



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA**



## **Análisis de la deformación y ruptura de láminas de grafeno**

por

**Pablo Caniu Villablanca**

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Mecánico

Profesor Guía:

Enrique Wagemann Herrera

Diciembre 2023

Concepción (Chile)

©2023 Pablo Felipe Caniu Villablanca

©2023 Pablo Felipe Caniu Villablanca

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

## **Agradecimientos**

Primero, debo expresar mi más sincero agradecimiento a Dios, cuya presencia, guía y fortaleza han sido fundamentales e imprescindibles en cada paso de este camino.

A mi madre Norma, que ha sido pilar inquebrantable de apoyo y amor, y hermano Daniel, un joven de confianza que siempre está presente cuando se le necesita.

A mi familia, por su constante aliento y comprensión, por estar siempre presentes y brindarme su respaldo incondicional. Escribo sus nombres porque su inclusión en este documento me es significativa, mis abuelos (padres de mi madre) Nelson y Nora, mis tíos (hermanos de mi madre) Isaac, Angélica y Luis y, por supuesto sus respectivas familias.

A mis mejores amigos Eliab y Danitza, cuyo ánimo y compañía han llenado de buenos recuerdos mi memoria, muchas gracias por estar en momentos difíciles, altos y bajos de esta etapa.

A mis compañeros de la universidad, por compartir el viaje académico, por las enseñanzas mutuas y por el compañerismo que nos ha fortalecido.

Finalmente, a mi profesor guía, Enrique Wagemann, por su sabiduría, paciencia y orientación durante este proceso, su supervisión ha sido indispensable para mi crecimiento académico y personal.

## **Resumen**

El grafeno, un material bidimensional, ha ganado relevancia sustancial en la investigación actual debido a sus propiedades únicas y sus variadas aplicaciones. Entre estas aplicaciones destaca su uso en el transporte de fluidos a través de nanocanales fabricados con este material, lo que ha impulsado investigaciones recientes dirigidas a optimizar esta aplicación mediante análisis detallados en simulaciones de dinámica molecular. Sin embargo, para obtener resultados rigurosos y aplicables a partir de estas simulaciones, es esencial emplear modelos atomísticos que capturen de manera precisa y realista el comportamiento del grafeno. En este trabajo se busca validar un modelo atomístico del grafeno que utiliza el potencial Tersoff en simulaciones de dinámica molecular. A través de este modelo, se generan sistemas de láminas suspendidas de grafeno y sistemas multilaminares de grafeno, los cuales son sometidos a deformaciones a través de microdesplazamientos en simulaciones de dinámica molecular con el fin de determinar sus propiedades elásticas, tales como el módulo elástico y el coeficiente de Poisson. Finalmente, se lleva a cabo una comparación entre las propiedades obtenidas a partir de este modelo y los resultados de simulaciones de dinámica molecular realizadas por otros autores, así como con datos experimentales. Este análisis comparativo permite evaluar la viabilidad y la adecuación del modelo propuesto en la descripción de las propiedades del grafeno en el contexto del transporte de fluidos a través de nanocanales, contribuyendo a la comprensión y optimización de esta aplicación específica.

***Palabras clave: Grafeno, Potencial Tersoff, Dinámica Molecular, Simulación LAMMPS, Módulo Elástico.***

## **Abstract**

Graphene, a two-dimensional material, has gained substantial relevance in current research due to its unique properties and diverse applications. Among these applications, its use in fluid transport through nanochannels made from this material stands out, driving recent research aimed at optimizing this application through detailed analyses in molecular dynamics simulations. However, to obtain rigorous and applicable results from these simulations, it is essential to employ atomistic models that accurately and realistically capture the behavior of graphene. This work aims to validate an atomistic model of graphene using the Tersoff potential in molecular dynamics simulations. Through this model, systems of suspended graphene sheets and multilayer graphene systems are generated, which are subjected to deformations via micro-displacements in molecular dynamics simulations to determine their elastic properties, such as the elastic modulus and Poisson's ratio. Finally, a comparison is conducted between the properties obtained from this model and the results of molecular dynamics simulations by other authors, as well as experimental data. This comparative analysis allows for the evaluation of the viability and suitability of the proposed model in describing graphene properties in the context of fluid transport through nanochannels, contributing to the understanding and optimization of this specific application.

***Keywords: Graphene, Tersoff Potential, Molecular Dynamics, LAMMPS Simulations, Elastic Modulus.***

# Índice

<b>Índice de Tablas</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>VII</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>VIII</b>
<b>1. CAPÍTULO 1: Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	1
1.2. Solución y enfoque . . . . .	2
1.3. Hipótesis o Condiciones de Diseño . . . . .	3
1.4. Objetivos generales y específicos . . . . .	3
1.4.1. Objetivo general . . . . .	3
1.4.2. Objetivos específicos . . . . .	3
1.5. Metodología de Trabajo . . . . .	4
<b>2. CAPÍTULO 2: Marco Teórico</b>	<b>6</b>
2.1. Dinámica molecular (MD) . . . . .	6
2.1.1. Fuerzas Fundamentales . . . . .	6
2.1.2. Ecuación dinámica . . . . .	6
2.1.3. Solución de la ecuación dinámica . . . . .	7
2.2. Modelación de interacciones moleculares . . . . .	8
2.2.1. Potencial Tersoff . . . . .	11
2.3. Tensor de esfuerzos . . . . .	12
2.4. Validación de modelos moleculares . . . . .	13
<b>3. CAPÍTULO 3: Estado del Arte</b>	<b>15</b>
3.1. Modificación de la estructura en nanocanales . . . . .	15
3.2. Modelos y parametrizaciones . . . . .	15
3.3. Propiedades elásticas del grafeno . . . . .	16
3.3.1. Datos experimentales . . . . .	16
3.3.2. Simulaciones de dinámica molecular . . . . .	17
<b>4. CAPÍTULO 4: Implementación de modelos</b>	<b>18</b>

4.1. Generación del modelo de GE . . . . .	18
<b>5. CAPÍTULO 5: Diseño de simulaciones</b>	<b>21</b>
5.1. Simulaciones de grafeno deformado . . . . .	21
5.1.1. Simulaciones NVT . . . . .	21
5.1.2. Simulaciones NPT . . . . .	22
5.2. Simulaciones de deformación de grafeno . . . . .	23
<b>6. CAPÍTULO 6: Análisis de resultados</b>	<b>25</b>
6.1. Simulaciones de grafeno deformado . . . . .	25
6.2. Simulaciones de deformación de grafeno . . . . .	26
<b>7. CAPÍTULO 7: Conclusión</b>	<b>32</b>

