На правах рукописи

ЛИСОВЕНКО ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

ОПИСАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ И НЕУГЛЕРОДНЫХ НАНОУСОВ И НАНОТРУБОК В РАМКАХ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ АНИЗОТРОПНОГО ТЕЛА

01.02.04 – механика деформируемого твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Городцов Валентин Александрович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Бураго Николай Георгиевич

кандидат физико-математических наук Белов Александр Юрьевич

Ведущая организация:

Кафедра теории пластичности механо-математического факультета Московского государственно университета им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 11 ноября 2010 г. в 15:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.240.01 при Учреждении Российской академии наук Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН по адресу: 119526, Москва, пр-т Вернадского, д. 101, корп.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

Автореферат разослан 11 октября 2010 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

Е.Я. Сысоева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы

В современной механике важное место занимает созлание материалов, имеющих наномасштабную структуру (наноматериалы) и материалов, наполненных нанообъектами. композиционных Такие обладают материалы уникальными свойствами (сорбционными, электрическими, транспортными механическими). Необычные И механические свойства наноматериалов оказывают сильное влияние на другие их физические характеристики, и потому привлекают большое внимание. Это касается, прежде всего, таких нанообъектов, как углеродные и неуглеродные нанотрубки и наноусы, графены, тонкие пленки, наноостровки (квантовые точки), нанокластеры, нанокомпозиты.

В настоящее время синтезировано большое количество не только углеродных нанотрубок, но и неуглеродных неорганических нанотрубок со слоистой и неслоистой атомной структурой. Среди них широко представлены нанотрубки из металл-дихалькогенидов (например, MoS₂, WS₂), гексагонального нитрида бора BN, Ag, Au и др. Предложены перспективные методики изготовления нанотрубок практически из любых материалов.

В силу малости размеров для экспериментов на нанообъектах требуется сложная, высокоточная и дорогостоящая аппаратура. Схемы экспериментов часто уникальны и инновационны в каждом конкретном случае. Поэтому, несмотря на большое количество выполненных уже экспериментальных работ по определению механических свойств нанообъектов, объем надежных количественных данных остается ограниченным.

В этих условиях особую роль приобретает аналитическое И моделирование механического поведения численное нанообъектов. Теоретические разработки В области описания И моделирования механических свойств нанообъектов разнообразны и активно ведутся отечественными и зарубежными учеными. Большой вклад в описание и определение механических свойств углеродных и неуглеродных наноусов внесли Р.В. Гольдштейн, А.В. Елецкий, В.А. Еремеев, и нанотрубок Е.А. Иванова, А.Л. Ивановский, А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов, А.В. Ченцов, Л.А. Чернозатонский, В.В. Покропивный, В.М. Фомин, T. Belytschko, P. Avouris, R. Bacon, J. Cumings, M.S. Dresselhaus, T.W. Ebbesen, M.R. Falvo, Y. Huang, C.Q. Ru, R.S. Ruoff, J.P. Salvetat, R. Tenne, J. Tersoff, G.G. Tibbetts, M.M.J. Treacy, C.Y. Wang, B.I. Yakobson, М.-F. Yu, P. Zhang, A. Zettle и др. В силу анизотропной структуры большинства нанообъектов важное значение для теоретического описания их упругих свойств приобретают разработки представлений теории

упругости анизотропного тела Л.А. Агаловяном, В.И. Альшитцом, С.А. Амбарцумяном, Б.Д. Анниным, Н.В. Баничуком, А.Ю. Беловым, А.Н. Даринским, С.В. Кузнецовым, С.Г. Лехницким, И.М. Лифшицем, Н.И. Остросаблиным, В.С. Саркисяном, Ю.И. Сиротиным, П.Е. Товстиком. С.П. Токмаковой. Ю.А. Устиновым, К.Ф. Черных, D.M. Barnett, K.L. Alderson, R.H. Baughman, М.П. Шаскольской, S.C. Cowin, K.E. Evans, M.A. Hayes, R.S. Lakes, J. Lothe, V.A. Lubarda, M.M. Mehrabadi, F. Milstein, A.N. Norris, W.P. Nye, T. Paszkiewicz, M. Rovatti, A.J.M. Spencer, A.N. Stroh, T.C.T. Ting, T.Y. Tomas, L.J. Walpole, K.W. Wojciechowski и др.

Цель диссертации

Цель диссертации состоит в разработке новых моделей, описывающих механические свойства углеродных и неуглеродных нанотрубок и наноусов с помощью теории упругости анизотропного тела.

Методика исследования

Используемый В диссертации подход посвящен решению актуальных проблем моделирования неуглеродных углеродных И нанотрубок И наноусов. Опираясь структурную общность на монокристаллов и многослойных углеродных и неуглеродных нанотрубок и наноусов, дано теоретическое описание механических свойств таких анизотропных наноструктур С использованием теории упругости анизотропного тела. Для описания механических свойств нанотрубок использовались модели тонких полых стержней с криволинейной анизотропией и сплошных анизотропных стержней.

Рассмотренные в диссертации задачи относятся к актуальной области механики деформируемого твердого тела.

Научную новизну составляют следующие результаты работы, выносимые на защиту:

- 1. Теоретически найдены механические характеристики (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, крутильная жесткость) и получены их угловые зависимости для углеродных наноусов в рамках теории упругости анизотропного тела.
- 2. В рамках теории упругости анизотропного тела впервые применена модель трубки с цилиндрической анизотропией для описания механических свойств нанотрубок. Для задач растяжения и кручения в рамках подхода Сен-Венана получены выражения для модуля Юнга, коэффициента Пуассона и крутильной жесткости.
- 3. Теоретически установлено изменение механических характеристик для наноусов и нанотрубок из различных политипов монокристаллов близкого строения.

