счета и использования доступных ресурсов соотношение количества процессов MPI и нитей OpenMP для решаемой задачи: функция цели рассчитывается в 4 потока на одном процессоре с помощью OpenMP, для обмена между процессорами используется MPI.

#### 4.2. Механические свойства дефектных структур

Дефекты атомного масштаба, такие как вакансии или дислокации изменяют физические и химические свойства аллотропных форм углерода [25]. Существует несколько экспериментальных и теоретических исследований графеновой структуры с дефектами[26]. Используя атомистическое моделирование наноиндентирования, можно получить различные термо-механические свойства идеального однослойного и двухслойного графена или дефектного графена. Показано, что жесткость графенового слоя уменьшается с увеличением числа вакансий [27]. В работе [28] обнаружено, что деформация продольного изгиба идеальной графеновой наноленты при граничных условиях имеет тот же порядок величины, полученный экспериментально (0.5-0.7%). Однако, введение случайных вакансий в графеновую наноленту приводит к уменьшению жесткости и деформации продольного изгиба. Синусоидальная форма деформаций вдоль наноленты нарушается посредством таких вакансий. Кроме того, расчет свободной энергии показывает, что оптимальная деформация (деформация, при которой графеновая нанолента не испытывает напряжение на границе) и соответствующее минимальное изменение свободной энергии уменьшаются с увеличением процентного содержания вакансий.

Для моделирования сжатой гарфеновой наноленты с дефектом использовался метод классической молекулярной динамики с потенциалом Бреннера химически связанных атомов. Объектом исследования была выбрана нанолента с размерами  $34.08 \times 9.838 \ \mu m^2$  с краями zigzag и armchair в направлениях x и y, соответственно. Число атомов в системе N = 9600. Примем процентное соотношение удаленных атомов P/100, где  $N_v = P \times N/100$  - число вакансий. Система моделируется при комнатной температуре с использованием термостата Носа-Гувера. Перед началом сжатия система приводится в равновесие в течение  $75 \ hc$ . Величина шага, с которым осуществляется сжатие края x, составляет  $\delta x = 0.0067$  Å. После каждого этапа сжатия системе требовалось  $2.5 \ hc$  для восстановления. Для того чтобы теоретическая модель была схожа с экспериментом по продольной деформации сжатого графена на подложке, использовались фиксированные граничные условия для краев x = 0 и x = a и граничные условия опирания (то есть движение вдоль направлений у и z не учитывается) для краев y = 0 и y = b. Такие граничные условия реализуются путем помещения графеновой наноленты над прямоугольным зазором на подложку.





Рис. 35. Структура идеальной (а) и дефектной (b) наноленты [28].

Рис. 36. Зависимость продольной деформации от процентного соотношения вакансии [28].

На рис. 35 представлены снимки идеальной графеновой наноленты (P = 0%) и дефектной графеновой наноленты с процентным соотношением вакансий P = 3%, где граничная продольная деформация составляет e = 1.5%. Как видно из рис. 35, в идеальной графеновой наноленте существуют несколько синусоидальных колебаний. Обращает на себя внимание эффект искажения синусоидальной формы деформации как следствие наличия дефекта вакансий. Дефектная графеновая нанолента деформируется более свободно, и исчезают продольные синусоидальные деформации. Таким образом, можно придти к заключению, что исследуемые синусоидальные формы волн колебаний указывают на то, что экспериментальные образцы почти свободны от вакансий.

Также обнаружен новый эффект при вычислении критической деформации продольного изгиба для графеновой наноленты под действием осевого сжатия. Резкое увеличение продольного изгиба при изменении нагрузки вблизи предела устойчивости определяет экспериментально напряжение продольного изгиба. В данной модели напряжение продольного изгиба оценивается как точка, в которой неровность поверхности резко возрастает. Было выявлено, что неровность поверхности чувствительна к любым деформациям.

Рис. 36 показывает изменение продольной деформации в зависимости от процентного соотношения вакансий. Необходимо отметить, что величина граничной продольной деформации хорошо описывается линейной зависимостью, которая может быть задана функцией  $e_b = 0.928 - 0.227P$  (пунктирная линия). Полученные результаты имеют порядок величины ( $10^{-6}$ %) много больше, чем результаты, прогнозируемые теорией упругости для идеальной графеновой наноленты в воздушной среде, и сравнимы со значениями, полученными в обычных экспериментах для графена, расположенного на подложке (0.5%-0.7%).

