

Rol de la polarizabilidad en la deformación y ruptura de hojas de grafeno

Enrique Wagemann Herrera¹, Pablo Caniu Villablanca², Elton Oyarzúa Vargas³, Cristian Alberto Cuevas Barraza⁴

¹Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Concepción, Chile. Email: ewagemann@udec.cl

²Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Concepción, Chile. Email: pcaniu2018@udec.cl

³Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences (Nat), Aarhus University, Dinamarca. Email: eoyarzua@chem.au.dk

⁴Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Concepción, Chile. Email: crcuevas@udec.cl

Resumen

En este estudio, se utilizaron simulaciones de dinámica molecular para investigar el impacto de la polarizabilidad en las propiedades mecánicas del grafeno mono y multicapa. Se realizaron ensayos de tracción simulados en grafeno de 1, 2 y 3 capas, comparando modelos que consideran y no consideran la polarizabilidad. A partir de las curvas de tensión-deformación (σ vs. ϵ), se determinó el módulo elástico, obteniéndose valores entre 923.1 y 957.5 GPa para el grafeno no polarizable y entre 899.6 y 932.1 GPa para el grafeno polarizable. Los resultados indican que la polarizabilidad introduce una ligera flexibilización del material, aunque su efecto en la zona elástica es mínimo. No obstante, la polarizabilidad reduce significativamente la resistencia a la tracción del grafeno, resultando en fracturas más tempranas debido a la inestabilización de los enlaces C-C por la presencia de dipolos no permanentes en los átomos de carbono. Estos resultados permiten fortalecer modelos ya existentes para simular las propiedades mecánicas del grafeno.

Palabras clave: Grafeno, Dinámica Molecular, Deformación, Propiedades mecánicas.

Abstract

In this study, molecular dynamics simulations were used to investigate the impact of polarizability on the mechanical properties of monolayer and multilayer graphene. Tensile tests were simulated on graphene with 1, 2, and 3 layers, comparing models that consider and do not consider polarizability. From the stress-strain curves (σ vs. ϵ), the elastic modulus was determined, with values ranging from 923.1 to 957.5 GPa for non-polarizable graphene and from 899.6 to 932.1 GPa for polarizable graphene. The results indicate that polarizability introduces a slight flexibility to the material, although its effect in the elastic region is minimal. However, polarizability significantly reduces the tensile strength of graphene, resulting in earlier fractures due to the destabilization of C-C bonds by the presence of non-permanent dipoles in carbon atoms. These findings help strengthen existing models for simulating the mechanical properties of graphene.

Keywords: Graphene, Molecular Dynamics, Deformation, Mechanical properties

1. Introducción

El grafeno[1] (GE) es un material bidimensional compuesto por átomos de carbono (C) dispuestos en una estructura hexagonal similar a un panal de abejas. La estructura molecular del grafeno le confiere a este material una serie de extraordinarias propiedades físicas, como alta conductividad térmica[2], alta conductividad eléctrica[3], resistencia mecánica excepcional[4], y flexibilidad[5]. Estas propiedades hacen del grafeno un material prometedor para diversas aplicaciones tecnológicas, que incluyen la fabricación

de dispositivos electrónicos[6], sensores[5], materiales compuestos[7], y sistemas de almacenamiento de energía[8].

A pesar de las notables propiedades del grafeno, su comportamiento bajo deformación y las condiciones que conducen a su ruptura son áreas de investigación que aún requieren una comprensión más profunda. La deformación y la ruptura de las hojas de grafeno están influenciadas por la naturaleza atómica de las estructuras primordiales que conforman este material. Particularmente, la naturaleza de sus enlaces

intramoleculares (de tipo sp^2) juega un rol fundamental sobre las propiedades mecánicas del GE. De esta forma, un factor que podría tener un impacto significativo es la polarizabilidad de los átomos de carbono.

La polarizabilidad, una medida de la deformabilidad electrónica de un átomo en respuesta a un campo eléctrico, puede afectar significativamente las interacciones interatómicas y, por ende, las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, la relación específica entre la polarizabilidad y las propiedades del grafeno deformado aún no se comprende completamente. Entender cómo la polarizabilidad influye en la respuesta mecánica del grafeno durante la deformación y hasta la ruptura es fundamental para desarrollar aplicaciones más robustas y optimizadas de este material versátil.