4. Получены угловые зависимости модуля Юнга и коэффициента Пуассона для наноусов из монокристаллов различных систем симметрии в рамках теории упругости анизотропного тела. Это предпринято для образцов ИЗ монокристаллов c однопараметрическим набором ориентаций. Особое внимание уделено ауксетикам (кристаллам с отрицательным коэффициентом Пуассона). Предложена классификация ауксетических кубических кристаллов. Оценена роль величины анизотропии кубических кристаллов в проявлении ауксетичности.

Практическая значимость

Результаты работы представляют теоретический и практический механики. физики материаловедения интерес для И могут И использоваться при проектировании И разработке композитов, конструкций и приборов из наноструктурных материалов.

Представленные в диссертации исследования выполнены в рамках проектов:

- 1 «Взаимодействие нано-микро-мезо-И макромасштабов при деформировании разрушении», Проект Программы И исследований ОЭММПУ PAH, «Структурная фундаментальных механика материалов и элементов конструкций. Взаимодействие наномикро-мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении», 2003-2005гг.
- 2. «Моделирование взаимодействия нано-микро-мезо-И макромасштабов при деформировании и разрушении; разработка принципов управления многомасштабной структуры материалов с повышения их прочностных свойств и сопротивления целью разрушению», Проект Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН, «Развитие механики многомасштабного (от нано- к макромасштабам) деформирования разрушения И как основы проектирования новых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками», 2006-2008гг.
- 3. «Модели механики, термодинамики и кинетики в многомасштабнострутурированных деформируемых средах», Проект Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, «Фундаментальные проблемы механики взаимодействий в технических и природных системах, материалах и средах», 2009-2011гг.
- 4. «Разработка дискретно-континуальных подходов, моделей и методов расчета взаимосвязей механических эксплуатационных характеристик наноматериалов с параметрами их многомасштабной структуры», Проект Программы фундаментальных исследований Президиума РАН,

«Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», 2009-2011гг.,

а также в рамках грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ России НШ-1849.2003.1 (2003-2005 гг.), НШ-4472.2006.1 (2006-2007 гг.), НШ-134.2008.1 (2008-2009 гг.).

Достоверность

Полученные аналитические результаты по определению механических свойств углеродных и неуглеродных нанотрубок и наноусов согласуются с известными результатами реальных экспериментов и результатами численных расчетов других исследователей.

Апробация диссертации

Результаты диссертации были представлены на международных и конференциях: Международная конференция всероссийских по компьютерному конструированию физической мезомеханике, И разработке новых материалов: «Мезомеханика» (2004 г.); Международная научно-практическая конференция по перспективным композиционным материалам: «Нанокомпозиты» (2004 г.); IX Всероссийский съезд по прикладной механике (2006 г.); I Всероссийская теоретической И конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в (2008 г.); Третья всероссийская конференция по нанотехнологиях» наноматериалам «HAHO» (2009 г.): II Всероссийская конференция процессов структур «Многомасштабное моделирование И В нанотехнологиях» (2009 г.); Международный форум по нанотехнологиям «Роснанотех» (2008 г.); Международный форум по нанотехнологиям (2009 г.); Гагаринские «Роснанотех» XXIX чтения (2003 г.); XXX Гагаринские чтения (2004 г.); XXXI Гагаринские чтения (2005 г.); XXXII Гагаринские чтения (2006 г.); XXXIII Гагаринские чтения (2007 г.); XXIV Гагаринские чтения (2008 г.); XXV Гагаринские чтения (2009 г.); V Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (2010 г.).

Основные результаты диссертации были доложены на семинарах:

- Семинар по механике прочности и разрушения материалов и конструкций (руководитель: член-корр. РАН Р.В. Гольдштейн).
- Семинар по моделированию в механике деформируемого твердого тела (руководители: В.М. Александров, В.Н. Кукуджанов и А.В. Манжиров) и Семинар по механике прочности и разрушения материалов и конструкций (руководитель: член-корр. РАН Р.В. Гольдштейн) (Совместное заседание).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 научных работ в журналах, рекомендованных к размещению публикаций Высшей аттестационной комиссией РФ. Перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 120 страниц. Из них 11 занимает список использованных источников, содержащий 143 наименования. Общее количество иллюстраций – 28, общее количество таблиц - 7.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отмечается актуальность работы по моделированию углеродных и неуглеродных нанотрубок и наноусов, формулируется ее цель, раскрывается научная новизна. Даются общие сведения о структуре Обсуждаются нанотрубок И наноусов. возможные практические применения таких нанообъектов. Приводится обзор экспериментальных работ по измерению упругих свойств углеродных и неуглеродных нанотрубок и обзор известных моделей и методов численного и дискретно-континуального моделирования свойств механических Сопоставляются нанотрубок. теоретические описания модели ДЛЯ механических свойств нанотрубок и наноусов.

Первая глава содержит основные положения, принимаемые при моделировании углеродных и неуглеродных нанотрубок и наноусов.