Также были проведены расчеты 3D- модуля Юнга, и построена кривая зависимости модуля упругости от процентного соотношения вакансий (смотри рис. 37). Полученные значения сравнимы с результатами теоретического и экспериментального исследования модуля Юнга (диапазон значений: 0.5-1.0 *ТПа*) [5,27]. Линейное убывание модуля Юнга как функции процентного соотношения вакансии согласуется с предыдущими результатами, полученными методами наноиндентирования.

На рис.38 показано изменение предварительной деформации ( $\sigma_0$ ). Как видно из графика, зависимость предварительной деформации от процентного содержания вакансий почти линейная.



Рис. 37. Зависимость модуля Юнга от процентного отношения вакансии [28].



Рис. 38. График изменения предварительной деформации [28].



Рис. 39. Схема сжатия графена. Рис. 40. Моделирование осевого сжатия графеновой наноленты.

## 4.3. Фазовый переход 2D-размерных углеродных структур при деформации сжатия

Параллельные вычисления для квантово-механических моделей успешно применяются для исследования процесса деформации сжатия графеновых наноструктур. В работе [15] исследуется осевое сжатие графеновых наночастиц с помощью метода сильной связи.

Для моделирования осевого сжатия атомы на краях структуры были жестко фиксированы плоскостями (смотри рис. 39). Плоскости сдвигались навстречу друг другу для уменьшения длины на несколько процентов.

Плоская атомная структура под действием осевого сжатия становится волнообразной. Это, так называемый, фазовый переход. Амплитуда волны и ее период не являются постоянными и изменяются вдоль длины (смотри рис. 40). Резкий спад энергии деформации происходит при величине осевого сжатия 0.03-0.04 (смотри рис. 41).

#### 4.4. Влияние гидрирования на механические свойства

Всё большее внимание исследователей привлекают различные модификации графена. Одной из основных производных графена является графан – гидрированный графен.

В работе [29] исследуется влияние гидрирования графена на его свойства с помощью первопринципных методов. Гидрирование графенового листа может быть проведено различным образом. Существуют две возможные конфигурации для водородной связи: симметричная и несимметричная (смотри рис. 42). В случае симметричной конформации происходит гидрирование только одной стороны структуры монослоя графена, полностью расположенного на подложке (оксид кремния или металл). В несимметричной конфигурации атомы водорода прикрепляются по обе стороны плоскости атомов углерода.



Рис. 41. Зависимость энергии деформации графеновой наноленты от осевого сжатия.



Рис. 42. Симметричная (а) и несимметричная (b) конфигурации гидрированного графена [29].

В данном исследовании элементарная ячейка графана, включающая 2 атома углерода и 2 атома водорода, использовалась для того, чтобы воспроизвести кристаллический графен с постоянной решетки *а*. Локальные структуры симметричного и антисимметричного графана показаны на рис. 43.

В симметричной конформации связи водородных атомов увеличивают постоянную решетки графена на 14 %, но сохраняют плоскую конфигурацию по причине периодических граничных условий и сильной адгезии (сцепления) с подложкой в эксперименте. Когда же графан слабо связан с подложкой, гидрирование на одной стороне может вызвать поперечный изгиб и формирование тубулярных структур.

Резкие изменения постоянной решетки и планарной структуры графена после гидрирования в симметричной и несимметричной фазах предполагают возможность управления процессом гидрирования и свойствами графана посредством применения механической деформации. Предполагается, что связь атомов водорода на графане образована путем внедрения плоскостной деформации, то есть с помощью наложения предварительной деформации к элементарной ячейки графена и структурной релаксации впоследствии при вычислении.

Влияние деформации на связующую способность впервые исследовалась с помощью применения двуосного напряжения, то есть однородного расширения или сжатия графана. В работе [29] структурная стабильность графана исследовалась посредством



Рис. 43. Элементарна ячейка симметричного (а) и несимметричного (b) графана [29].



Рис. 44. Схема сжатия графана

Рис. 45. Зависимость энергии деформации графана от осевого сжатия.

управления напряжением в структуре под действием нагрузки. Для несимметричной конфигурации при увеличении постоянной решетки  $\alpha$  деформирующая сила в графане сначала возрастает по амплитуде, а затем резко убывает после прохождения критического значения  $a_c$ . Следовательно, рассматриваемая структура становится механически неустойчивой. Таким образом, симметричная фаза гидрированного графена устойчива только между 2.6 и 3.4 Å. Структура разрушается при a большем, чем 3.4 Å.