## Índice de tablas

1.	Tabla comparativa general de potenciales utilizados en simulaciones de dinámica molecular y modelado de materiales . . . . .	10
2.	Geometría GE . . . . .	18
3.	Propiedades Elásticas del GE obtenidas en simulaciones MD . . . . .	28
4.	Propiedades Elásticas del GE obtenidas de datos experimentales . . . . .	28
5.	Propiedades Elásticas multiláminas de GE sometido a deformación en x . . . . .	29
6.	Propiedades Elásticas multiláminas de GE sometido a deformación en y . . . . .	29

# Índice de figuras

1.	Deformación mecánica sobre una lámina de grafeno . . . . .	3
2.	Costo de simulación en modelos de interacción atómica . . . . .	9
3.	Celda Unitaria de GE . . . . .	18
4.	Coordenadas de celda unitaria de GE . . . . .	19
5.	Dimensiones de replicación de la celda de GE . . . . .	19
6.	Lámina estandar de GE . . . . .	20
7.	Láminas de GE en simulaciones NVT, tamaño A y 10 % de deformación en x . . . . .	22
8.	Láminas de GE en simulaciones NVT, tamaño A y 10 % de deformación en y . . . . .	22
9.	Láminas de GE en simulaciones NPT, tamaño A y 10 % de deformación en x . . . . .	23
10.	Láminas de GE en simulaciones NPT, tamaño A y 10 % de deformación en y . . . . .	23
11.	Metodología de multiláminas de grafeno . . . . .	24
12.	Largo normalizado de GE deformado en x . . . . .	25
13.	Largo normalizado de GE deformado en y . . . . .	25
14.	Relación esfuerzo deformación de lámina de grafeno suspendida en la dirección zigzag y en dirección armchair a 300 K . . . . .	26
15.	Comparación curva esfuerzo deformación Lee 2008 con este estudio . . . . .	27
16.	Comparación curva esfuerzo deformación Androulidakis 2015 con este estudio . . . . .	27
17.	Comparación de la relación esfuerzo deformación de multiláminas de grafeno en dirección zigzag a 300 K . . . . .	30
18.	Comparación de la relación esfuerzo deformación de multiláminas de grafeno en dirección armchair a 300 K . . . . .	31



# Nomenclatura

## Letras griegas

- $\alpha$  : Forma de la carga de distribución
- $\Delta$  : Cambio de valor en una variable
- $\epsilon$  : Constante dieléctrica
- $\lambda$  : Coeficiente de fricción
- $\nu$  : Módulo de poisson
- $\omega$  : Ángulo de torsión
- $\pi$  : Razón entre perímetro y diámetro de una circunferencia
- $\Sigma$  : Operación de sumatoria
- $\theta$  : Ángulo entre enlaces
- $\epsilon$  : Profundidad mínima de enlace
- E : Parámetro de energía

## Letras y abreviaciones

- $a$  : Aceleración
- AIREBO* : Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order
- $C$  : Constante
- CFD* : *Computational Fluid Dynamics*
- $D$  : Rigidez elástica de tercer orden
- $E$  : Módulo de Young
- $F$  : Fuerza
- $FF$  : Campos de Fuerza
- $K$  : Kelvin
- $k$  : Constante
- LAMMPS* : *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel*

*LB* : *Lattice Boltzmann*

*LJ* : Lenard-Jones

*m* : Masa

*m* : Metros

*MD* : Dinámica Molecular

*NPT* : Número de partículas, Presión y Temperatura constantes

*NVT* : Número de partículas, Volumen y Temperatura constantes

*OVITO* : *Open Visualization Tool*

*P* : Potencia

*q* : Carga eléctrica

*R* : Longitud/radio

*r* : Vector Posición

*REBO* : Reactive Empirical Bond Order

*t* : Tiempo

*U* : Energía Potencial

*V* : Fuerza constante de una molécula

*v* : Velocidad

### **Símbolos Químicos**

**C** : Carbono

**GE** : Grafeno

### **Subíndices**

*bend* : Flexión

*elec* : Eléctrica

*grav* : Gravitacional

*non – bond* : No enlazante

*repul* : Repulsión

*str* : Extensión

*tors* : Torsión

# 1. CAPÍTULO 1: Introducción

## 1.1. Planteamiento del problema

El grafeno (GE) es un material bidimensional formado por átomos de carbono (C) distribuidos hexagonalmente. Su relevancia en estudios recientes es debido a sus propiedades únicas como conductividad térmica ( $5000 [W/m \cdot K]$ ) [1], gran área superficial específica de ( $2630 [m^2/g]$ ) [2], alta movilidad de electrones ( $200\,000 [cm^2/v \cdot s]$ ) [3] y un alto módulo de elasticidad ( $1.0 [TPa]$ ) [4]. Entre sus aplicaciones, puede ser utilizado como membrana semipermeable [5], en biomedicina como diferenciador celular [6] o en desorción o desionización láser para espectrometría de masas [6] y electrónica en transistores [7], sistemas electromecánicos [8], sensores de deformación [9], supercapacitores [10], almacenamiento de hidrógeno [11] y celdas solares [12].

El campo de la nanofluídica tiene una gran relevancia a nivel científico [13], entre sus aplicaciones más destacables se encuentran: sensores y dispositivos biomédicos, en la detección de biomoléculas, virus, células cancerosas u otras entidades biológicas a nivel molecular [14]; filtración y purificación mediante el diseño de membranas y filtros con poros a escala nanométrica que son capaces de filtrar contaminantes, virus, bacterias u otros materiales no deseados del agua u otros líquidos. [15]; optimización de la eficiencia energética a través de el diseño de sistemas de enfriamiento más eficientes para dispositivos electrónicos [16]; microfluídica y análisis químico, la nanofluídica también se aplica en microdispositivos que manipulan volúmenes de líquidos extremadamente pequeños para realizar análisis químicos, síntesis de materiales y pruebas de laboratorio en miniatura, lo que puede reducir costos y tiempos de análisis [17]. Uno de los enfoques actuales en esta área consiste en la optimización de la fricción y el transporte de moléculas para desarrollar nuevas tecnologías como aberturas nanométricas y nanocables en solución en un chip [18] o en análisis de nanoporos [19]. En [20], por ejemplo, se construye una estructura de grafeno y otros materiales bidimensionales para demostrar experimentalmente el comportamiento y caracterización de nanocanales de grafeno. Sus resultados son congruentes con la teoría de permeación de agua a través de nanotubos de carbón [21] [22] [23] y es considerado un gran paso en la síntesis de materiales a nanoescala.

