

Analiza naprezanja u jednoslojnom grafenu primjenom molekularne mehanike

Trapić, I.¹, Pezer, R.² i Sorić, J.¹

Sažetak

U svrhu usporedbe kontinuumskog i atomističkog pristupa modeliranju mehaničkih svojstava materijala određena je raspodjela naprezanja u realističnom 2D modelu metodama molekularne mehanike. Analitički rješiv problem koncentracije naprezanja u vlačno opterećenoj beskonačnoj ploči od linearnog materijala s kružnom rupom opterećenoj na vlak analiziran je primjenom molekularne mehanike simulacijom istezanja sloja grafena s kružnim otvorom. Međudjelovanje atoma modelirano je Tersoff potencijalom ugođenog za ugljik. Naprezanje po atomu je određeno Irving-Kirkwoodovom metodom korištenjem virijalnog izraza za naprezanje dok je volumen po atomu određen Voronoi tesalacijom. Numerički izračun navedenim metodama proveden je unutar programskog paketa *LAMMPS*. Posebno je analizirano stanje naprezanja u blizini ruba kružnog otvora. Jedan od razmatranih problema je odabir volumena usrednjavanja na atomskoj razini. Posebna pažnja posvećena je odabiru dimenzija i položaja volumena unutar kojeg se provode usrednjenja naprezanja po atomu. U rezultatima je određeno maksimalno naprezanje u neposrednoj blizini kružnog otvora koje je sukladno predviđanjima mehanike kontinuum.

Ključne riječi: *Grafen, Koncentracija naprezanja, Molekularna mehanika, LAMMPS.*

¹ Ivan Trapić, mag.ing.stroj., e-mail: ivan.trapic@fsb.hr,

Prof.dr.sc. Jurica Sorić, dipl.ing.stroj., e-mail: jurica.soric@fsb.hr,

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Katedra za mehaniku i čvrstoću, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, web: www.fsb.hr/inm/staff/

² Izv.prof.dr.sc. Robert Pezer, dipl.ing.fiz., e-mail: rpezer@simet.hr,

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Zavod za fizičku metalurgiju, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, web: www.simet.unizg.hr/o-fakultetu/Members/rpezer

1 Uvod

U mehanici kontinuuma naprezanje je veličina stanja koje je posljedica opterećenja i definirana je u svim točkama prostora razmatranog modela. Skokovite promjene u geometriji uzrokuju lokalni porast u iznosu naprezanja. Jedan od takvih slučajeva, koji je uz to analitički riješen, je koncentracija naprezanja na rubu kružnog otvora vlačno opterećene beskonačne ploče poznat kao Kirschov problem [1]. Prema analitičkom rješenju neposredno uz otvor za linearno elastičan materijal predviđa se naprezanje tri puta veće od naprezanja daleko od kružnog otvora.

U analizi materijala molekularnom mehanikom, materijal je modeliran međudjelovanjem između atoma od kojih je sačinjen. Takvim pristupom se dobiva struktura koja se sastoji od materijalnih točaka koje predstavljaju položaje atoma. Budući da je struktura atomistička, tenzor naprezanja se definira na odgovarajući način korištenjem virijalnog razvoja [2].

Kako bi se mogli usporediti rezultati raspodjele naprezanja u kontinuiranom i diskretnom modelu potrebno je izvršiti prostorno usrednjavanje atomističkog naprezanja. Takav pristup se zasniva na činjenici da je u mehanici kontinuuma naprezanje definirano na površinama diferencijalnog elementa koji unatoč infitezimalnim dimenzijama sadržava više atoma.

2 Model i metode

Numerički eksperimenti deformiranja jednoslojnog grafena provedeni su pomoću programskog paketa s otvorenim pristupom naziva LAMMPS (eng. **L**arge-**s**cale **A**tomic/**M**olecular **M**assively **P**arallel **S**imulator). LAMMPS sadržava brojne algoritme za formiranje i analizu atomskih modela što omogućava brzo i efikasno integriranje Newtonovih jednadžbi gibanja te analizu rezultata.

2.1 Tersoffov potencijal

U atomističkom modelu međudjelovanje je opisano Tersoffovim potencijalom prilagođenim za opis energetska svojstva te opis mehaničkih i strukturnih značajki ugljika [3]. Potencijal formalno sadrži dvočestične i tročestične članove koji određuju svojstva i dinamičko ponašanje atoma prilikom deformiranja. Tročestično međudjelovanje je nužno kako bi se kvantitativno modelirale strukturalne značajke faza ugljika kao što je kut od 120° između vrhova šesterokuta u grafenu. Za odabrani potencijal ukupna potencijalna energija E_p sustava sačinjenog od N atoma može se prikazati kao suma interakcija prikazanih jednadžbom (1). V_{ij} je potencijalna energija jednog para atoma čiji je raspis prikazan u jednadžbi (2) za $r_{ij} = r_i - r_j$. Tročestična interakcija ugrađena je u potencijal funkcijom ζ_{ij} koja sadrži kut θ_{ijk} koji zatvaraju radijvektori r_{ij} i r_{ik} što je vidljivo iz jednadžbe (3). Detaljni raspis potencijala s odgovarajućim parametrima dostupan je u [3] i [4].

