

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАФЕНА НА ОСНОВЕ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А.А. Книжник, А.С. Минкин, Б.В. Потапкин

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Введение

Графен (англ. graphene) является двумерной аллотропной модификацией углерода, образованной слоем атомов, расположенных в вершинах правильных гексагональных ячеек. Его можно представить как плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. Атомы в ячейках графена соединены ковалентными связями, в то время как атомы в соседних графеновых слоях связаны между собой более слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что делает возможным микромеханическое разделение, с помощью которого графен был получен Геймом и Новоселовым [1].

Уникальные физико-химические свойства графена, при условии разработки и внедрения соответствующих технологий, позволяют рассматривать его в качестве основы для создания нанoeлектронных компонентов. Исключительные механические свойства графена [2] открывают широкие перспективы создания композитных материалов [3]. Широкие возможности графен имеет при производстве электродов [4], а также для разработки и создания нанорезонаторов [5,6].

Тем не менее, в связи со сложностью получения протяженных образцов графена, отсутствием технологии его массового изготовления, а также сложностью осуществления экспериментальных исследований, особую роль в изучении свойств графена приобретает вычислительный эксперимент и математическое моделирование, в частности, создание моделей, позволяющих описывать его механические свойства.

Для моделирования углеродных наноструктур и графена используются различные подходы, среди которых получили распространение дискретно-континуальные модели [7-9], а также методики, основанные на использовании моментных взаимодействий [10,11]. В данной работе рассматриваются модели на основе классической молекулярной динамики. Важнейшую роль в этом подходе определяет выбор потенциала, определяющего взаимодействие между атомами. Задача построения потенциалов для углеродных наноструктур осложняется низкой плотностью упаковки, а также характером связей между атомами. В этом случае, для описания межатомного взаимодействия применяются многочастичные потенциалы [12-14,16], использование которых позволяет обеспечить устойчивость соответствующих систем, а также исследовать их механические и транспортные свойства при наличии структурных дефектов. В данной работе рассмотрена задача выбора ковалентного потенциала, позволяющего адекватно воспроизводить упругие свойства однослойного графена.

При моделировании реальных образцов графена расчёт межатомного взаимодействия требуют значительных объемов вычислений. Один из способов решения данной проблемы состоит в оптимизации алгоритмов для SIMD-подобных архитектур, в частности, для графических процессоров (GPU). Так как графические процессоры оптимизированы для решения задач компьютерной графики и рендеринга изображений, они изначально проектировались как устройства, содержащие большое количество параллельно работающих блоков. С появлением унифицированной архитектуры стало также возможно использовать GPU для вычислений общего назначения (GPGPU) на основе специальных технологий программирования, таких как CUDA [17], OpenCL [18], OpenACC [22].

В данной работе для реализации вычисления энергий и сил межатомного взаимодействия использован программный код авторской разработки на основе технологии OpenCL. Стандарт OpenCL предоставляет возможность работы с различными устройствами и архитектурами (NVidia, AMD, x86, Cell Be, ARM), что позволяет более эффективно использовать вычислительный потенциал гетерогенных систем на основе соответствующих моделей платформ и обеспечивает универсальность и переносимость алгоритмов.

Существует ряд задач, в которых использование графических процессоров позволяет получить значительный прирост производительности [15,17] при общем снижении энергопотребления. К одной из таких задач относится вычисление межатомного взаимодействия [19,23].

Потенциалы межатомного взаимодействия для моделирования углеродных наноструктур

Адекватное моделирование наноструктур требует тщательного подбора параметров потенциалов межатомного взаимодействия. Выбор соответствующего потенциала и его параметризация осуществляется на основе сравнения вычисленных значений определенных физических характеристик заданных структур с результатами экспериментов и квантово-механических расчётов. К таким характеристикам относится энергия, длина межатомной связи, энергия когезии на атом, энергия образования вакансий. Указанный набор характеристик используется для параметризации силовых полей AMBER, CHARMM, MM3 и OPLS, предназначенных для расчёта энергетики свойств крупных молекулярных систем, таких как белки, нуклеиновые

кислоты и др. Тем не менее, данные силовые поля не предназначены для расчёта механических характеристик углеродных наноструктур. Соответствующие потенциалы должны дополнительно учитывать многочастичный характер взаимодействия между атомами, что особенно важно для описания энергетики структур с низкой плотностью упаковки, содержащих дефекты.