В разделе 1.1 обсуждается область применимости теории упругости анизотропного тела для описания механических свойств многослойных углеродных и неуглеродных наноусов и нанотрубок. Для использования подхода теории упругости анизотропного тела к таким нанообъектам подходящими являются многослойные наностержни, наиболее ДЛЯ которых диаметры И толщины существенно превосходят длины, расстояния. Разумная численная межатомные точность подобного неравенства между размерами достигается при понимании его как неравенства вида $L/a \ge 10$ (выбор десятки является, конечно, условным), где L - масштаб длины, а - межатомное расстояние. Это «условие сплошности», как показывают эксперименты, оказывается выполненным в отношение длин углеродных нанотрубок. Поскольку длина С-С связи в атомных структурах составляет 0.14 нм, последнее углеродных неравенство сводится к ограничению L≥1.4 нм, которое выполняется в большинстве реальных случаев. Синтезируемые различными методами углеродные нанотрубки обычно имеют длину в десятки и сотни тысяч

нанометров. Что касается окружного направления, то уже для углеродных трубок минимального наблюдавшегося диаметра круговая длина имеет близкий размер $L = \pi \cdot 0.33$ нм ≈ 1.0 нм. Более ограничительным «условие сплошности» оказывается в отношение третьего (радиального) направления, т.е. по отношению к толщине трубок. Межатомное расстояние в радиальном направлении для графитоподобных материалов составляет около 0.34 нм. Следовательно, требуемая оценка толщины стенок равна 3.4 нм. Данная оценка выполнима только в отношение многослойных нанотрубок и невозможна для однослойных.

В разделе 1.2 рассматривается строение монокристаллического графита. Анизотропную атомную решетку кристаллического графита образуют параллельные графеновые плоскости С гексагональной симметрией. Атомы углерода располагаются В вершинах шестиугольников и связаны прочными ковалентными связями. Более слабое ван-дер-ваальсовое соединение соседних графеновых плоскостей в слоистой структуре графита может обладать разной симметрией и формировать разные политипы графита. В природном графите преобладает гексагональный политип с плотной упаковкой слоев с периодом в поперечном направлении в два слоя (укладка ABAB). Десятки процентов в природном графите наряду с гексагональной модификацией ромбоэдрический графит, имеющий составляет пространственную структуру с периодом в три графеновых слоя (укладка ABCABC).

В *разделе 1.3* рассматривается взаимосвязь упругих свойств политипов кристаллического графита и многослойных наноусов и нанотрубок. По своей локальной структуре углеродные нанотрубки и наноусы близки к монокристаллам графита. Следовательно, особенности упругости углеродных нанотрубок и наноусов будут соответствовать особенностям упругости графита. В связи с этим в основу их теоретического анализа положена теория упругости монокристаллов графита.

В *разделе 1.4* обсуждаются неуглеродные наноусы и нанотрубки. По своей структуре неуглеродные наноусы и нанотрубки можно разбить на слоистые (графитоподобные) и неслоистые. К слоистым можно отнести наноусы и нанотрубки из металл-дихалькогенидов, гексагонального нитрида бора BN, B, Sb, GaS, NiS, GaSe, NiCl₂, TiO₂ и т.д. Не менее многочисленны синтезированные неслоистые неуглеродные наноусы и нанотрубки: Bi, Ag, Au, Co, Cu, Fe, Se, Zn, CdS, ZnS, GaN, CdSe и т.д.

Во второй главе дается теоретическое описание механических свойств углеродных и неуглеродных наноусов. Моделью углеродных наноусов могут являться стержни нанометрового сечения, вырезанные из кристаллов ромбоэдрического, гексагонального и турбостратического графита. При анализе упругого поведения таких сплошных усов

рассматривались, прежде всего, соотношения для ромбоэдрического графита, поскольку формулы для двух других политипов получаются в частном случае (при $c_{14} = 0$).

В *разделе 2.1* анализируется одноосное растяжение графитовых стержней и определяются упругие характеристики (модуль Юнга, коэффициента Пуассона) таких стержней при различных ориентациях кристаллической структуры относительно оси стержня (Рис.1). В результате получены угловые зависимости модуля Юнга и коэффициента Пуассона при различных ориентациях кристаллической структуры. Были рассмотрены следующие ориентации:

- Совпадают ось Ох лабораторной системы координат и ось O1 кристалла, ортогональная главной кристаллографической оси O3. Меняется только один угол θ - угол поворота вокруг общей оси O1 ≡ Ox.
- Совпадают ось кристалла О2 и поперечная ось координат стержня Оу и может изменяться лишь угол θ между главными осями стержня Оz и кристалла O3.
- 3. Совпадают главная кристаллографическая ось ромбоэдрического кристалла О3 и продольная ось стержня Оz, а φ угол поворота вокруг этой общей оси.

Полученные результаты для угловых зависимостей модуля Юнга и коэффициентов Пуассона от угла между осью стержня и главной осью ромбоэдрического кристалла графита при совпалении кристаллофизической оси O1 с поперечной осью стержня Ox представлены на Рис.2-4. Эти угловые зависимости слабо несимметричны относительно $\theta = \pi/2$ из-за вклада членов, содержащих s₁₄. На Рис.5 представлена угловая зависимость коэффициента Пуассона v_(уz) при совпадении кристаллофизической оси О2 с поперечной осью стержня Оу. такой ориентации угловые зависимости Юнга При модуля И коэффициентов Пуассона симметричны относительно $\theta = \pi/2$ (отсутствуют члены с s_{14}).

Проведенный анализ показал, что при растяжении стержней с продольной ориентацией графеновых слоев деформация растяжения затрагивает сами графеновые слои, и потому модуль Юнга близок по величине к наибольшему коэффициенту упругости с₁₁ (1 ТПа). В случае другой ориентации, при которой графеновые слои перпендикулярны оси стержня, модуль Юнга равен гораздо меньшему коэффициенту жесткости - с₃₃ (36 ГПа). Анализ упругого растяжения выявляет также различия в поведении политипов монокристаллов близкого строения. Пуассона коэффициент Например, всегда положительный для

9

гексагонального графита, в случае ромбоэдрического графита может быть слабо отрицательным.