Una investigación cuyo objetivo también es la optimización de la fricción es la realizada por Wagemann et al. [24], en la cual se estudia el efecto de la desalineación (traslacional y rotacional) entre las láminas de GE de un canal sobre la resistencia al transporte de agua. Esta investigación muestra, mediante topología de la energía potencial, que desalineaciones traslacionales reducen la fricción entre las láminas y el fluido dependiendo del grado de desalineación y la dirección del flujo, de la misma manera, desalineaciones rotacionales también causan una reducción sobre la resistencia, aunque el cambio es independiente del ángulo de rotación.

Así como existen investigaciones y dispositivos que han optimizado el transporte de fluidos en nanocanales, también se están realizando investigaciones que permiten optimizar aún más el fenómeno. Sin embargo, para poder realizar estudios de esta naturaleza, es necesario utilizar modelos moleculares que entreguen resultados precisos y realistas respecto a los datos experimentales [25]. Un estudio reciente realizado por Lindsay et al. [26], propone una optimización de parámetros en potenciales Tersoff y Brenner para nanotubos de carbón y grafeno con el fin de obtener resultados de conductividad térmica más cercanos a los datos experimentales. Otro estudio, realizado por Rajasekaran et al. [27] propone un modelo de potencial Tersoff modificado para predecir de forma realista el comportamiento mecánico de láminas de grafeno y, validar su modelo, realiza simulaciones y compara sus resultados con datos experimentales.

Respecto a la validez en el uso de un modelo de grafeno, otro paso importante es determinar el efecto de la polarizabilidad del mismo. La polarizabilidad en un modelo molecular es una medida de la capacidad de un átomo o una molécula para formar un momento dipolar inducido cuando se encuentra en un campo eléctrico externo. Estudios recientes, específicamente el de Misra et al. [28] reafirman que, cuando los átomos de grafeno se encuentran en contacto con un disolvente polar, como el agua, los multipolos presentes en las moléculas del disolvente ejercen un campo eléctrico sobre los átomos del material. En dicho estudio, mediante simulaciones de dinámica molecular (MD) con parámetros de campo de fuerza derivados de simulaciones *ab initio*, se cuantifica el rol de la polarización del grafeno en el fenómeno de mojado de las superficies de grafito por parte del agua. En él, se muestra que modelar de manera auto-consistente la polarización del grafeno produce un ángulo de contacto del agua en el grafito notablemente diferente al ángulo de contacto resultante si la energía de polarización se modela de implícitamente utilizando un potencial de Lennard-Jones, que corresponde a una aproximación utilizada por la mayoría de los estudios de simulación de MD sobre el mojado de superficies de grafito. Como resultado, se revela que la polarización tiene un efecto más pronunciado en la entropía interfacial del agua en comparación con la interacción de dispersión, por lo que las interacciones de polarización y dispersión contribuyen de manera diferente al mojado de superficies de grafito. Además, al calcular el campo eléctrico ejercido por las moléculas de agua sobre el grafeno, Misra et al. descubren una gran dependencia de este campo eléctrico en la polarizabilidad dipolar estática de los átomos de carbono en el grafeno.

Finalmente, considerando lo planteado, el problema que motiva a este estudio es determinar los efectos de la polarización carbono-carbono en un modelo atomístico de grafeno, esto con el fin de validar su uso en futuros estudios dedicados a la investigación de la relación entre polarización y coeficiente de fricción del agua sobre el grafeno.

## 1.2. Solución y enfoque

Considerando el problema presentado, el enfoque de esta investigación se encuentra en validar un modelo atomístico de grafeno enfocado en su deformación, con el fin de utilizarlo en investigaciones relacionadas al transporte de fluidos en canales del mismo material. Para cumplir con lo anterior, se realizarán simulaciones computacionales de MD (Molecular Dynamics) [29] en el software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [30] en las que el grafeno será deformado mediante desplazamientos uniformes en su estructura buscando, estos desplazamientos serán de carácter uniaxial (*uniaxial mechanical strain*) con el fin de emular un ensayo de tracción, es decir que para cada simulación solamente se deformará un eje. Posteriormente se analizará la morfología resultante de la deformación y realizará un análisis sobre las propiedades elásticas del sistema deformado. Finalmente, los datos obtenidos serán comparados con datos experimentales disponibles en la literatura.

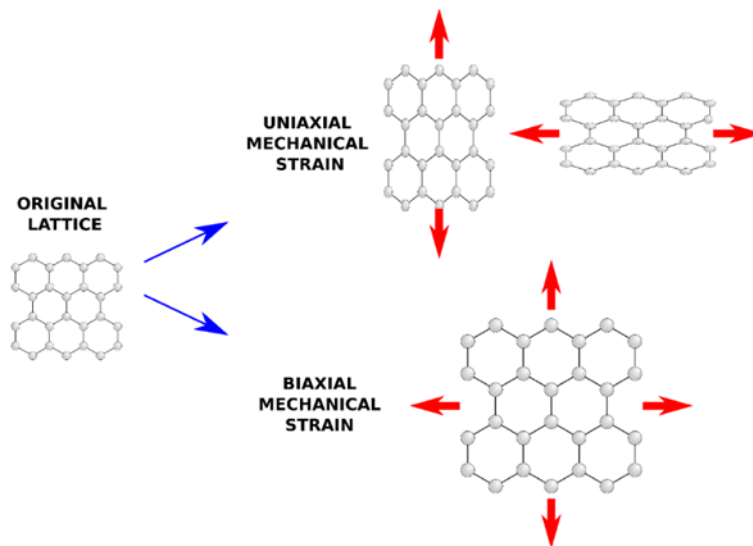


Figura 1: Deformación mecánica sobre una lámina de grafeno. Se muestran dos tipos de deformación: deformación por esfuerzo uniaxial, que consiste en el “estiramiento” de la lámina a través de uno de los dos ejes de esta, y deformación por esfuerzo biaxial, en la cual la lámina es “estirada” simultáneamente en ambos ejes de esta.