En este estudio, se utiliza simulaciones de dinámica molecular (MD) para investigar cómo la polarizabilidad influye en el proceso de deformación y eventual ruptura de hojas de grafeno monocapa y multicapa. Las simulaciones de MD permiten modelar el comportamiento de hojas de grafeno monocapa y multicapa bajo diferentes condiciones de tensión, proporcionando una visión detallada a nivel atómico de los mecanismos involucrados en la deformación y la ruptura del grafeno. Se compara dos modelos de grafeno: un primer modelo, en el que la polarizabilidad no es considerada y un segundo modelo, que suma al primer modelo la polarizabilidad de los átomos de C mediante el uso de osciladores de Drude.

2. Metodología

Todas las simulaciones de MD se desarrollan mediante el paquete de software Large-scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)[9]. La visualización de las simulaciones se realiza utilizando el Open Visualization Tool (OVITO)[10]. Las simulaciones imitan ensayos de tracción unidireccionales mediante la extensión progresiva de la caja de simulación en una de las direcciones principales de la hoja de grafeno.

El sistema simulado consiste en una o múltiples hojas de grafeno apiladas. En la figura 1 se presenta un snapshot del sistema simulado. El sistema es periódico en las direcciones x y y , de manera que la hoja de grafeno es periódica (se enlaza consigo mismo a través de los límites de la caja de simulación). En la dirección z , se emplea condiciones de contorno no periódicas, de manera que el sistema no interactúa consigo mismo en esta dirección.

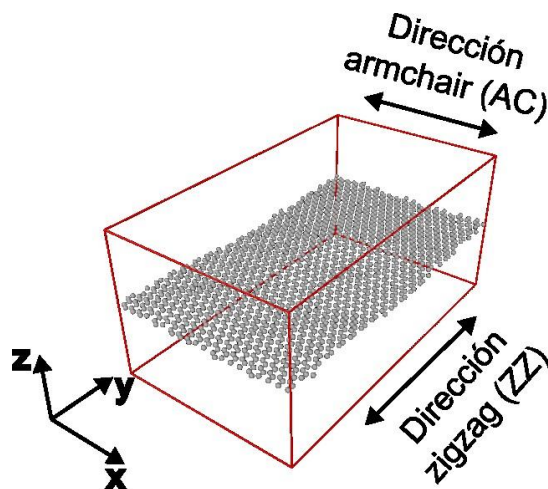


Figura 1. Representación esquemática del sistema simulado. Una lámina de grafeno, periódica en las direcciones x y y , es deformada mediante el aumento progresivo de la caja de simulación en la dirección armchair (AC) o zigzag (ZZ). Las líneas rojas representan los límites de la caja de simulación. Las esferas grises representan los átomos de carbono que componen a la lámina de grafeno. Fuente: elaboración propia

En todas las simulaciones, se emplea un paso de tiempo de 1fs. Las interacciones intramoleculares de la hoja de grafeno son modeladas mediante un potencial de tipo Tersoff, calibrado para reproducir las propiedades mecánicas del grafeno[11]. En los casos que consideran más de una capa de grafeno, la interacción de tipo van der Waals entre capas es descrita con un potencial de Lennard-Jones (12-6) con parámetros[12]: $\sigma = 3.414 \text{ \AA}$ y $\epsilon = 0.2312 \text{ kJ/mol}$, los cuales reproducen distancias entre capas de 3.4 \AA . La polarizabilidad del grafeno es modelada mediante el uso de osciladores de Drude[13]. En este modelo, la polarización es simulada mediante el uso de dos cargas puntuales con signos opuestos: la Partícula de Drude (DP) y el Núcleo de Drude (DC). En este sistema, se asigna un DC a cada átomo de C que conforma la hoja de grafeno. A cada DC, se enlaza un DP mediante un potencial de Hooke. Las Partículas de Drude poseen una masa de 0.4 g/mol , la cual se sustrae de la masa de cada átomo de carbono, de manera de no modificar la masa total del sistema. Los parámetros empleados son obtenidos de la ref. [14] y fueron calibrados para reproducir propiedades interfaciales en sistema agua-grafeno mediante simulaciones cuánticas.