Рис.1 Относительная ориентация стержня (осей Ox, Oy, Oz) и его кристаллической структуры (осей O1, O2, O3), (а) достигаемая поворотом на угол θ вокруг общей оси O1 = Ox, (б) и в частном случае продольной ориентации слоистой кристаллической структуры (поворот на угол $\theta = \pi/2$)



Рис.2 Угловая зависимость модуля Юнга для ромбоэдрического графита при ориентации 1



Рис.3 Угловая зависимость коэффициента Пуассона v_(xz) для ромбоэдрического графита при ориентации 1

В разделе 2.2 рассматривается однородное кручение стержней, вырезанных из монокристалла графита. При этом проанализированы две ориентации кристаллической структуры относительно оси стержня -

графеновые плоскости перпендикулярны и параллельны оси стержня. При задании поля смещений в виде

$$u_x = -\tau zy, \quad u_y = \tau zx, \quad u_z = \tau \psi(x, y)$$

 $(\psi(x, y)$ - функция кручения, τ - угол закручивания на единицу длины стержня) были получены крутильные жесткости для двух модельных стержней, и дан сравнительный анализ крутильных жесткостей для стержней с графеновыми плоскостями перпендикулярными и параллельными оси стержня. Показано, что стержни с графеновыми плоскостями, перпендикулярными оси стержня, легко закручиваются. Крутильная жесткость оказывается пропорциональной самому малому из модулей упругости графитового материала с₄₄

$$C=\frac{c_{44}\pi R^4}{2}$$

где R - радиус стержня. Это является отражением легкого относительного скольжения соседних плоскостей в стопке параллельных графеновых слоев при закручивании стержня. В случае, когда графеновые плоскости направлены вдоль оси стержня (лабораторная система координат хуz отличается от кристаллофизической 123 поворотом на угол $\theta = \pi/2$ вокруг оси O2 = Oy), крутильная жесткость оказывается в два раза больше, чем при закручивании стержней с перпендикулярными графеновыми плоскостями относительно оси стержня.





Рис.4 Угловая зависимость коэффициента Пуассона $v_{(yz)}$ для ромбоэдрического графита при ориентации 1

Рис.5 Угловая зависимость коэффициента Пуассона $\nu_{(yz)}$ при ориентации 2

В задаче кручения выявлено различие в поведении политипов. При кручении стержней с перпендикулярной ориентацией графеновых плоскостей относительно оси стержня и стержней с продольно

ориентированной слоистой структурой, когда лабораторная система координат хуг отличается от кристаллофизической системы 123 поворотом последней на угол $\theta = \pi/2$ вокруг общей оси O1 = Ox (Рис.1), однородное кручение возможно только для гексагонального графита. Однородное кручение для ромбоэдрического графита возможно, когда лабораторная система координат хуг отличается от кристаллофизической 123 поворотом на угол $\theta = \pi/2$ вокруг оси O2 = Oy (Рис.1).

В этом разделе дана также оценка роли анизотропии на примере цилиндрического стержня эллиптического сечения с продольной ориентацией графеновых плоскостей. Такой анализ показывает, что пока форма стержня остается слабо сжатой, крутильная жесткость практически пропорциональна малому коэффициенту жесткости с₄₄

$$C = \pi (c_{44} - qc_{14}) \frac{a^3 b^3}{a^2 + pb^2} \approx \pi c_{44} a b^3, \quad p \equiv \frac{c_{44}}{c_{66}}, \quad q \equiv \frac{c_{14}}{c_{66}}.$$

Однако в другом пределе тонкой эллиптической пластины (при a << b) крутильная жесткость становится пропорциональной гораздо большим коэффициентам жесткости (c₁₁ - c₁₂)

$$C \approx \pi (c_{11} - c_{12}) \frac{a^3 b}{2}$$

В *разделе 2.3* для углеродных усов выявлены особенности угловых зависимостей статической прочности при растяжении, обязанные конкуренции расслаивания и относительного сдвига соседних графеновых слоев (Рис.6). Легкость расслаивания и скольжения графеновых слоев в стержнях связана с относительной слабостью ван-дер-ваальсовых взаимодействий между слоями. Наибольшей статической прочностью обладают углеродные усы с продольно ориентированными графеновыми плоскостями, попадающими в оба захвата испытательных машин. Это отражает большую прочность ковалентных межатомных связей.

В *разделе 2.4* определялись упругие характеристики неуглеродных наноусов с кубической, гексагональной, шестиконстантной ромбоэдрической и тетрагональной, орторомбической анизотропиями. Особое внимание было уделено ауксетикам (кристаллам с отрицательными значениями коэффициентов Пуассона).

Продольное растяжение стержня в направлении единичного вектора **n** под действием силы P (на единицу площади сечения) и относительное изменение его поперечного размера в направлении вектора **m** определяются модулем Юнга и коэффициентом Пуассона

$$\mathbf{E}^{-1}(\mathbf{n}) = \mathbf{s}_{\alpha\beta\lambda\mu} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\lambda} \mathbf{n}_{\mu}, \qquad \mathbf{v}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = -\mathbf{E}(\mathbf{n}) \mathbf{s}_{ijkl} \mathbf{n}_{i} \mathbf{n}_{j} \mathbf{m}_{k} \mathbf{m}_{l}.$$

В разделе также рассмотрена средняя величина коэффициента Пуассона по всевозможным поперечным направлениям.