### 1.3. Hipótesis o Condiciones de Diseño

Para la realización de la investigación se trabajará bajo la siguiente hipótesis:

- La modelación de grafeno mediante dinámica molecular utilizando potencial Tersoff, reproduce propiedades elásticas con suficiente precisión, al ser comparado con valores experimentales.

### 1.4. Objetivos generales y específicos

#### 1.4.1. Objetivo general

- Analizar y validar un modelo molecular de grafeno utilizando potencial Tersoff mediante simulaciones de dinámica molecular (MD).

#### 1.4.2. Objetivos específicos

- Implementar modelos atómicos de grafeno suspendido y multiláminas de grafeno en simulaciones de dinámica molecular.
- Diseñar simulaciones de dinámica molecular que permitan analizar el comportamiento elástico de grafeno suspendido y multiláminas de grafeno.

- Analizar y caracterizar sistemas de grafeno suspendido sometidos a deformación mecánica uniaxial mediante simulaciones de dinámica molecular.
- Analizar y caracterizar sistemas de multiláminas de grafeno sometidos a deformación mecánica uniaxial mediante simulaciones de dinámica molecular.

## 1.5. Metodología de Trabajo

En esta investigación se realizarán una serie de simulaciones mediante dinámica molecular. Para realizar estas simulaciones computacionales es necesario seguir los siguientes pasos:

1. Generar un sistema molecular. Se deben establecer las estructuras moleculares implicadas, cantidad de átomos de cada estructura, posición inicial de cada átomo y geometría interna de la estructura.
2. Definir los parámetros de interacción. Cada átomo del sistema experimenta relaciones e interacciones con el resto de las partículas del sistema, estos parámetros incluyen fuerzas, energía y movimientos.
3. Implementar restricciones. Se deben definir qué tipo de simulaciones se realizarán. Esta investigación se limitará a realizar simulaciones NVT (número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constantes) y NPT (número de partículas (N), presión (P) y temperatura (T) constantes).
4. Extraer datos. Consiste en establecer algoritmos de extracción de datos, estos pueden funcionar incluso mientras se realiza la simulación.
5. Integración de ecuaciones de movimiento. Implica la integración de las ecuaciones de movimiento de cada partícula del sistema. El paso de tiempo de integración se determina en base a las partículas e interacciones implicadas.
6. Postprocesamiento de datos. Los datos extraídos de la simulación son analizados mediante algoritmos.

Luego, para cumplir con el objetivo de la investigación, se requiere realizar las siguientes tareas y actividades para cada objetivo específico:

### **Actividad 1: Generar sistemas moleculares de GE.**

Las tareas mencionadas en este apartado tienen relación con el primer paso necesario para realizar una simulación mediante dinámica molecular, generar el sistema molecular. Para cumplir con él se requiere:

- Buscar en la literatura la teoría necesaria para caracterizar modelos de láminas de grafeno. Implica la teoría relacionada a interacciones de van der Waals y electrostáticas entre los átomos de carbono (C) contenidos en el GE.
- Generar estructuras de GE suspendido mediante Moltemplate [31], que es un software constructor de moléculas para Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS).
- Implementar las estructuras atómicas en el programa computacional Moltemplate, lo cual implica definir los parámetros de ingreso como, por ejemplo, masa de las moléculas, celdas unitarias de las estructuras implicadas y número de moléculas a modelar.

## **Actividad 2: Diseñar simulaciones de deformación de estructuras moleculares mediante dinámica molecular.**

Para diseñar las simulaciones mediante dinámica molecular en LAMMPS se necesitan establecer las condiciones y parámetros del sistema. Involucra los pasos 2 y 3 para realizar simulaciones MD.

- Buscar en la literatura las fuerzas, energía y movimientos que deben ser considerados en la modelación molecular. Es necesario investigar artículos de modelación de GE para comparar y evaluar los costos computacionales y tipos de parametrización adecuadas para la simulación. Es muy importante considerar artículos que hayan realizado deformaciones sobre grafeno en simulaciones como en [32] [33].
- Definir los parámetros implicados: tipos de enlaces, velocidades iniciales y fuerzas implicadas. Junto con esto se determinará el tipo de simulación, el cual se limitará a ser NVT (número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constantes) o NPT (número de partículas (N), presión (P) y temperatura (T) constantes).

## **Actividad 3: Procesado de datos.**

Finalmente, se deben seguir los pasos 4, 5 y 6 para realizar simulaciones MD.

- Realizar las simulaciones del sistema en LAMMPS. Las simulaciones serán efectuadas mediante dinámica molecular en equilibrio (EMD), que consisten en estudiar la evolución a través del tiempo de sistemas atómicos y moleculares en equilibrio termodinámico.
- Extraer los datos obtenidos de la simulación y procesarlos en un sistema computacional para facilitar lectura y análisis. Los datos serán extraídos mediante el tensor de esfuerzos considerando la contribución virial de cada átomo [34].
- Verificar resultados obtenidos con los resultados experimentales disponibles en la literatura. Una vez extraídos los datos, es necesario ordenarlos de manera legible a través de imágenes, gráficos y cálculo de factores relevantes con el fin de realizar comparaciones teóricas y experimentales.

## **Actividad 4: Redacción de informe y artículo.**

La última actividad consiste en la redacción de informes y artículos para mostrar avances y reportes finales de la investigación.

## 2. CAPÍTULO 2: Marco Teórico

### 2.1. Dinámica molecular (MD)

La MD (de su sigla en inglés *Molecular Dynamics*) [35] es un método de simulación computacional ampliamente empleado para modelar interacciones y caracterizar propiedades a nivel molecular. Su enfoque se orienta hacia el seguimiento de las trayectorias e interacciones de partículas individuales en sistemas moleculares. La MD implica la resolución de las ecuaciones de movimiento de las partículas mediante métodos numéricos. Esta técnica se ha aplicado en diversas disciplinas científicas y permite el estudio minucioso de fenómenos a escala microscópica. Al simular la dinámica de las partículas, la MD proporciona información valiosa sobre propiedades termodinámicas, cinéticas y estructurales, lo que la convierte en una herramienta sumamente útil para la investigación en campos como la química, la biología, la física de materiales y muchas otras áreas. Esta técnica se basa en química computacional, por lo que es necesario describir, al menos, los procedimientos y conceptos básicos implicados.