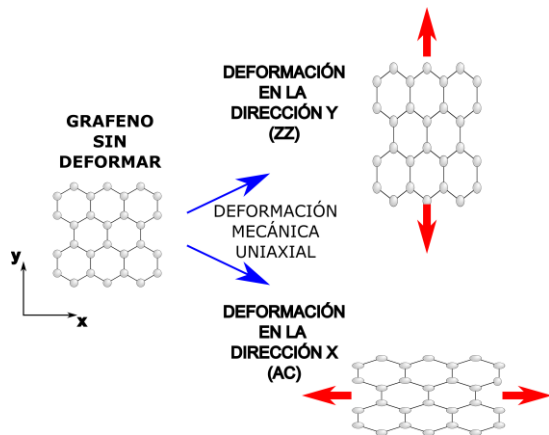


Figura 2. Deformación mecánica en el plano de una monocapa de grafeno. Se presentan dos tipos de deformaciones uniaxiales: en la dirección y (dirección ZZ) y en la dirección x (dirección AC). Fuente: elaboración propia

El sistema se equilibra en el ensemble $NP_{xy}T$ (Número de partículas, Presión y Temperaturas constantes) a una temperatura de 300 K y presión de 1 bar por 500 ps. En esta primera etapa, se aplica un termostato de Nose-Hoover con una constante de acoplamiento de 100 fs. La presión del sistema es controlada mediante el uso de un baróstato de Nose-Hoover en las direcciones x y y (notar que no se aplica el baróstato en la dirección z , normal al plano de la hoja de grafeno) con una constante de acoplamiento de 1000 fs.

Una vez logrado el equilibrio, el sistema es sometido a una de dos deformaciones uniaxiales: en la dirección x (dirección AC) o en la dirección y (dirección ZZ). Estas deformaciones son representadas en la figura 2. Notar que ambas simulaciones son independientes y solo comparten su condición inicial. Estas simulaciones buscan imitar un ensayo de tracción y son realizadas mediante el aumento progresivo de una de las longitudes de la caja de simulación. La deformación de la hoja de grafeno mediante este método se logra debido a que el sistema es periódico, por lo que el material buscará permanecer enlazado. El aumento del tamaño de la caja se realiza a una razón de 1 Å/fs. Las simulaciones son desarrolladas en el ensemble NP_iT , donde i denota la dirección normal a la dirección en la que se está realizando la deformación, a una temperatura de 300 K y presión de 1 bar. El baróstato solo es aplicado en la dirección normal a la deformación (por ejemplo, si se deforma en la dirección x , el baróstato solo es aplicado en la dirección y).

2.1. Resultados

En la figura 3 se esquematiza el desarrollo de una de las simulaciones realizadas (grafeno monocapa, deformación en la dirección y). En esta figura se presentan tres fases: una primera fase de equilibrio ($\epsilon = 0$), una segunda fase en la que el grafeno ya se encuentra deformado ($\epsilon = 0.1$) y una tercera fase en la que, como resultado de la deformación impuesta, el grafeno ya alcanzó su punto crítico y se rompe ($\epsilon = 0.26$). Es importante destacar que la ruptura del grafeno (en las simulaciones) ocurre de manera casi instantánea, por lo que no es posible identificar los mecanismos involucrados en los rangos de tiempo empleados. Las simulaciones de deformación (y ruptura) del grafeno presentan morfologías similares para el caso con deformación en la dirección AC.