Рис.6 Угловые зависимости напряжения в стержне при прочности расслаивания (p_n) и сдвиговой прочности (p_τ) (θ - угол между главной кристаллической осью и осью растяжения)

Для кристаллов рассматриваемых систем использовалась декартовая система координат с кристаллофизическими осями и с главной осью в направлении 3. При этом анализ ограничился ориентациями стержня, описываемыми одним углом поворота от главной оси в плоскости 23 (Рис.7). Тем самым ориентация стержня характеризуется единичным вектором $\mathbf{n} = (0, -\sin\theta, \cos\theta)^{T}$ (Т - знак транспонирования). Тогда поперечные направления характеризуются другим единичным вектором $\mathbf{m} = (\cos \psi, \cos \theta \sin \psi, \sin \theta \sin \psi)^{\mathrm{T}}$ с дополнительным углом Ψ, отсчитываемым от оси 1 в плоскости, ортогональной оси стержня. В результате теоретического анализа показано, что экстремальные значения коэффициента Пуассона достигаются для неуглеродных наноусов с кубической. гексагональной, шестиконстантной ромбоэдрической И тетрагональной, орторомбической анизотропиями при фиксированных углах $\psi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$.

В результате сравнительного анализа механических свойств наноусов с различной симметрией найдено, что многие из анизотропных кристаллов в широких угловых диапазонах ориентации могут иметь большие положительные и существенно отрицательные значения коэффициентов Пуассона (Рис.8-13). Причем положительные могут выходить за рамки известного для изотропных материалов ограничения. Коэффициенты Пуассона меньшие -1 (нижней границы для изотропных материалов) были обнаружены только для двух кристаллов моноклинной системы – CsH₂PO₄ и LaNbO₄. Наибольшее число ауксетиков обнаружено среди кубических кристаллов, а наименьшее - среди гексагональных. Среди ауксетиков имеются такие, у которых отрицательным является средний по поперечным направлениям коэффициент Пуассона. Однако в большинстве случаев средний коэффициент положителен.



Рис.7 Относительная ориентация стержня (ось стержня направлена вдоль **n**) и его кристаллической структуры, достигаемая поворотом на угол θ вокруг общей оси 1. Угол ψ характеризует поворот поперечного направления **m**₍₁₎ в плоскости (**m**₍₁₎ **m**₍₂₎)

В ЭТОМ разделе рассмотрены кристаллы с отрицательным коэффициентом Пуассона различных кристаллографических систем. Предложена классификация кристаллов с кубической симметрией. анизотропии кубических Оценена роль величины кристаллов В ауксетичности. Установлено, проявлении что поведение упругих характеристик, в частности модуля Юнга и коэффициента Пуассона, при растяжении кристаллических стержней с кубической атомной решеткой анизотропии существенно зависит ОТ знака коэффициента Δ $(\Delta \equiv s_{11} - s_{12} - 0.5s_{44})$ и коэффициента податливости s_{12} .

Согласно экспериментальным данным для кубических кристаллов коэффициент податливости $s_{\scriptscriptstyle 12}$ в большинстве случаев отрицателен. Среди

кристаллов с $s_{12} < 0, \Delta > 0$ наблюдается кубических наибольшее ауксетиков. Существенные отрицательные количество значения коэффициента Пуассона были обнаружены таких для известных материалов как медь, кальций, калий, литий, натрий, свинец и т.д. Угловые зависимости модуля Юнга, коэффициентов Пуассона и среднего кристаллов коэффициента Пуассона для некоторых кубических представлены на Рис.8. При $s_{12} < 0$, $\Delta > 0$ коэффициент Пуассона $v_{(2)}$ отрицательным в кубических кристаллах c становится большой анизотропией

$$\Delta > 2 |\mathbf{s}_{12}|.$$

Для таких кубических ауксетиков обнаружена тенденция роста отрицательных значений коэффициента Пуассона v_{min} с ростом отношения $\Delta/|s_{12}|$ (за редкими исключениями).

В случае кубических кристаллов с отрицательными коэффициентами $\Delta < 0$, $s_{12} < 0$ отрицательность коэффициента Пуассона не обнаружена. Такая ситуация имеет место, например, для ниобия, ванадия, хрома, молибдена, их сплавов и целого ряда твердых растворов и бинарных соединений.

Для кубических кристаллов при $s_{12} < 0$, $\Delta > 0$ и $\Delta < 0$, $s_{12} < 0$ не обнаружена отрицательность значения среднего коэффициента Пуассона.

В ситуации $s_{12} > 0, \Delta < 0$ имеем особую группу ауксетиков, для которых в большой области углов коэффициент Пуассона является отрицательным. Для целого ряда таких кристаллов средние коэффициенты Пуассона оказываются отрицательными при любых ориентациях растягиваемого стержня.

Наконец, все кристаллы с $s_{12} > 0$, $\Delta > 0$ уже благодаря первому неравенству были бы ауксетиками. Однако удалось обнаружить лишь один такой кристалл - кристалл бария. Для него как средний коэффициент Пуассона, так и коэффициенты до осреднения отрицательны.

В разделе 2.3 рассмотрены также модуль Юнга и коэффициент Пуассона в случае, когда направление вектора **n** совпадает с направлением [111]. Коэффициент Пуассона при $s_{12} < 0$, $\Delta > 0$ тогда мог бы стать отрицательным в кубических кристаллах с большой анизотропией

$$\Delta > 3 |\mathbf{s}_{12}|.$$

Однако согласно экспериментальным данным для кубических кристаллов, такие ауксетики не обнаружены.

В случае кубических кристаллов с $\Delta < 0$, $s_{12} < 0$, к которым относятся молибден, ниобий, хром, ванадий и их сплавы, и целый ряд других твердых растворов и бинарных соединений, отрицательность коэффициента Пуассона не наблюдается. В ситуации кубических кристаллов с $s_{12} > 0$, $\Delta < 0$ возможны ауксетики при $|\Delta| < 3s_{12}$. Было обнаружено два таких кристалла с отрицательным коэффициентом Пуассона -0.34 для $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$ и -0.09 для $Sm_{0.7}Y_{0.3}S$. Наконец, кристаллы с $s_{12} > 0$, $\Delta > 0$ должны быть ауксетиками. Но среди всех кубических кристаллов обнаружен лишь один такой кристалл - кристалл бария. Для него минимальное значение коэффициента Пуассона оказалось равным -0.37.