#### 2.1.1. Fuerzas Fundamentales

La interacción que existe entre las partículas de un sistema molecular puede ser descrita mediante una fuerza (F) o, en su lugar, un potencial (U) [36] [37]. Lo anterior es debido a que la fuerza es la derivada del potencial respecto a una posición r:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \quad (1)$$

Los potenciales (U) corresponden a las relaciones electromagnéticas y gravitacionales que existen entre las partículas del sistema, y dependen de sus cargas eléctricas y su masa respectivamente.

$$U_{elec}(r_{ij}) = C_{elec} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

$$U_{grav}(r_{ij}) = -C_{grav} \frac{m_i m_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

Donde  $C_{elec} = 9,0 \cdot 10^9 [Nm^2C^{-2}]$  y  $C_{grav} = 6,7 \cdot 10^{-11} Nm^2kg^{-2}$ , cabe señalar que a escalas moleculares, los potenciales eléctricos son mucho mayores que los gravitacionales, por que estos últimos son simplemente despreciados en los cálculos.

#### 2.1.2. Ecuación dinámica

La ecuación dinámica se puede dividir en cuatro clases o enfoques, dependiendo de la masa y la velocidad de los cuerpos que se encuentran en el sistema a estudiar [36] [37]. En mecánica clásica, la ecuación dinámica corresponde a la segunda ley de Newton ( $\vec{F} = m \cdot \vec{a}$ ). Sabemos que:



$$\begin{aligned}\vec{F} &= \frac{d\vec{P}}{dt} \\ \vec{P} &= m \cdot \vec{v}\end{aligned}\quad (4)$$

$$\vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a} \quad (5)$$

Como la fuerza es la derivada de la energía potencial y la aceleración es la segunda derivada de la posición  $r$  respecto al tiempo, al escribirlo de forma diferencial queda:

$$\frac{\partial U}{\partial \vec{r}} = m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} \quad (6)$$

A la izquierda de la ecuación se encuentra el gradiente de la energía potencial y a la derecha se tiene a la aceleración multiplicada por la masa. Al resolver esta ecuación, se puede obtener la posición de cada partícula en función del tiempo.

### 2.1.3. Solución de la ecuación dinámica

Para sistemas de dos partículas, cuya relación es un simple potencial  $U$ , la solución de la ecuación dinámica puede resolverse de forma analítica reemplazando  $r(t)$  en la función matemática [36] [37]. Sin embargo, cuando se trata de sistemas con más de dos partículas, la resolución de la ecuación diferencial requiere la aplicación de técnicas numéricas que implican la subdivisión en pasos de tiempo finitos, como el método de diferencias finitas.

El método consiste en, dado un conjunto de partículas descritas por un vector posición  $r_i$  en cierto instante  $t_i$ , calcular la nueva posición  $r_{i+1}$  luego de un pequeño paso de tiempo  $\Delta t$  mediante series de Taylor y a partir de las ecuaciones de velocidad, aceleración, entre otras. También es posible determinar la posición  $r_{i-1}$ , que corresponde a un paso de tiempo anterior ( $-\Delta t$ ).

$$\begin{aligned}\vec{r}_{i+1} &= \vec{r}_i + \vec{v}_i(\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{a}_i(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{b}_i(\Delta t)^3 + \dots \\ \vec{r}_{i-1} &= \vec{r}_i - \vec{v}_i(\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{a}_i(\Delta t)^2 - \frac{1}{6}\vec{b}_i(\Delta t)^3 + \dots\end{aligned}\quad (7)$$

De forma análoga, también existen series de Taylor para la velocidad:

$$\begin{aligned}\vec{v}_{i+1} &= \vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}_i + \vec{a}_i(\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{b}_i(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{c}_i(\Delta t)^3 + \dots \\ \vec{v}_{i-1} &= \vec{v}(t - \Delta t) = \vec{v}_i - \vec{a}_i(\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{b}_i(\Delta t)^2 - \frac{1}{6}\vec{c}_i(\Delta t)^3 + \dots\end{aligned}\quad (8)$$

Y también para la aceleración:

$$\begin{aligned}
\vec{a}_{i+1} &= \vec{a}(t + \Delta t) = \vec{a}_i + \vec{b}_i(\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{c}_i(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{d}_i(\Delta t)^3 + \dots \\
\vec{a}_{i-1} &= \vec{a}(t - \Delta t) = \vec{a}_i - \vec{b}_i(\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{c}_i(\Delta t)^2 - \frac{1}{6}\vec{d}_i(\Delta t)^3 + \dots
\end{aligned}
\tag{9}$$

Para el cálculo de la integración de estas ecuaciones se utiliza el algoritmo de Verlet [38], que consiste en utilizar las ecuaciones de posición previa a  $\Delta t$  y posterior a  $\Delta t$  (ecuación 7) y las de aceleración, previa y posterior (ecuación 9):

$$\vec{r}_{i+1} = (2\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1} + \vec{a}_i(\Delta t)^2) + \dots
\tag{10}$$

Podemos notar que los términos de grado impar desaparecen en la ecuación, Luego, la aceleración se obtiene de la segunda ley de Newton:

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}}
\tag{11}$$

Si bien existen algoritmos que si implementan a la velocidad en sus ecuaciones, Verlet puede realizar cálculos más rápidos sin consumir una gran cantidad de recursos computacionales. En el presente proyecto, se empleará el algoritmo de Verlet para llevar a cabo las simulaciones de MD utilizando LAMMPS.

## 2.2. Modelación de interacciones moleculares

Un aspecto fundamental en la modelización computacional de sistemas moleculares reside en la representación adecuada de las interacciones entre partículas. En este contexto, se utilizan diversos tipos de potenciales, como VFF, SW, Tersoff, Brenner o *ab initio*, cada uno con sus propias características y aplicaciones específicas. Estos potenciales poseen distintos niveles de complejidad y costos computacionales asociados a sus simulaciones 2, lo que influye en la elección del método más apropiado según el contexto de estudio y los recursos disponibles.

Al momento de seleccionar el potencial adecuado a utilizar es importante comprender la naturaleza del mismo, en la tabla 1 se muestra una breve descripción de cada potencial. En esta investigación en particular se utilizará el potencial Tersoff propuesto por Lindsay et al. [26] para representar las interacciones de los átomos de carbono (C). El motivo que justifica el uso de esta parametrización se origina en ciertas ventajas que tiene el potencial Tersoff sobre otros, por ejemplo la parametrización *ab initio* es el potencial que entrega resultados con mayor precisión de todos, llegando a describir sistemas de la forma mas fidedigna, sin embargo su alto costo computacional es una desventaja demasiado significativa para los recursos disponibles en esta investigación.