La resistencia a la deformación ejercida por la hoja de grafeno se caracteriza mediante el tensor de esfuerzo, particularmente su componente σ_{ii} , con i la dirección de la deformación aplicada. El tensor de esfuerzos se extrae directamente de las simulaciones. La tasa de deformación ϵ se calcula mediante la ecuación (1):

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (1)$$

En la ecuación (2), L representa la longitud de la hoja de grafeno en el instante evaluado y L_0 la longitud de equilibrio de la hoja. Estos valores son calculados en base a la longitud de la caja computacional en la dirección deformada. La longitud de equilibrio se estima a partir del promedio de la longitud de la caja durante los últimos 250 ps en las simulaciones de equilibrio en el ensemble $NP_{xy}T$. Las longitudes de equilibrio calculadas son de:

En la figura 4 a se presenta la curva tensión-deformación para grafeno no polarizable de 1, 2 y 3 capas. En esta figura es posible identificar una primera zona elástica hasta una deformación aproximada de $\epsilon = 0.05$, la cual está caracterizada por una zona lineal en la curva σ vs. ϵ (ver figura 4 b). La pérdida de la linealidad para deformaciones mayores sugiere el comportamiento plástico del material hasta su ruptura en aproximadamente $\epsilon = 0.21$ para grafeno compuesto por tres capas. Esta ruptura está caracterizada por una disminución repentina de σ . Durante la ruptura, se observa el rompimiento de enlaces en la zona de fractura, de manera que se destruyen los anillos bencénicos del grafeno. De igual forma, la ruptura del grafeno se caracteriza por la presencia de flagelos que conectan los límites de la fractura. Se espera que para grados de deformación mayores, dichos flagelos también sufran la ruptura de los enlaces de C, pero dicho fenómeno no fue observado en el rango de ϵ simulado. Notar además que se observó la ruptura del grafeno en algunos de los casos simulados, mas no en

todos (por ejemplo, en la figura 4ª es posible observar que solo el grafeno de tres capas logró fracturarse).

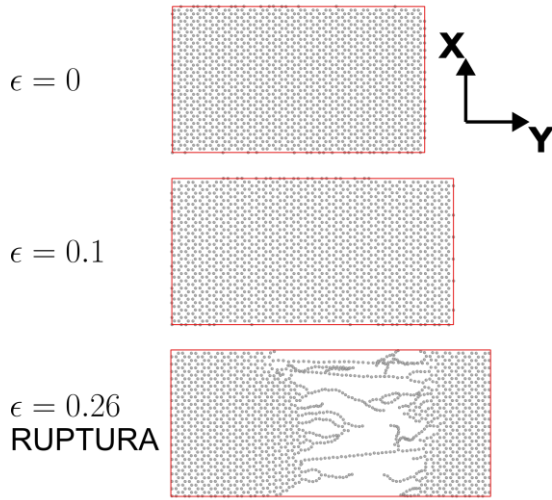


Figura 3. Deformación mecánica en el plano de una monocapa de grafeno. Se presentan dos tipos de deformaciones uniaxiales: en la dirección y (dirección ZZ) y en la dirección x (dirección AC). Fuente: elaboración propia

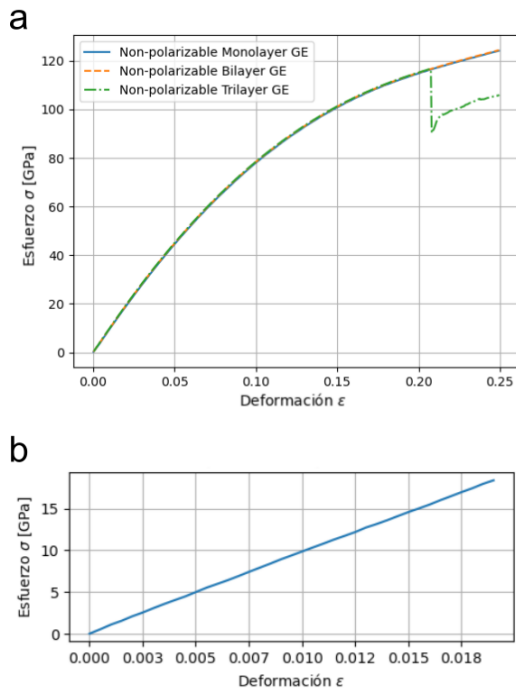


Figura 4. a) Curva tensión-deformación para grafeno no polarizable de 1, 2 y 3 capas para una deformación uniaxial en la dirección zigzag (ZZ). b) Zoom a la zona elástica de la curva tensión-deformación para grafeno no polarizable de 1 Fuente: elaboración propia