Деформация растяжения и сжатия антисимметричной конфигурации графанового листа в плоскости более, чем на 10 % в значительной степени может изменить прочность связи (на 23.56 и 2.9 % соответственно). Структура разрушается при деформации растяжения порядка 22% или деформации сжатия 26%. По сравнению с симметричной фазой, изменение деформации энергии связи водорода более плавное.

В работе [15] исследуется осевое сжатие графановых наночастиц с помощью эмпирического метода AIREBO – адаптированного межмолекулярного потенциала Бреннера. Структура графана подвергалась сжатию на 1, 2 и 3 % (смотри рис. 44). При сжатии структуры на 3% наблюдалось изменение структуры с плоской на волнообразную.

Изменение энергии деформации от осевого сжатия представлено на рис. 45. Из графика видно, что энергия деформации увеличивается по мере сжатия по квадратичному закону. Однако, при сжатии структуры на 2.5% происходит резкий спад энергии, что свидетельствует о переходе от упругой деформации к пластической.

#### Заключение

Обобщив имеющиеся на данный момент экспериментальные и теоретические данные, можно сделать следующие выводы относительно прочностных свойств одно- и двумерных углеродных наноструктур. Одномерные структуры – нанотрубки (однослойные и многослойные):

- модуль Юнга  $E = 0.27 1.47 T \Pi a$ ,
- прочность на разрыв 3.6 63 ГПа при максимальной деформации прогиба 12%.
- Бездефектная многослойная нанотрубка: 150 ГПа.

Двумерные структуры – графен:

- модуль Юнга  $E_{2D} = 340 H / M$ ;
- модуль упругости 3-ого порядка  $D_{2D} = -690 H / M$ ;
- прочность на разрыв  $\sigma_{2D} = 42 H / M$ .
- 3 *D* параметры упругости графена:
- модуль Юнга  $E_{3D} = 1T\Pi a$ ;
- модуль упругости 3-го порядка  $D_{3D} = -2T\Pi a$ ;
- прочность на разрыв  $\sigma_{3D} = 130 \Gamma \Pi a$ ;
- деформация  $\varepsilon = 0.25$ .

#### Литература

- Frank O., Tsoukleri G., Parthenios J., Papagelis K., Riaz I., Jalil R., Novoselov K.S. and Galiotis C., Compression Behavior of Single-Layer Graphenes // ACS Nano, 2010, 4 (6), 3131–3138, 8 pp.
- Tsoukleri G., Parthenios J., Papagelis K., Jalil R., Ferrari A., Geim A.K., Novoselov K.S. and Galiotis C., Subjecting a graphene monolayer to tension and compression // Small, 2009, 5 (21), 2397-2402.
- Proctor J.E., Gregoryanz E., Novoselov K.S., Lotya M., Coleman J.N. and Halsall M.P., High-pressure Raman spectroscopy of graphene // Phys. Rev. B, 2009, 80(7), 073408, 4 pp.
- 4. Poot M. and van der Zant H. S. J., Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes // Appl. Phys. Lett., 2008, 92, 063111, 3 pp.
- 5. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // Science, 2008, 321(5887), 1157996, 4 pp.
- Jiang J.-W., Wang J.-S. and Li B., Young's modulus of graphene: A molecular dynamics // Phys. Rev. B, 2009, 80(11), 113405, 4 pp.
- Meyer J. C., Geim A. K., Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Booth T. J. and Roth S., The structure of suspended graphene sheets // Nature, 2007, 446, 60-63.
- Kim E.-A. and Castro Neto A. H., Graphene as an electronic membrane // Europhys. Lett., 2008, 84, 57007, 5 pp.
- Abedpour N., Asgari R. and Rahimi Tabar M. R., Irreversibility in Response to Forces Acting on Graphene Sheets // Phys. Rev. Let., 2010, 104, 196804, 4 pp.
- Neek-Amal M. and Peeters F. M., Nanoindentation of a circular sheet of bilayer graphene // Phys. Rev. B, 2010, 81, 235421, 5 pp.
- 11. Zakharchenko K. V., Katsnelson M. I. and Fasolino A., Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation // Phys. Rev. Let., 2009, 102, 046808, 4 pp.
- 12. Zhao H., Min K. and Aluru N. R., Size and Chirality Dependent Elastic Properties of Graphene Nanoribbons under Uniaxial Tension // Nano Letters, 2009, 9(8), 3012-3015.
- Xu C.H., Wang C.Z., Chan C.T. and Ho K.M., A transferable tight-binding potential for carbon // J. Phys.: Condens. Matter, 1992, 4 (28), 6047–6054.
- Fasolino A., Los J. H. and Katsnelson M. I., Intrinsic ripples in graphene // Nature Materials, 2007, 6, 858-861.
- Glukhova O. E., Saliy I. N., Zhnichkov R. Y., Khvatov I. A., Kolesnikova A. S. And Slepchenkov M. M., Elastic properties of graphene-graphane nanoribbons // J. Phys.: Conf. Ser., 2010, 248, 012004, 8 pp.
- Yeak S. H. and Ng T. Y., Multiscale modeling of carbon nanotubes under axial tension and compression // Phys. Rev. B, 2005, 72, 165401, 9 pp.
- Belytschko T., Xiao S. P., Schatz G. C. and Ruoff R. S., Atomistic simulations of nanotube fracture // Phys. Rev. B, 2002, 65, 235430, 8 pp.
- Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A., Urita K. and Iijima S., Direct evidence for atomic defects in graphene layers // Nature, 2004, 430, 870-873.
- 19. Банди Б. Методы оптимизации // М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
- Савин А.Н., Шараевский Ю.П., Тимофеева Н.Е. Модификация комплексного метода условной оптимизации Бокса для определения размеров замедляющих систем по заданным электродинамическим характеристикам // Труды 15-ой Международной Крымской конференции «СВЧтехника и телекоммуникационные технологии», 2005, 779-780.