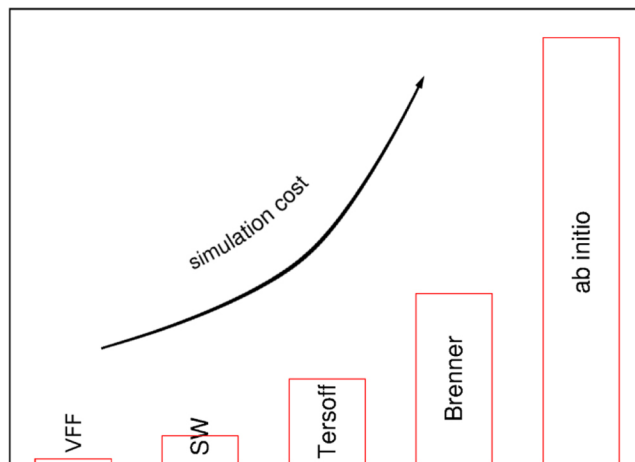


Figura 2: Diagrama comparativo del costo de simulación de diferentes modelos de interacción atómica. En orden creciente son: modelo de campo de fuerzas de valencia (VFF), potencial Stillinger-Weber (SW), potencial Tersoff, potencial Brenner y aproximación *ab initio*.

Tabla 1: Tabla comparativa general de potenciales utilizados en simulaciones de dinámica molecular y modelado de materiales.

Potencial	Tipo	Descripción	Precisión	Aplicaciones
VFF (Funcional de Fuerza Virtual)	Potencial empírico	Potencial flexible para modelar interacciones moleculares en biomoléculas y materiales moleculares. Ajustado mediante datos experimentales. Modela interacciones en sistemas	Precisión variable	Biología molecular, materiales moleculares
SW (Stillinger-Weber)	Potencial empírico	semiconductores y materiales covalentes. Describe enlaces fuertes y débiles. Ajustado mediante parámetros empíricos. Modela interacciones atómicas en materiales	Precisión moderada	Materiales semiconductores, nanomateriales
Tersoff	Potencial empírico	covalentes y semiconductores. Ajustado mediante parámetros empíricos. Se enfoca en materiales de carbono, como	Precisión moderada	Semiconductores, materiales covalentes
Brenner	Potencial empírico	nanotubos de carbono y grafeno. Ajustado para describir estructuras de carbono. Utiliza la teoría	Precisión variable	Nanotubos de carbono, grafeno
<i>ab initio</i>	Métodos teóricos	cuántica para resolver ecuaciones fundamentales de la mecánica cuántica. Alta precisión pero alta demanda computacional.	Alta precisión	Propiedades electrónicas, estructurales, reactividad

### 2.2.1. Potencial Tersoff

La parametrización Tersoff es un método para describir el potencial de interacción entre átomos en materiales, particularmente en materiales semiconductores y covalentes. Fue propuesto por J. Tersoff en 1988 [39] y desde entonces ha sido ampliamente utilizado en simulaciones computacionales para modelar sólidos cristalinos como el silicio, carbono, germanio, entre otros. Este potencial describe la energía potencial entre átomos en función de su posición y de las fuerzas que actúan entre ellos. Lo hace mediante una función matemática que tiene en cuenta la distancia entre átomos, sus posiciones relativas y las energías de enlace.

La forma propuesta por Tersoff para modelar las fuerzas interatómicas consiste en modelar la energía como una suma de interacciones tipo par, donde, sin embargo, el coeficiente del término atractivo en el potencial tipo par (que desempeña el papel de orden de enlace) depende del entorno local, generando un potencial de muchos cuerpos (*Multibody*). Así, la energía  $E$ , como función de las coordenadas atómicas, se toma como:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (12)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (13)$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \quad (14)$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \quad (15)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{si } r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R_{ij})/(S_{ij} - R_{ij})], & \text{si } 0 < R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & \text{si } r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (16)$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \zeta_i^{n_i})^{-1/2n_i} \quad (17)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \quad (18)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + c_i^2/d_i^2 - c_i^2/[d_i^2 + (d_i^2) + (h_i - \cos(\theta_{ijk}))^2] \quad (19)$$

$$\lambda_{ij} = (\lambda_i + \lambda_j)/2 \quad (20)$$

$$\mu_{ij} = (\mu_i + \mu_j)/2 \quad (21)$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2} \quad (22)$$

$$B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2} \quad (23)$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2} \quad (24)$$

$$S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2} \quad (25)$$

Donde,  $E$  es la energía total del sistema, la cual se descompone por conveniencia en una energía de sitio  $E_i$  y una energía de enlace  $V_{ij}$ . Los índices  $i$ ,  $j$  y  $k$  corresponden a los átomos del sistema,  $r_{ij}$  es la longitud del enlace  $ij$ , y  $\theta_{ijk}$  es el ángulo de enlace entre los enlaces  $ij$  e  $ik$ . La función  $f_R$  representa un potencial par repulsivo, que incluye la energía de ortogonalización cuando las funciones de onda atómicas se superponen, y  $f_A$  representa un potencial par atractivo asociado con la formación de enlaces. El término adicional  $f_C$  es simplemente una función de corte suave para limitar el alcance del potencial, ya que para muchas aplicaciones, las funciones de corto alcance permiten una gran reducción en la demanda computacional.

La función  $b_{ij}$  representa una medida del orden de enlace y se asume que es una función monótonamente decreciente de la coordinación de los átomos  $i$  y  $j$ . La función  $\zeta_{ij}$  cuenta la cantidad de otros enlaces a átomo  $i$  además del enlace  $ij$ .

El término  $\chi_{ij}$  fortalece o debilita los enlaces heteropolares, en relación al valor obtenido por interpolación simple. Aquí  $\chi_{ij} = 1$ , y  $\chi_{ij} = \chi_{ji}$ , por lo que hay un parámetro independiente por cada par de tipos de átomos. Además, los parámetros  $\omega_{ij}$  (donde  $\omega_{ii} = 1$ ) permiten una mayor flexibilidad al tratar con tipos de átomos más drásticamente diferentes.