Рис.8 Угловые зависимости модуля Юнга, коэффициентов Пуассона ($\nu_{(1)}$ и $\nu_{(2)}$) и среднего коэффициента Пуассона для кубических кристаллов NiCr₂O₄, Li, K, Pb, Ce



Рис.9 Угловые зависимости модуля Юнга, коэффициентов Пуассона ($v_{(1)}$ и $v_{(2)}$) и среднего коэффициента Пуассона для кубических кристаллов с $s_{12} > 0 \, Sm_{0.75}Y_{0.25}S$, TmSe, Ba, $Sm_{0.58}Y_{0.42}S$, FeS₂

В третьей главе дан теоретический анализ упругих свойств углеродных и неуглеродных нанотрубок с использованием приближения цилиндрической анизотропии. В случае многослойных углеродных нанотрубок в отличие от рассмотренных выше наноусов анизотропия пространственно изменяющейся. оказывается В этой модели предполагается, что локально в цилиндрической системе координат справедлив закон Гука с теми же модулями упругости, что и в случае не искривленного кристалла графита. В результате возможно получить большое количество различных нанотрубок цилиндрической с анизотропией. В этой главе рассмотрены две возможные модели нанотрубок, обладающих цилиндрической анизотропией. В рамках подхода Сен-Венана для них были решены задачи о кручении и растяжении цилиндрически анизотропных углеродных нанотрубок с ромбоэдрической (гексагональной, в частности) симметрией.

В разделе 3.1 рассмотрены упругие свойства нанотрубок с цилиндрической анизотропией типа I. Многослойной углеродной нанотрубке с цилиндрической анизотропией типа I соответствует

вырезание (с последующим сворачиванием в трубку) нанопластины параллельно графеновым слоям графита (как показано на Рис.14). Такой цилиндрической анизотропии нанотрубки с осью z отвечает локальное соответствие $1 \rightarrow z$, $2 \rightarrow -\phi$, $3 \rightarrow r$ между базисом графитовой пластины и цилиндрическим базисом нанотрубки.



Рис.10 Угловые зависимости модуля Юнга, коэффициентов Пуассона ($v_{(1)}$ и $v_{(2)}$) и среднего коэффициента Пуассона для гексагональных кристаллов MoS₂, C₇H₁₂, Zn, TiB₂

В задаче растяжения углеродных нанотрубок с анизотропной структурой типа I деформация растяжения в равной мере затрагивает сами графеновые слои (цилиндрические). Модуль Юнга для нанотрубок с цилиндрической анизотропией типа I определяется формулой

$$E = \frac{s_{12} - s_{13}}{s_{11}S} \left[\frac{s_{33}s_{11} - s_{11}^{2}}{s_{12} - s_{13}} + 2\frac{s_{13} + ks_{12}}{1 + k} \frac{(\rho^{k+1} - 1)^{2}}{(\rho^{2} - 1)(\rho^{2k} - 1)} + 2\frac{s_{13} - ks_{12}}{k - 1} \frac{\rho^{2}(\rho^{k-1} - 1)^{2}}{(\rho^{2} - 1)(\rho^{2k} - 1)} \right],$$
$$k \equiv \sqrt{\frac{s_{11}s_{33} - s_{13}^{2}}{s_{11}^{2} - s_{12}^{2}}}, \quad S \equiv s_{11}s_{33} + s_{12}^{2} - s_{13}^{2} - s_{11}^{2},$$

где ρ (ρ > 1) - отношение внешнего радиуса нанотрубки к внутреннему R. При подстановке значений модулей податливостей графита модуль Юнга углеродной нанотрубки оказывается равным 1 ТПа.



Рис.11 Угловые зависимости модуля Юнга, коэффициентов Пуассона ($v_{(1)}$ и $v_{(2)}$) и среднего коэффициента Пуассона для ромбоэдрических кристаллов NaNo₃, As, NaMgAl(C₂O₄)₃·9H₂O, α -HgS, Te

При закручивании таких стержней сдвиговую деформацию принимает на себя каждый цилиндрический графеновый слой, обладающий высокой жесткостью. Крутильная жесткость в этом случае имеет вид

$$C = \frac{\pi}{2} \left(c_{66} - \frac{c_{14}^2}{c_{44}} \right) R^4 \left(\rho^4 - 1 \right)$$

и оказывается пропорциональной большой разности модулей упругости $c_{11} - c_{12} = 0.5c_{66}$ при локально гексагональной симметрии материала трубки (при ромбоэдрической цилиндрической анизотропии имеем разность $c_{11} - c_{12} - 2c_{14}^2 / c_{44}$).

В силу неплохого соответствия экспериментальным результатам полый стержень с такой криволинейной анизотропией может быть подходящей моделью многослойной углеродной нанотрубки в приближении сплошной среды.



Рис.12 Угловые зависимости модуля Юнга, коэффициентов Пуассона ($v_{(1)}$ и $v_{(2)}$) и среднего коэффициента Пуассона для тетрагональных кристаллов Hg₂Br₂, FeGe₂, RbH₂AsO₄, TlSe, Li₂B₄O₇

В разделе 3.2 обсуждается модель нанотрубки с цилиндрической анизотропией типа II, которая получается при вырезании (и последующем сворачивании в нанотрубку) нанопластины поперек графеновых слоев ромбоэдрического графита (как показано на Рис.15). Такая цилиндрическая анизотропия нанотрубки с осью z отвечает локальному соответствию $1 \rightarrow r$, $2 \rightarrow \phi$, $3 \rightarrow z$ между базисом графитовой пластины и подвижным цилиндрическим базисом нанотрубки.