- Жничков Р.Ю., Бойко И.А., Савин А.Н. Адаптация алгоритма условной оптимизации комплексным методом Бокса для систем распределенных вычислений. Компьютерные науки и информационные технологии // Материалы Международной научной конференции, 1-4 июля 2009 г., г. Саратов, Россия. – Саратов: Издательство Саратовского универститета, 2009, 99-103.
- 22. Dhillon I.S., Parlett B. Multiple representations to compute orthogonal eigenvectors of symmetric tridiagonal matrices // Linear Algebra and its Applications, 2004, 387(1), 1-28.
- 23. Dhillon I.S., Parlett B. Orthogonal Eigenvectors and Relative Gaps // SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications, 2004, 25(3), 858-899.
- 24. Dhillon I.S., A New O(n<sup>2</sup>) Algorithm for the Symmetric Tridiagonal Eigenvalue/Eigenvector Problem // PhD thesis, University of California, Berkeley, 1997, 195 pp.
- L.A. Smith Mixed mode MPI/OpenMP programming // Edinburgh Parallel Computing Centre // Technical Report Technology Watch 1, UKHEC; 2000, 25 pp.
- Tang Z., Hasegawa M., Shimamura T., Nagai Y., Chiba T., Kawazoe Y., Takenaka M., Kuramoto E. and Iwata T., Stable Vacancy Clusters in Neutron-Irradiated Graphite: Evidence for Aggregations with a Magic Number // Phys. Rev. Let., 1999, 82, 2532-2535.
- Neek-Amal M. and Peeters F.M., Nanoindentation of a circular sheet of bilayer graphene // Phys. Rev. B, 2010, 81, 235421, 6 pp.
- Neek-Amal M. and Peeters F.M., Defected graphene nanoribbons under axial compression // Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 153118, 3 pp.
- Xu Z. and Xue K., Strain effects on basal-plane hydrogenation of graphene: A first-principles study // Appl. Phys. Lett., 2010, 96 (6), 063103, 3 pp.

### THE STRENGTH PROPERTIES OF 1D- AND 2D- DIMENSIONAL CARBON NANOSTRUCTURES AS A NANOMATERIAL FOR THE SPACE TECHNOLOGY

### O.E. Glukhova, I.V. Kirillova, R.Y. Zhnichkov, M.M. Slepchenkov, I.A. Khvatov

Saratov State University glukhovaoe@info.sgu.ru

Received 11.02.11

The review of the current state of the theoretical and experimental researches of the strength properties of 1Dand 2D- dimensional carbon nanostructures is presented. The structures of graphene and carbon nanotubes under deformations have been considered. The processes of tensile/compressive of carbon nanostructures by different experimental methods and mathematical modeling methods have been studied. The structures with defects type of vacancy and also graphene modified by hydrogen have been considered. The mechanical characteristics of carbon structures have been analyzed.