### 2.3. Tensor de esfuerzos

En este estudio, los resultados de simulación que serán comparados con datos experimentales se obtienen a partir del tensor de esfuerzos. El esfuerzo resultante de los procesos termodinámicos que ocurren en simulaciones MD se calcula a partir de las contribuciones de cada átomo implicado en el sistema de simulación. El tensor esfuerzo de cada átomo se encuentra dado por la siguiente ecuación [40], con  $i$  y  $j$  corresponden a valores en  $x$ ,  $y$ ,  $z$  al generar los componentes del tensor:

$$S_{ij} = -mv_i v_j - W_{ij} \quad (26)$$

El primer término de la ecuación es la contribución de energía cinética de cada átomo  $I$ , mientras que el segundo término corresponde a la contribución virial de cada átomo  $I$ . Para LAMMPS, la contribución virial se define como [41]:

$$\begin{aligned}
W_{ij} = & \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1_i} F_{1_j} + r_{2_i} F_{2_j}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1_i} F_{1_j} + r_{2_i} F_{2_j}) + \\
& \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1_i} F_{1_j} + r_{2_i} F_{2_j} + r_{3_i} F_{3_j}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1_i} F_{1_j} + r_{2_i} F_{2_j} + r_{3_i} F_{3_j} + r_{4_i} F_{4_j}) + \quad (27) \\
& \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1_i} F_{1_j} + r_{2_i} F_{2_j} + r_{3_i} F_{3_j} + r_{4_i} F_{4_j}) + K_{space}(r_{k_i}, F_{k_j}) + \sum_{n=1}^{N_f} (r_{k_i} F_{k_j})
\end{aligned}$$

El término  $N_p$  corresponde a la contribución de energía en par en el vecindario de cada átomo  $I$ ,  $r_1$  y  $r_2$  son las posiciones del par de átomos que interactúan,  $F_1$  y  $F_2$  son las fuerzas resultantes para cada par de átomos. El segundo término  $N_b$  es la contribución de enlace para cada enlace relacionado al átomo  $I$ . El resto de los términos actúan de forma similar respecto a las interacciones de cada átomo  $I$ ,  $N_a$  para los ángulos,  $N_d$  para diedro y  $N_i$  para el impropio.  $K_{space}$  considera las interacciones coulombicas de largo alcance, si se encuentran. Finalmente  $N_f$  corresponde a las fuerzas de restricción internas para cada átomo  $I$ .

## 2.4. Validación de modelos moleculares

El uso de dinámica molecular permite el estudio de fenómenos moleculares complejos en sistemas moleculares creados a partir de modelos atómicos mediante simulaciones computacionales. Generalmente, la verificación del uso correcto de estos modelos implica una comparación entre resultados obtenidos y resultados experimentales. Al momento de validar los resultados obtenidos en simulaciones moleculares, se deben considerar ciertos puntos enumerados por van Gunsteren et al. [25] y que se encuentran validados por la comunidad científica:

1. **Calidad de la teoría o modelo.** La elección de los grados de libertad moleculares, atómicos o electrónicos que se simulan explícitamente, el tipo de ecuaciones de movimiento utilizadas y el tratamiento del límite del sistema determinarán los resultados que se pueden obtener. La calidad de los supuestos y aproximaciones inherentes al modelo molecular utilizado determinará la precisión de los resultados simulados.
2. **Precisión de la función de interacción interatómica o campo de fuerza.** La elección de la forma funcional, los valores de los parámetros, los datos teóricos o experimentales utilizados para calibrar la función de interacción y el procedimiento de calibración determinarán la precisión de un campo de fuerza. La precisión de un campo de fuerza puede variar con el tipo de molécula, la fase (gas versus líquido) y el tipo de propiedad considerada.
3. **Grado de muestreo, estadísticas y convergencia alcanzados en la simulación.** El período de simulación debe ser mucho más largo que el tiempo de relajación de la propiedad considerada. El tiempo de relajación de una propiedad dependerá del tipo de propiedad, del estado termodinámico (temperatura, presión) y del tipo de molécula.

4. **Calidad del software de simulación.** Cuanto más complejo se vuelve el software, más difícil es para los desarrolladores de software garantizar su corrección.
5. **Competencia de uso del software de simulación.** Al usar software complejo con una multitud de parámetros de entrada, es fácil seleccionar una combinación de parámetros que induzca resultados erróneos.



## 3. CAPÍTULO 3: Estado del Arte

### 3.1. Modificación de la estructura en nanocanales

Uno de los enfoques de estudio actuales en el transporte de fluidos en nanocanales se centra en la modificación de los nanoconductos para analizar su efecto tanto en la fricción como en la topología de la energía potencial. En [24] se estudia el efecto de la desalineación (traslacional y rotacional) entre las láminas de GE de un canal sobre la resistencia al transporte de agua. La investigación mencionada [24] muestra, mediante topología de la energía potencial, que desalineaciones traslacionales reducen la fricción entre las láminas y el fluido dependiendo del grado de desalineación y la dirección del flujo, de la misma manera, desalineaciones rotacionales también causan una reducción sobre la resistencia, aunque el cambio es independiente del ángulo de rotación.

Otro tipo de modificación a la que se puede someter un nanocanal es la deformación de sus paredes. En [32] se demuestra que el coeficiente de fricción que relaciona el transporte de agua con nanocanales de grafeno es extremadamente sensible a la deformación y puede cambiar hasta seis veces su valor original. Xiong et al. [32] concluye también que la deformación de nanocanales de grafeno permite controlar el transporte de agua mediante las relaciones cuantitativas entre esfuerzo cortante y velocidad de deslizamiento obtenidas durante la investigación. Luego, Liao et al. [33] estudia el comportamiento de la fricción entre tres líquidos moleculares (agua, dióxido de carbono y metano) y grafeno deformado, los resultados de esta investigación muestran que la deformación de la superficie del grafeno tiene un efecto significativo en la fricción, por ejemplo, con una deformación del 10 % sobre uno de los ejes del grafeno, la fricción con el agua aumenta un 100 %.

### 3.2. Modelos y parametrizaciones

Para determinar si los resultados obtenidos a partir de modelos moleculares y potenciales utilizados en simulaciones MD son válidos y aplicables en la realidad, es necesaria la comparación entre resultados obtenidos teóricamente en simulaciones y resultados experimentales reales.

El primer potencial Tersoff para átomos de carbono fue propuesto por Tersoff et al. [42] en 1989 mediante cálculos teóricos de potenciales de energía, distancias inter- e intra-moleculares, entre otros. Para validar su modelo, comparó resultados de parámetros de redes y constantes elásticas con datos experimentales obtenidos anteriormente [43]. A continuación, Brenner et al. [44] presentan parámetros complementarios que corrigen interacciones no locales para el modelo de Tersoff, el objetivo de la investigación era desarrollar funciones de energía potencial empíricas para modelar adecuadamente hidrocarburos, diamante y grafito.