Для описания механического поведения углеродных наноструктур и ковалентных кристаллов были разработаны многочастичные потенциалы семейства Терсоффа, основанные на механизме порядка связи. К ним относятся потенциалы Терсоффа [12,20,21], Бреннера [14,16], Маруямы [24,25], параметризация которых подбиралась с учетом удовлетворения значениям упругих модулей и фононных спектров [20]. Кроме того, довольно часто используются более простые по форме молекулярно-механические потенциалы, специально адаптированные для описания конкретных структур. В частности, для моделирования графена разработан потенциал, учитывающий зависимость энергии от угла между связями [26], а также потенциал РРВЕ-G, дополнительно вводящий зависимость энергии от диэдральных углов между плоскостями, образуемыми тройками атомов [27]. Параметризация указанных потенциалов подбиралась на основе сравнения энергий [26] и сил взаимодействия (AFM метод [27]) с результатами, полученными из DFT расчётов.

В связи с тем, что взаимодействие Ван-дер-Ваальса между соседними слоями в графите значительно слабее ковалентных взаимодействий между атомами углерода внутри слоя, для моделирования многослойных графеновых структур, в частности, для исследования дефектов в двуслойном графене [28], разработаны потенциалы семейства Колмогорова-Креспи [29], описывающие взаимодействие атомов соседних слоев графена.

Таким образом, для вычисления механических свойств графена разрабатываются многочастичные потенциалы взаимодействия, параметризация которых может быть достаточно сложной, что приводит к большому объёмам вычислений. Тем не менее, указанные потенциалы являются более точной моделью межатомного взаимодействия по сравнению с парными потенциалами, что позволяет удовлетворить большому набору значений макроскопических параметров. Кроме того, многочастичные потенциалы взаимодействия могут быть эффективно реализованы на параллельных вычислительных системах различных архитектур [19], в связи с локальностью взаимодействия, что во многом оправдывает их применение несмотря на высокую вычислительную стоимость.

Выбор ковалентного потенциала для вычисления механических свойств однослойного графена

В связи с относительно недавним открытием и получением графена в лабораторных условиях опубликовано не так много работ, посвященных экспериментальному определению упругих свойств монослоя графена. Существующие данные, которые были учтены при разработке потенциалов межатомного взаимодействия, в основном, получены из экспериментов с графитом [33], а также DFT расчетов [34].

С точки зрения исследования механики графена методами компьютерного моделирования представляет интерес выбор потенциала взаимодействия, позволяющего получить результаты близкие к эксперименту. Тем не менее, выбор соответствующего потенциала является компромиссом, так как даже наиболее сложные потенциалы семейства Терсоффа не учитывают все экспериментальные данные об упругих модулях графена, а их экспериментальное определение производится со значительной погрешностью [33].

Рассмотрим методику вычисления механических свойств однослойного графена на основе заданного потенциала ковалентного взаимодействия. Данный подход позволяет вычислить основные механические характеристики графена в предположении линейного упругого деформирования в соответствии с законом Гука. Вычисление производится для периодического слоя графена с небольшим числом атомов и состоит из следующих этапов:

- Вычисление равновесной длины связи.
- Вычисление коэффициента Пуассона.
- Вычисление модуля Юнга.

Периодические граничные условия широко используются в атомистическом моделировании, что связано с существованием различных аналитических приближений, сформулированных для квазибесконечных образцов и применяемых для сопоставления результатов с численным моделированием. Кроме того, использование периодических граничных условий позволяет исключить краевые эффекты, оказывающие заметное влияние на результат вычислений и требующие дополнительных исследований. Применяемые в данной работе периодические условия состоят в предположении, что каждый из атомов в расчётной области (суперячейке) взаимодействует только с остальными атомами в её пределах, а также с их образами в соседних суперячейках. Данный подход называется правилом ближайшего образа и обусловлен конечностью области взаимодействия в связи с короткодействующим характером применяемых в данной работе потенциалов. Последнее позволяет при вычислении межатомного взаимодействия использовать списки соседей атомов, что значительно снижает количество вычислений для малых областей отсечения.

Под равновесной длиной связи понимается длина связи, соответствующая минимальному значению энергии когезии образца. Вычисление энергии производится для слоя графена, состоящего из 4096 атомов, в диапазоне длин связей 1.37 – 1.51 Å с шагом по длине связи 0.024 Å. Тем самым, для заданного образца, состоящего из ячеек, образующих правильные шестиугольники, производится вариация лишь одного параметра

— значения длины связи. Так как нас интересуют небольшие растяжения графена (~ 0.1%), то и длина связи должна быть известна с максимальной точностью (в Таблице 1 приведены значения длин связей, вычисленные до 6 знака). В связи с этим, вычисленное значение выбирается в качестве начального приближения для метода золотого сечения, который позволяет повысить точность вычисления в предположении унимодальности функции энергии. Погрешность метода определяется заранее заданным числом δ .