$$E_p = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij} \quad (1)$$

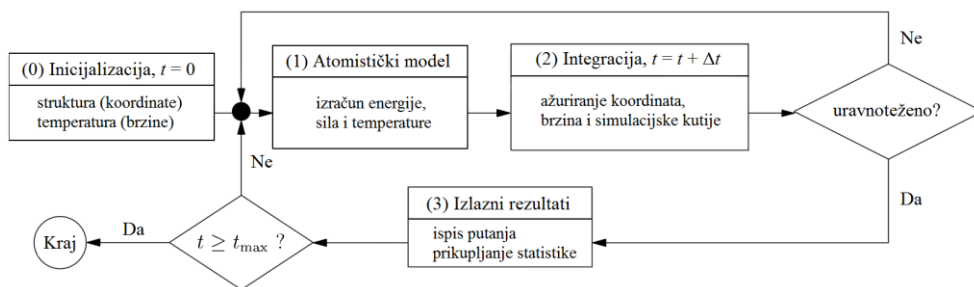
$$V_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \cdot [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_R(r_{ij})] \quad (2)$$

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{\frac{-1}{2n}}, \zeta_{ij} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i \neq j}}^N f_C(r_{ik}) \cdot g(\theta_{ijk}) \cdot \exp\left[\lambda_3^m \cdot (r_{ij} - r_{ik})^m\right]. \quad (3)$$

2.2 Simulacijski model

Budući da je grafen ravninska struktura, simulacijski prostor sveden je na dvije dimenzije onemogućavanjem pomaka atoma okomito na ravninu ploče. Početna struktura grafena je zadana bez kružnog otvora i relaksirana kako bi se uklonila sva naprezanja koja bi mogla proizaći iz geometrijski početno nametnutog prostornog rasporeda atoma. U središtu relaksirane strukture uveden je kružni otvor. Kako bi se postigla analogija između kontinuumskog i atomističkog modela, omjer između veličine otvora i dimenzija grafena je manji od 0,1. Relaksacija je ponovno provedena i na modelu s otvorom. U obje relaksacije zadan je izobarno-izotermni (NpT) ansambl u trajanju od 10 ps pri čemu je tlak na svim bridovima 0 Pa. Nakon relaksacije uvedena je vlačna sila, u smjeru osi y , na atome na jednom bridu dok je na nasuprotnom bridu spriječen pomak atoma u smjeru zadane sile. Na preostala dva brida zadani su periodični rubni uvjeti i NpT ansamblom osiguran tlak od 0 Pa. Analize su provedene za nekoliko različitih temperatura kako bi se utvrdio utjecaj termalne aktivacije odnosno utjecaja dinamičkog člana virijalnog naprezanja (prvi član sume u jednadžbi (4)). Tablica 1. sadrži parametre modela.

Vremenski razvoj sustava proveden je primjenom Verletovog algoritma [5]. U modelu, sile na atome su određene odabranim potencijalom i zadanim vanjskim silama. Verletov algoritam primijenjen je na model prilikom relaksacije i opterećenja silom. Slika 1. prikazuje dijagram toka vremenskog razvoja prilikom analize sustava primjenom molekularne mehanike.



Slika 1. Dijagram toka vremenskog razvoja sustava [6]

2.3 Volumen usrednjavanja

Kada se provodi usrednjavanje unutar premalog volumena, dobivene vrijednosti naprezanja sadrže prevelike prostorne varijacije koje nisu sukladne „zaglađenim“ vrijednostima kontinuumskog naprezanja. Ukoliko je pak volumen usrednjavanja prevelik, atomističko naprezanje je suviše „razmazano“ i nije u mogućnosti obuhvatiti lokalne gradijente kontinuumskog naprezanja. Između ta dva ekstrema stoga postoji raspon volumena usrednjavanja koji će moći ispravno prikazati naprezanje na kontinuumskoj razini interpretirajući stanje naprezanja na atomističkoj razini [7].