Оценки крутильной жесткости и модуля Юнга для углеродных нанотрубок с анизотропной структурой типа II оказываются в этом случае следующими

$$C = \frac{\pi}{2} c_{44} R^{4} (\rho^{4} - 1) \left\{ 1 - \frac{c_{14}^{2}}{c_{11}c_{44}} \left[1 + 8 \frac{(c_{11} + c_{12})}{(c_{11} - c_{12})} \frac{\rho^{2}}{(\rho^{2} + 1)(\rho + 1)^{2}} \right] \right\},\$$
$$E = \frac{1}{s_{33}} = 36 \Gamma \Pi a.$$

Получаемые значения для крутильной жесткости и модуля Юнга низки по сравнению с упругими характеристиками для наблюдаемых углеродных нанотрубок. Это непосредственно связано со специфической структурой трубок типа II. В случае слоистых материалов, трубкам такого типа соответствуют пластины, ортогональные стопкам атомных слоев, так что в итоге такая трубка представляет собой стопку колец, которые связаны между собой относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому они достаточно легко удаляются друг от друга при растяжении трубки, и легко скользят относительно друг друга при кручении. Легкое соскальзывание колец должно также приводить к низкой прочности таких нанотрубок.



Рис.13 Угловые зависимости модуля Юнга, коэффициентов Пуассона ($v_{(1)}$ и $v_{(2)}$) и среднего коэффициента Пуассона для орторомбических кристаллов (CuAlNi, C₆N₂O₃H₆, I, AgTlSe, C₈H₄O₄HTl)



Рис.14 Образование нанотрубки с цилиндрической анизотропией типа I (сворачивание слоистой нанопластины вокруг оси 1 в цилиндрическую нанотрубку)



Рис.15 Образование нанотрубки с цилиндрической анизотропией типа II (сворачивание слоистой нанопластины вокруг оси 3 в цилиндрическую нанотрубку)

В заключении подытожены результаты работы и выделены следующие наиболее существенные из них:

- 1 Аналитическими методами дано описание механических свойств (при растяжении и кручении) наноструктур типа углеродных многослойных наноусов с использованием классической теории упругости анизотропного тела. Для стержневых систем С свойствами анизотропными упругими выяснена зависимость коэффициентов Пуассона модулей Юнга И OT ориентации кристаллической структуры относительно оси стержня, и дан расчет их величин.
- 2. Выявлены различия в поведении политипов монокристаллов близкого строения при упругом растяжении и однородном кручении наноусов.
- 3. Дан анализ упругих характеристик неуглеродных многослойных наноусов из различных монокристаллов. Выявлено большое

количество монокристаллов с отрицательным коэффициентом Пуассона (ауксетиков). Отрицательный коэффициент Пуассона был обнаружен для таких широко применяемых кристаллов как медь, кальций, калий, цинк, литий, натрий, свинец, мышьяк и т.д.

- 4. Предложена классификация ауксетиков кубических кристаллов. Оценена роль величины анизотропии кубических кристаллов в проявлении ауксетичности.
- 5. Для описания многослойных углеродных нанотрубок введена модель трубчатого стержня с криволинейной (цилиндрической) анизотропией. В рамках теории упругости анизотропного тела определены упругие характеристики (модуль Юнга, коэффициент Пуассона и крутильная жесткость) для углеродных и неуглеродных нанотрубок. Среди возможных моделей нанотрубок с криволинейной анизотропией выделена наиболее соответствующая экспериментальным данным.
- 6. Для углеродных усов выявлены особенности угловых зависимостей статической прочности при растяжении, обязанные конкуренции расслаивания и относительного сдвига соседних графеновых слоев.

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в журналах из списка ВАК:

- 1. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Упругие свойства графитовых стержней и многослойных углеродных нанотрубок (растяжение и кручение). Известия РАН. МТТ, 2005 г., № 4, С.42-56.
- 2. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Мезомеханика многослойных углеродных нанотрубок и наноусов. Физическая мезомеханика, 2008 г., Т.11, № 6, С.25-42.
- 3. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. К описанию многослойных нанотрубок в рамках моделей цилиндрически анизотропной упругости. Физическая мезомеханика, 2009 г., Т.13, № 5, С.5-14.
- 4. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Об отрицательности коэффициента Пуассона для анизотропных материалов. ДАН, 2009 г., Т.429, № 5, С.614-616.
- 5. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Коэффициент Пуассона для анизотропных наноусов. Изв.ВУЗов. Физика, 2010 г., Т.53, № 3/2, С.61-66.
- 6. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Аномальные величины коэффициента Пуассона для наночастиц. Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки, 2010 г., Т.15, В.3, С.1177-1181.

7. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Ауксетическая механика кристаллических материалов. Известия РАН. МТТ, 2010 г., № 4, С.43-62.

Некоторые результаты диссертации отражены в статьях в других журналах, в препринте и в сборнике трудов:

- 1. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Об изменчивости упругих свойств многослойных углеродных нанотрубок. Письма в ЖТФ, 2005 г., Т.31, В.1, С.35-41.
- 2. Городцов В.А., Готлиб В.А., Лисовенко Д.С., Салганик Р.Л. Некоторые особенности прочности углеродных усов при растяжении. Письма в ЖТФ, 2006 г., Т.32, В.19, С.28-34.
- 3. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. К механике углеродных и других слоистых наноусов. Инженерная Физика, 2009 г., № 4, С.36-38.
- 4. Лисовенко Д.С., Городцов В.А. От графита (стержней, пластин, оболочек) к углеродным нанотрубкам. Упругие свойства. Препринт № 747, ИПМех РАН, 2004 г.
- 5. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Нанотрубки из слоистых и неслоистых материалов как цилиндрически анизотропные стержни. Актуальные проблемы механики. Механика деформируемого твердого тела. Сборник трудов ИПМех РАН под ред. член-корр. РАН Р.В. Гольдштейна. М.: Наука, 2009г. С.91-114.