La zona elástica se caracteriza mediante el el módulo elástico (E). Dicho valor se calcula a partir del esfuerzo σ_{ii} , de acuerdo con la ecuación (2):

$$E = \frac{\partial \sigma_{ii}}{\partial \epsilon} \quad (2)$$

La pendiente es estimada mediante un ajuste móvil lineal de la zona elástica. En la tabla 1 se presenta los módulos elásticos calculados para grafeno no polarizable de 1 a 3 capas en las direcciones AC y ZZ. Como se puede observar en esta tabla, los valores calculados se encuentran en un rango entre 923.1 GPa (para grafeno monocapa en la dirección AC) y 956.5 GPa (para grafeno de 3 capas en la dirección ZZ). De acuerdo con los valores calculados, aumentar el número de capas aumenta ligeramente el módulo elástico del material (de 942.8 GPa a 956.5 GPa en la dirección ZZ y de 923.1 GPa a 948.5 GPa en la dirección ZZ). Dicho comportamiento está asociado al efecto estabilizador que genera el apilamiento de más de una hoja de un material bidimensional. Es importante destacar que, si bien existe una diferencia entre los módulos elásticos calculados en la dirección AC y ZZ, esta diferencia es mínima. De esta forma, se puede inferir que las propiedades elásticas del grafeno son relativamente isotrópicas.

Tabla 1. Módulo elástico para sistemas de grafeno no polarizable

Grafeno no polarizable		
Número de capas	Dirección	Módulo elástico (GPa)
1	ZZ	942.8
1	AC	923.1
2	ZZ	956.5
2	AC	948.1
3	ZZ	957.5
3	AC	948.5

Con respecto al efecto de la polarizabilidad sobre las propiedades elásticas, en la tabla 2 se presentan los módulos elásticos para los sistemas que consideran la polarizabilidad del grafeno. A partir de los valores calculados, es posible identificar nuevamente que, a medida que aumentan el número de capas, el módulo elástico también aumenta. Al comparar los valores calculados para su contraparte no polarizable, es posible identificar que la polarizabilidad del grafeno reduce ligeramente el valor del módulo elástico (de manera que el material se flexibiliza). El origen de dicho comportamiento puede estar asociado a la inestabilización de los enlaces C-C debido a la presencia del dipolo no permanente en cada átomo de carbono. Esta hipótesis será probada en estudios

futuros. A pesar de que existe una diferencia entre los módulos elásticos calculados, es importante destacar que dicha diferencia se encuentra en el orden del 2%. De esta forma, se puede inferir que la polarizabilidad del grafeno no posee mayor influencia sobre las propiedades mecánicas del material (al menos en la zona elástica).

Grafeno polarizable		
Número de capas	Dirección	Módulo elástico (GPa)
1	ZZ	909.0
1	AC	899.6
2	ZZ	919.6
2	AC	915.3
3	ZZ	932.1
3	AC	922.7

En cuanto al efecto de la polarizabilidad sobre el proceso de ruptura del grafeno, se identificó que la polarizabilidad reduce la resistencia a la tracción del material. Esta reducción resulta en fracturas tempranas para el grafeno polarizable y puede ser distinguida en la figura 5, donde se presenta las curvas σ vs. ϵ para grafeno polarizable y no polarizable en la dirección ZZ. Es esta curva es posible identificar que todos los casos de grafeno deformable presentan fracturas para grados de deformación menores a $\epsilon = 0.15$. En cambio, para los casos no polarizables, solo se logró la fractura del material para el caso con 3 láminas apiladas. Esta diferencia se puede deber a la ya discutida inestabilización que produce la polarizabilidad sobre los enlaces C-C que componen al grafeno.