Tablica 1. Parametri modela

veličina modela prije početne relaksacije	$60.76 \times 61 \text{ nm}$
promjer otvora	6 nm
temperatura sustava	10, 100, 200, 300 K
broj atoma	139 160 (model bez otvora) 138 139 (model s otvorom)
vrijeme relaksacije	10 ps
brzina prirasta sile	$6 \cdot 10^{-4} \text{ nN/ps}$
dimenzije površina usrednjavanja	$1 \times 2 \text{ nm}$

Budući da je grafen modeliran u 2D prostoru, volumen usrednjavanja prelazi u površinu. Za izgled površine usrednjenja odabran je pravokutnik omjera stranica 1:2, pri čemu je dulja stranica paralelna s osi y . U svrhu točnijeg opisa naprezanja, susjedne površine usrednjavanja se međusobno preklapaju 50%. Na taj je način naprezanje jednog atoma uzeto u obzir unutar dvije površine usrednjavanja. Iznimka su atomi koji se nalaze na rubovima modela, ali budući da na tom mjestu nije prisutan veliki gradijent naprezanja, neće doći do gubitka točnosti rezultata.

2 Naprezanje u molekularnoj mehanici

Irwing i Kirkwood postavili su osnove definicije naprezanja u području molekularne mehanike [8]. U njihovoj formulaciji naprezanje je definirano diskretno primjenom Dirac delta funkcije. Izračun virijalnog naprezanja njihovom formulacijom unutar volumena $\Omega(r)$, gdje je r koordinata središta volumena, prikazan je u jednažbi (4). N označava broj atoma unutar volumena $\Omega(x)$, m_i je masa atoma, v_i je relativna brzina atoma u odnosu na srednju vrijednost brzine svih N atoma. f_{ij} i f_{ijk} označuju odgovarajuće dvočestičene i tročestične sile između atoma. Teoretski suma sadrži utjecaje N -čestičnih interakcija, ali budući da potencijal sadrži samo dvo- i tročestične interakcije, pored dinamičkog člana, nisu potrebni preostali članovi. Za zadanu konfiguraciju, sile na atome proizlaze izravno iz potencijala te stoga preostaje još samo procijeniti iznos volumena po atomu što je moguće učinkovito izvršiti Vroni tesalacijom [9]

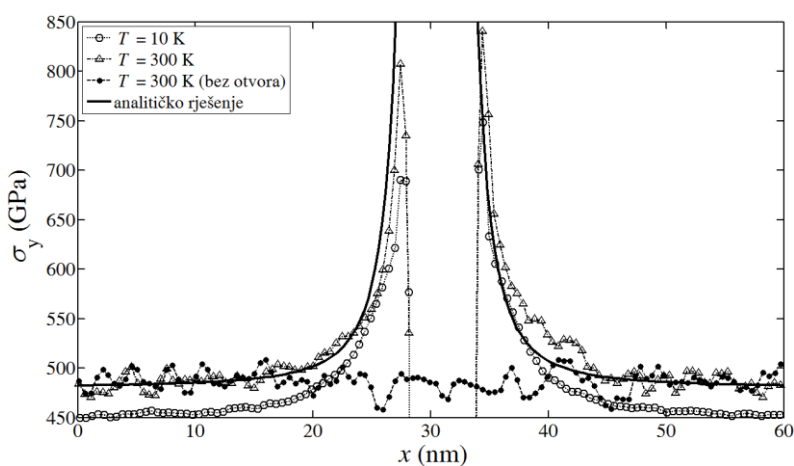
$$\sigma_v(r) = \frac{-1}{\Omega(r)} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_i \otimes v_i + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N f_{ij} \otimes r_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N f_{ijk} \otimes (r_{ij} + r_{ik}) + \dots \right). \quad (4)$$

4 Rezultati

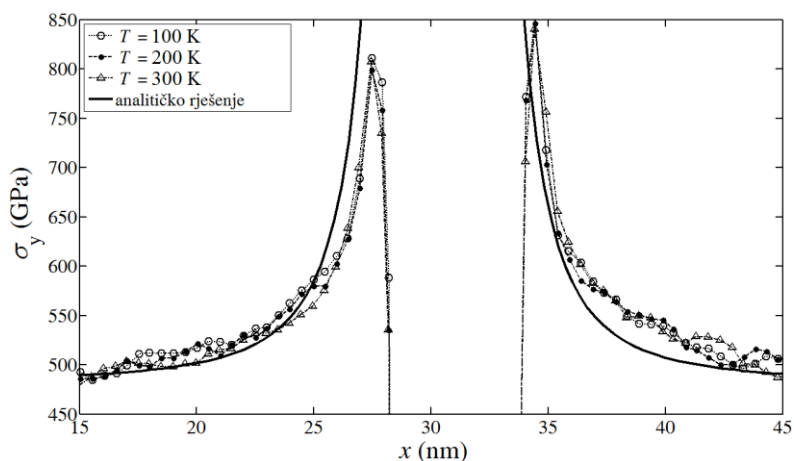
U rezultatima je analizirana raspodjela naprezanja σ_y odnosno normalnih naprezanja u smjeru zadane sile na atome. U dijagramima koordinata x označava položaj središta volumena usrednjavanja. Za usporedbu s kontinuumskim rješenjima središta volumena su postavljena na simetrali otvora paralelnom s osi x . Analitičke vrijednosti naprezanja konstruirane su prema Kirschovom rješenju za naprezanje duž osi simetrije. Svi rezultati su razmatrani u istom vremenskom trenutku, 100 ps nakon početka primjenjivanja sile.