Коэффициент Пуассона – это одна из физических характеристик материала, равная отношению абсолютных значений относительной поперечной деформации элемента тела к его относительной продольной деформации:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (1)$$

Для вычисления коэффициента Пуассона рассматривается периодический слой графена с равновесной длиной связи, вычисленной на предыдущем этапе. Далее производится растяжение ячейки вдоль направления x («кресло») на 0.1% с вариацией растяжения вдоль направления y («зигзаг») от -0.1% до 0.1% с заранее заданным шагом. Коэффициентом Пуассона является значение, вычисленное по формуле (1) и соответствующее минимальному значению энергии когезии образца. Уточненное значение коэффициента Пуассона определяется минимумом квадратичной зависимости энергии от растяжения вдоль y . Подгонка функции энергии осуществляется методом наименьших квадратов.

Модуль Юнга E может быть найден на основе соотношения между энергией когезии W и относительным удлинением образца ε :

$$W = \frac{1}{2} E V_0 \varepsilon^2 \quad (2)$$

Исходный объем V_0 образца определяется следующим образом:

$$V_0 = N_x L_x N_y L_y d = 3\sqrt{3} l^2 N_x N_y d \quad (3)$$

Здесь N_x , N_y – число элементарных ячеек вдоль направлений «кресло» и «зигзаг» соответственно; L_x , L_y – размеры элементарных ячеек вдоль направлений «кресло» и «зигзаг» соответственно; d – расстояние между соседними слоями графена; l – равновесная длина связи.

Вычисления значения E производится на основе линейной регрессии W по ε^2 путем вычисления потенциальной энергии взаимодействия W для различных значений относительного удлинения образца ε вдоль направления «кресло». При вычислении модуля Юнга, соответствующего заданному потенциалу взаимодействия, используются предварительно вычисленные значения равновесной длины связи и коэффициента Пуассона. При этом, значение коэффициента Пуассона должно соответствовать минимальному значению коэффициента наклона соответствующей линейной зависимости W от ε^2 . Вариация относительного удлинения образца ε в сочетании с коэффициентом Пуассона, начальное приближение к которому найдено на предыдущем этапе требует проведения множественных расчётов межатомного взаимодействия, которое можно значительно ускорить в случае реализации алгоритмов с использованием технологии OpenCL с последующим запуском на GPU [19].

Результаты вычисления равновесной длины связи, коэффициента Пуассона и модуля Юнга приведены в разделе 4.

Программная реализация

Расчёт межатомного взаимодействия относится к наиболее трудоемким этапам методов молекулярной динамики [30] и Монте-Карло [31], а усложненная параметрическая форма многочастичных потенциалов приводит к значительному объему вычислений. Это делает актуальным построение параллельных алгоритмов ускорения его расчёта. Один из способов их построения состоит в переносе на графический процессор (GPU).

Применение графических процессоров позволяет добиться увеличения скорости выполнения расчёта межатомного взаимодействия [19], что связано с определенными преимуществами GPU, к которым относятся большее число процессорных ядер, высокая пропускная способность памяти и RISC архитектура на уровне инструкций. Тем не менее, для раскрытия преимуществ графических процессоров необходимо адаптировать алгоритмы к потоковой модели вычислений, используя специальные технологии программирования, такие как CUDA [17] и OpenCL [18]. В данной работе для реализации алгоритмов молекулярной динамики и межатомного взаимодействия был использован стандарт OpenCL, позволяющий обеспечить совместимость с архитектурой x86, а также возможность работы с GPU архитектурами AMD и ARM.

Методы классической молекулярной динамики и минимизации энергии в сочетании с различными потенциалами многочастичного взаимодействия реализованы в едином программном комплексе MDOpenCL. Расчёты межатомного взаимодействия для всех потенциалов кроме Бреннера II поколения (REBO) были произведены на графическом процессоре Nvidia GTX 470. Сравнение производительности различных вариантов GPU алгоритмов вычисления многочастичного взаимодействия рассмотрено в работе [19]. Потенциал Бреннера

II поколения вычислялся на центральном процессоре Intel Core i5 760 с помощью программного комплекса LAMMPS [32].