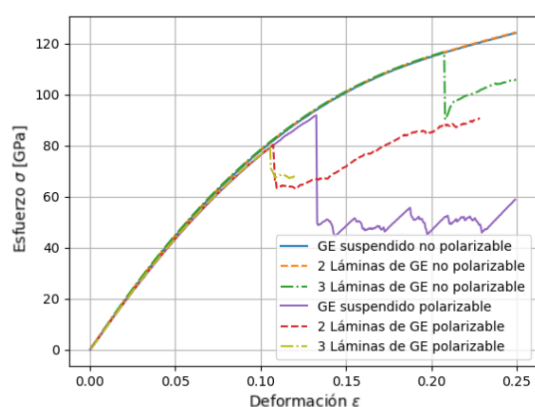


Figura 5. Curva tensión-deformación para grafeno polarizable y no polarizable de 1, 2 y 3 capas para una deformación uniaxial en la dirección zigzag (ZZ).

2.2. Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron simulaciones de dinámica molecular para evaluar el efecto de la polarizabilidad sobre las propiedades mecánicas del grafeno mono y multicapa. Mediante simulaciones que imitan ensayos de tracción, se extrajo curva σ vs. ϵ para grafeno de 1, 2 y 3 capas en las dos direcciones principales del plano que compone al materia (AC y ZZ). Se comparó dos modelos: grafeno no polarizable y grafeno polarizable. A partir de la zona lineal en las curvas σ vs. ϵ se calcula el módulo elástico, obteniéndose valores entre 923.1 y 957.5 GPa para grafeno no polarizable y módulos elásticos entre 899.6 y 932.1 GPa para grafeno polarizable. A partir de los valores calculados se establece que, si bien la polarizabilidad genera una flexibilización del material, su efecto es mínimo. En adición a la evaluación del módulo elástico, las simulaciones revela diferencias significativas en la resistencia a la tracción y el comportamiento de ruptura entre el grafeno polarizable y no polarizable. La polarizabilidad reduce la resistencia a la tracción del grafeno, resultando en fracturas tempranas para los sistemas polarizables en comparación con los no polarizables. Este comportamiento se asocia a la inestabilización de los enlaces C-C debido a la presencia de dipolos no permanentes en cada átomo de carbono. En futuras investigaciones, se recomienda explorar más a fondo los mecanismos atómicos detrás de la inestabilización de los enlaces C-C debido a la polarizabilidad y evaluar cómo diferentes configuraciones de grafeno, incluyendo la variación del número de capas y orientaciones, podrían influir en las propiedades observadas.

3. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por ANID bajo el proyecto FONDECYT de iniciación no. 11240551

4. Referencias

- [1] A. K. Geim, "Graphene: Status and prospects," 2009. doi: 10.1126/science.1158877.
- [2] A. A. Balandin *et al.*, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [3] B. Alemour, M. H. Yaacob, H. N. Lim, and M. R. Hassan, "Review of electrical properties of graphene conductive composites," 2018.
- [4] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," 2017. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.

- [5] E. Singh, M. Meyyappan, and H. S. Nalwa, "Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors," 2017. doi: 10.1021/acsami.7b07063.
- [6] T. H. Han, H. Kim, S. J. Kwon, and T. W. Lee, "Graphene-based flexible electronic devices," 2017. doi: 10.1016/j.mser.2017.05.001.
- [7] A. Castellanos-Gomez *et al.*, "Van der Waals heterostructures," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 2, no. 1, 2022, doi: 10.1038/s43586-022-00139-1.
- [8] A. G. Olabi, M. A. Abdelkareem, T. Wilberforce, and E. T. Sayed, "Application of graphene in energy storage device – A review," 2021. doi: 10.1016/j.rser.2020.110026.
- [9] A. P. Thompson *et al.*, "LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales," *Comput Phys Commun*, vol. 271, 2022, doi: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [10] A. Stukowski, "A. Stukowski, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18, 015012 (2010)," *Model Simul Mat Sci Eng*, vol. 18, no. 1, 2009.
- [11] L. Lindsay and D. A. Broido, "Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 81, no. 20, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.205441.
- [12] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, "Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 62, no. 19, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.13104.
- [13] A. D. Mackerell, "Empirical force fields for biological macromolecules: Overview and issues," 2004. doi: 10.1002/jcc.20082.
- [14] R. P. Misra and D. Blankschtein, "Insights on the Role of Many-Body Polarization Effects in the Wetting of Graphitic Surfaces by Water," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 50, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08891.