Slika 2. prikazuje raspodjelu naprezanja oko kružnog otvora. Iznos nominalnog naprezanja $\sigma_\infty = 480 \text{ GPa}$, koje bi opterećivalo beskonačnu ploču, određen je pomoću modela bez otvora. Maksimalan iznos naprezanja prema mehanici kontinuuma za linearni materijal je

tri puta veće od nominalnog odnosno 1440 GPa (vrh krivulje nije prikazan). Maksimalno naprezanje koje se ostvaruje za grafen pri sobnoj temperaturi je 825 GPa što je 1,75 puta veće od σ_∞ . Međutim, iz dijagrama je vidljivo da naprezanje na atomskoj razini prati jednaki trend raspodjele kao i naprezanje kontinuumskeg modela. Nagli pad atomističkog naprezanja nakon što je postignut maksimum je posljedica realnih značajki sustava jer atomi uz rub otvora imaju drukčiji okoliš prema atomima udaljenim od granica te je stoga manje i naprezanje kojem su izloženi. Za usporedbu rezultata, dodana je krivulja raspodjele naprezanja za grafen pri temperaturi bliskoj apsolutnoj nuli odnosno 10 K, kada je utjecaj termičke aktivacije atoma znatno manji. U tom slučaju za istu nametnutu silu ostvaruje se manje σ_∞ naprezanje u modelu (450 GPa naspram 480 GPa), a omjer između maksimalnog naprezanja na rubu otvora i σ_∞ se smanjio na 1,53.



Slika 2. Usporedba raspodjele naprezanja σ_y uz kružni otvor za grafen s otvorom i bez njega



Slika 3. Detalj raspodjele naprezanja σ_y uz kružni otvor pri različitim temperaturama

Slika 3. prikazuje raspodjelu naprezanja za različite temperature neposredno uz kružni otvor grafena gdje je gradijent naprezanja najizraženiji. Iz dijagrama je vidljivo da raspodjela naprezanja ostaje nepromijenjena za temperaturni raspon od 100 do 300 K.

5 Zaključak

U okviru ovoga rada analizirano je stanje naprezanja sloja grafena u ravnini metodama molekularne mehanike korištenjem realističnog potencijala međudjelovanja ugođena na strukturne značajke faza ugljika [3]. Provedeni su numerički eksperimenti jednoosnog deformiranja grafena za niz temperatura: od bliskih apsolutnoj nuli do sobne temperature. U svrhu povezivanja stanja naprezanja u atomističkom i kontinuumskom modelu, proučena je raspodjela naprezanja u vlačno opterećenoj ploči s kružnim otvorom. Naprezanja atomističkog modela uspoređena su s analitičkim rješenjem modela mehanike kontinuuma. U rezultatima je uočeno kvalitativno podudaranje naprezanja između dvaju modela, ali odnos između vršnog i nominalnog naprezanja u atomističkom modelu je manji od vrijednosti koja predviđa mehanika kontinuuma koja nije u stanju ispravno opisati područje neposredno blizu otvora.

Financijska potpora

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom „Multiscale Numerical Modeling of Material Deformation Responses from Macro- to Nanolevel“ (2516).

Literatura

1. Kirsch, E. G.: *Die Theorie der Elastizität und die Bedürfnisse der Festigkeitslehre*, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, 1898, 42:797-807,
2. Thompson, A. P.; Plimpton S. J.; Mattson, W.: *General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions*, The journal of chemical physics, 2009, 131(15):154107,
3. Tersoff, J: *Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon*, Physical review letters, 1988, 61(25):2879-2882,
4. Tersoff, J.: *Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties*, Physical review B., 1988, 38(14):9902-9905,
5. Verlet, L.: *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Physical review, 1967, 159(1):98-103,
6. Tadmor, E. B., Miller, R. E.: *Modeling Materials*, 2011, Cambridge University Press,
7. Ulz, M. H.; Mandadapu, K. K.; Papadopoulos, P.: *On the estimation of spatial averaging volume for determining stress using atomistic methods*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2013, 21(1):015010,
8. Irving, J. H.; Kirkwood, J. G.: *The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics*, The journal of chemical physics, 1950, 18(6):817-829,
9. M. G. Voronoi: *Nouvelles applications des parametres continus ä la theorie des formes quadratiques*, J. reine angew. Math., 1908, 133:(97-178).