Результаты вычислений

Вычислительный эксперимент играет значительную роль в исследовании углеродных наноструктур, позволяя получать разнообразную информацию об их свойствах, а также задавать произвольный набор дефектов. Тем не менее, основной проблемой, возникающей при моделировании остается адекватность результата расчёта и его соответствие существующим на данный момент экспериментальным данным. Успешное решение данной задачи, возникающей при исследовании механики графена во многом зависит от правильности подбора потенциала межатомного взаимодействия и его параметризации. Для выбора классического потенциала межатомного взаимодействия с целью дальнейших исследований, была произведена оценка равновесной длины связи, коэффициента Пуассона и модуля Юнга бездефектного плоского монослоя графена для различных потенциалов межатомного взаимодействия (Таблица 1). Параметризация указанных потенциалов совпадает с данными авторов статей [16,20,24,27].

Таблица 1. Значения механические характеристики однослойного графена для различных потенциалов

Потенциал\Механические характеристики	Равновесная длина связи	Коэффициент Пуассона	Модуль Юнга
Потенциал Терсоффа [14]	1.460595	-0.184	1.119
Потенциал Маруямы [19]	1.419445	0.097	0.535
Потенциал Бреннера II поколения (REBO) [13]	1.397615	0.117	1.084
Потенциал PPBE-G [17]	1.447375	0.284	0.865
Эксперимент	1.420	0.249	1.020

Несмотря на то, что для моделирования углеродных наноструктур реализованы достаточно сложные потенциалы межатомного взаимодействия [12-14], параметризация которых тщательно подбирались для расчёта различных структур [35], имеет место значительный разброс (Таблица 1) результатов расчётов механических свойств в зависимости от выбранного потенциала и методики вычисления. Наиболее близкие к эксперименту значения, полученные на основе описанной методики, дают потенциалы REBO и PPBE-G. Таким образом, для адекватного вычисления механических свойств графена, в общем случае, необходим дополнительный подбор и оптимизация параметров существующих потенциалов межатомного взаимодействия.

Заключение

Основная проблема построения высокопроизводительных алгоритмов для гибридных вычислительных систем состоит в их оптимизации для выполнения на арифметических ускорителях. Вычисление межатомного взаимодействия могут быть эффективно реализовано на параллельных вычислительных системах SIMD типа, в частности, на графических ускорителях (GPU). В данной работе для программирования GPU использована технология OpenCL, позволяющая получить значительное ускорение по сравнению с однопоточным алгоритмом [19]. Ускорения алгоритмов многочастичного взаимодействия является необходимым этапом создания молекулярно-динамического кода для исследования механики реальных образцов графена, а также многослойных графеновых систем, содержащих различные дефекты.

Обзор литературы, приведенный в работе [36], показывает, что абсолютное большинство известных многочастичных потенциалов неправильно описывают механические свойства графена (в частности, коэффициент Пуассона). Согласно результатам, приведенным в работах [36, 37], среди многочастичных потенциалов наиболее точно упругие свойства графена описывает потенциал REBO [16], что подтвердилось результатами данной работы.

С помощью реализованной в программном пакете MDOpenCL авторской методики вычисления механических свойств графена показано, что потенциалы на основе механизма порядка связи, в целом, дают удовлетворительные результаты, с наилучшим соответствием эксперименту для потенциала Бреннера II рода (REBO).

Данная работа подтверждает, что адекватного результата можно также добиться с использованием специально разработанного молекулярно-механического потенциала PPBE-G, что согласуется с выводами авторов [27]. Указанный потенциал был выбран в качестве базового для исследований механических характеристик графеновых структур.

ЛИТЕРАТУРА:

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science 22 October 2004: Vol. 306 no. 5696 pp. 666-669.
2. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. // Science. 2008. V. 321. № 385. P. 385-388.
3. Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff Graphene-based polymer nanocomposites. Polymer. Volume 52, Issue 1, 7 January 2011, P. 5-25.

4. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Nature Nanotechnol.* 5, 574 (2010).
5. Bichoutskaia E., Popov A. M., Lozovik Y. E., Ershova O. V., Lebedeva I.V., and Knizhnik A. A. Modeling of an ultrahigh-frequency resonator based on the relative vibrations of carbon nanotubes. // *Phys. Rev. B* 80, 165427 (2009).
6. Bunch J.S., van der Zande A.M., Verbridge S.S. et al. // *Science*. 2007. V. 315. № 490. P. 490–493.
7. И.Е. Беринский // *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ*. 2010. № 104. С. 13–20.
8. Р.В. Гольдштейн, А.В. Ченцов // *Изв. РАН. МТТ*. 2005. № 4. С. 57–74.
9. Р.В. Гольдштейн *Механика микро- и наноструктур. Наноиндентирование. Учебное пособие. Можайский полиграфический комбинат*, 2011.
10. В. А. Кузькин, А. М. Кривцов Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы. // *Доклады Академии Наук*, 2011, том 440, № 4, с. 476–479.
11. Е.А. Иванова, А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов // *ПММ*. 2007. Т. 71. В. 4. С. 595–615.
12. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B.*, 1988, V. 37, p. 6991–7000.
13. Brenner D.W. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // *Phys. Rev. B.*, 1990, V. 42, p. 9458–9471.
14. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 6472.
15. Минкин А.С. Решение уравнения Пуассона методом Фурье с использованием графического процессора. Новые Информационные Технологии: сборник трудов XIV научно-технической конференции. – М., МГУПИ, 2011, с.122-126.
16. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., et al. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2002. № 14. P. 783–802.
17. А.В. Боресков, А.А. Харламов, Основы работы с технологией CUDA. Издательство "ДМК Пресс", 2010.
18. B. Gaster, L. Howes, D.R. Kaeli, P. Mistry, D. Schaa *Heterogeneous Computing with OpenCL*. Morgan Kaufmann. 2011.
19. А. А. Книжник, А. С. Минкин, Б. В. Потапкин Особенности реализации многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия на гетерогенных вычислительных системах. *Матем. Моделирование*, 2013, 25:10, 123–136.
20. Tersoff, J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters* 61, 25 (1988): 2879.
21. J. Tersoff Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B* 1989, 39, p. 5566-5568.
22. OpenACC: <http://en.wikipedia.org/wiki/OpenACC>
23. Книжник А.А., Минкин А.С. О реализации метода молекулярной динамики на графических процессорах. Новые Информационные Технологии: сборник трудов XV научно-технической конференции. – М., МГУПИ, 2012, с. 66-69.
24. Y. Yamaguchi and S. Maruyama A Molecular Dynamics Simulation of the Fullerene Formation Process. *Chem. Phys. Lett.*, (1998), 286, (3,4), 336-342.
25. Shigeo Maruyama Molecular Dynamics Method for Microscale Heat Transfer. W. J. Minkowycz and E. M. Sparrow (Eds), *Advances in Numerical Heat Transfer*, vol. 2, Chap. 6, pp. 189-226, Taylor & Francis, New York, 2000.
26. G. Kalosakas, N. N. Lathiotakis, C. Galiotis and K. Papagelis In-plane force fields and elastic properties of graphene. *J. Appl. Phys.* 113, 134307 (2013).
27. Wei D, Song Y, Wang F A simple molecular mechanics potential for μm scale graphene simulations from the adaptive force matching method. *J Chem Phys.* 2011 May 14;134(18):184704. doi: 10.1063/1.3589163.
28. Irina V. Lebedeva, Andrey A. Knizhnik, Andrey M. Popov, Yurii E. Lozovikda and Boris V. Potapkin Interlayer interaction and relative vibrations of bilayer graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,13, P. 5687-5695.
29. A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2005, 71, 235415.
30. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, New York, 1990.
31. Bielajew A.F. Fundamentals of the Monte Carlo method for neutral and charged particle transport.[online]: <http://www-personal.umich.edu/~bielajew/MCBook/book.pdf>
32. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comp. Phys.* 117 (1995) 1-19.
33. И.Е. Беринский, А.М. Кривцов Об использовании многочастичных межатомных потенциалов для расчёта упругих характеристик графена и алмаза // *Изв. РАН. МТТ*. 2010. № 6. С. 60-85.
34. Fang Liu, Pingbing Ming, and Ju Li Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Phys. Rev. B* 76, 064120.
35. И.Е. Беринский, А.М. Кривцов Об использовании многочастичных межатомных потенциалов для расчёта упругих характеристик графена и алмаза // *Изв. РАН. МТТ*. 2010. № 6. С. 60-85.
36. Gupta S.S., Batra R.C. // *J. Comput. and Theor. Nanosci.* 2010. V. 7. P. 1–14.
37. Zhao H., Alurua N.R. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 064321.