и в докладах на конференциях:

- Лисовенко Д.С. От графита к углеродным нанотрубкам. XXIX Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 8-11 апреля 2003 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2003 г., Т.2, С.23-24.
- Лисовенко Д.С. Упругое деформирование углеродных микро- и нано-трубок. XXX Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 6-10 апреля 2004 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2004 г., Т.2, С.33.
- 3. Лисовенко Д.С., Городцов В.А. К упругому деформированию графитовых стержней и пластинок. Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов: «Мезомеханика-2004». Томск, 23-28 августа 2004 г.
- 4. Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Об изменчивости свойств углеродных нанотрубок при кручении. Международная научнопрактическая конференция по перспективным композиционным материалам: «Нанокомпозиты-2004». Сочи, 27 сентября - 01 октября 2004 г. Тезисы докладов. Нанокомпозиты: исследования, производство и применение, М.: Торус пресс, 2004 г., С.169-172.

- 5. Лисовенко Д.С. Об упругом деформировании многослойных нано-трубок. углеродных микро-И Модель полого цилиндрического графитового стержня. XXXI Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 5-9 2005 г. Тезисы M.: «МАТИ»-РГТУ апреля докладов. им. К.Э. Циолковского, 2005 г., Т.1, С.91.
- Лисовенко Д.С. Упругие свойства ромбоэдрических углеродных микро- и нанотрубок. XXXII Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 4-8 апреля 2006 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2006 г., Т.1, С.133-134.
- Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Упругие и прочностные свойства углеродных усов. IX Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике. Нижний Новгород, 22-28 августа 2006 г. Аннотации докладов. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачесвского, 2006 г., Т.3, С.74.
- Лисовенко Д.С. О некоторых особенностях прочности углеродных прочности углеродных усов при растяжении. XXXIII Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 3-7 апреля 2007 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2007 г., Т.1, С.131.
- Лисовенко Д.С., Городцов В.А. К механике углеродных наноусов. I Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». Москва, 12-14 марта 2008 г. Сборник тезисов докладов, М.: МИФИ (ГУ), 2008 г., С.185-187.
- Лисовенко Д.С. Кручение углеродных наноусов. XXXIV Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 1-5 апреля 2008 г. Научные труды. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2008 г., Т.1, С.160-161.
- 11. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С., Мокряков В.В., Ченцов А.В. Описание наноструктур в рамках дискретноконтинуального моделирования и континуального подхода. Международный форум по нанотехнологиям «Роснанотех». 3-5 декабря 2008 г. Сборник тезисов докладов научнотехнологических секций. М., 2008 г. Т.2, С.488-491.
- Д.С. 12. Лисовенко Растяжение И кручение углеродных И нанотрубок неуглеродных слоистых с цилиндрической XXXV Гагаринские чтения. анизотропией. Международная молодежная научная конференция. Москва, 7-10 апреля 2009 г.

Научные труды. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2009 г., Т.1, С.135-136.

- 13. Лисовенко Д.С., Городцов В.А. Углеродные и неуглеродные слоистые нанотрубки обладающие цилиндрической анизотропией. Третья всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2009», Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г. Тезисы докладов. Третья всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2009». Екатеринбург: Уральское изд-во, 2009 г., С.573-574.
- 14. Лисовенко Д.С., Городцов В.А. Коэффициент Пуассона для анизотропных наноусов. II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». Москва, 27-29 мая 2009 г. Сборник тезисов докладов, М.: МИФИ (ГУ), 2009 г., С.247-248.
- 15. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Упругие характеристики углеродных и неуглеродных нанотрубок и наноусов. Первая всероссийская конференция «Проблемы механики и акустики сред с микро- и наноструктурой: НАНОМЕХ-2009». Н.Новгород, 21-23 сентября 2009 г.
- 16. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для углеродных и неуглеродных наноусов и нанотрубок. Второй международный форум по нанотехнологиям «Роснанотех». Москва. 6-8 октября 2009 г. Сборник тезисов докладов Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий «Роснанотех». М. 2009 г., С.222-224.
- 17. Дибривный С.С., Лисовенко Д.С. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для кубических кристаллов. XXXVI Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 6-10 апреля 2010 г. Научные труды. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2010 г., Т.1, С.158-159.
- 18. Лисовенко Д.С. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для анизотропных кристаллов. XXXVI Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. Москва, 6-10 апреля 2010 г. Научные труды. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2010 г., Т.1, С.194-195.
- 19. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. Аномальные величины коэффициента Пуассона для наночастиц. V Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (МРFP – 2010). Тамбов. 21-27 июня 2010 г. Труды молодых ученых в Вестнике Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки, 2010 г., Т.15, В.3, С.1177-1181.

ОПИСАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ И НЕУГЛЕРОДНЫХ НАНОУСОВ И НАНОТРУБОК В РАМКАХ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ АНИЗОТРОПНОГО ТЕЛА

Лисовенко Дмитрий Сергеевич

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидат физико-математических наук

Подписано к печати 01.10.2010. Заказ №41. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе учреждения российской академии наук институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН 119526, Москва, пр-т Вернадского, д. 101, к. 1