A principios de 2000, Stuart et al. [45] presentan un potencial AIREBO de C, con el fin de utilizarlo en simulaciones de hidrocarburos. Sus resultados son comparados a datos experimentales y a simulaciones de potenciales anteriores. Poco después, en 2002, Brenner et al. [46] proponen funciones de energía potencial para carbono sólido e hidrocarburos basado potencial REBO, el cual permite la ruptura y formación de enlaces covalentes con cambios asociados en la hibridación atómica dentro de un potencial clásico, lo que produce un método poderoso para modelar química compleja en sistemas con muchos átomos. Los resultados son comparados con investigaciones anteriores [44] y resultados experimentales.

En el año 2010, Lyndsay et al. [26] propone una optimización de parámetros en potenciales Tersoff y Brenner para nanotubos de carbón y grafeno mediante el ajuste de velocidades acústico-fonónicas, datos de dispersión fonónica y datos estructurales empíricos, el objetivo del estudio era obtener resultados de conductividad térmica más cercanos a los datos experimentales.

Finalmente, en 2016, Rajasekaran et al. [27] propone un potencial interatómico con una función de corte modificada para el potencial de Tersoff con el fin de evitar la sobreestimación y también predecir el comportamiento mecánico realista de una sola lámina de grafeno. Para validar este nuevo potencial, se realizaron simulaciones con diferentes conjuntos de temperaturas y deformación, posteriormente se compararon los resultados con datos experimentales disponibles y resultados de simulaciones de dinámica molecular obtenidos a partir de otros potenciales interatómicos empíricos.

### 3.3. Propiedades elásticas del grafeno

La comprensión de las propiedades elásticas del grafeno, tanto a partir de datos experimentales como de simulaciones computacionales, despierta un interés significativo en la investigación actual. Esta sección se enfoca en explorar las propiedades mecánicas de esta estructura bidimensional excepcional, abordando los resultados experimentales que han proporcionado información valiosa sobre propiedades como el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del grafeno.

#### 3.3.1. Datos experimentales

En el año 2008, Lee et al. [4] realizan una medición de las propiedades elásticas y la resistencia a la rotura intrínseca de membranas de grafeno monomoleculares independientes mediante nanoindentación en un microscopio de fuerza atómica. El comportamiento de fuerza-desplazamiento se interpretado a partir de un marco de respuesta de esfuerzo-deformación elástico no lineal, produciendo rigideces elásticas de segundo y tercer orden de 340 [N/m] y -690 [N/m], respectivamente. La resistencia a la rotura es de 42 [N/m] y representa la resistencia intrínseca de una lámina sin defectos. Estas cantidades corresponden a un módulo de Young ( $E$ ) 1.0 [TPa], rigidez elástica de tercer orden de ( $D$ ) -2.0 [TPa] y resistencia intrínseca de 130 [GPa] para el grafito a granel. En palabras de los autores: “estos experimentos establecen al grafeno como el material más resistente jamás medido y demuestran que materiales nanoescala perfectamente atómicos pueden ser probados mecánicamente hasta deformaciones mucho más allá del régimen lineal”.

Posteriormente, Androulidakis et al. [47] presenta una metodología para derivar curvas verdaderas de esfuerzo-deformación experimental axial tanto en tensión como en compresión para el grafeno monomolecular mediante el desplazamiento del pico 2D Raman ( $\Delta\omega$ ) que está presente en todos los materiales grafito. Al moverse a través de las escalas de longitud, se muestra que el valor del módulo elástico también es válido a nanoescala. Luego, convierten los valores de  $\Delta\omega$  en valores de  $\sigma$  en la región elástica lineal sin necesidad de modelización o recurrir a procedimientos experimentales complicados para obtener la fuerza axial transmitida al material y el área transversal de la membrana bidimensional, obteniendo, entre otras características, un módulo de Young de  $1.0 \pm 0.1$  [TPa].

Otro de los más recientes estudios relacionado a obtener resultados experimentales de propiedades elásticas del grafeno es realizado por Politano et al. (2015) [48]. En esta investigación se utiliza el análisis de la dispersión de fonones, evaluaron el módulo de Young promedio y el coeficiente de Poisson en diversas

configuraciones de grafeno, incluyendo láminas planas y corrugadas, así como en el grafito y el grafeno sobre varios sustratos como Ru(0001), Pt(111), Ir(111), Ni(111), y BC3/NbB2(0001). Sus resultados revelan que tanto en láminas planas como corrugadas de grafeno y en el grafito, el coeficiente de Poisson se mantiene constante en 0.19, mientras que el módulo de Young bidimensional ( $E^{2D}$ ) promediado fue aproximadamente de 342 [N/m], que corresponde a un módulo elástico de 1.27 [TPa]. Se identificó también una excepción única en el grafeno/Ni(111), donde se observaron valores diferentes debido a la existencia de un estiramiento en los enlaces C-C en la sobreestructura comensurable. En este caso particular, se obtuvieron valores de 0.36 para el coeficiente de Poisson y 310 N/m para el módulo de Young, lo que contrasta con los valores encontrados en otras configuraciones de grafeno y grafito estudiadas.

### 3.3.2. Simulaciones de dinámica molecular

Una de los primeros trabajos que propone simulaciones MD de sistemas moleculares basados en carbono con el fin de encontrar sus propiedades elásticas, estructurales y vibracionales es publicada en el año 1999 por Sánchez-Portal et al. [49], en este caso se realiza un estudio del grafito contenido en nanotubos de carbón utilizando diferentes radios de enlace. Los módulos de Young obtenidos son cercanos al del grafito (1.06 [GPa]) y no varían ni con el radio ni con la quiralidad. El coeficiente de Poisson también es cercano a los valores del grafito (0.19), excepto por una posible ligera reducción para radios pequeños.

Entre los estudios recientes, la investigación más relevante para este documento proviene de Rajasekaran et al. [27]. En su estudio, proponen una modificación en el potencial interatómico del método de Tersoff, mediante una función de corte adaptada, con el propósito de evitar la sobreestimación y predecir el comportamiento mecánico realista de una única lámina de grafeno. Para validar esta modificación en el potencial de Tersoff, llevaron a cabo simulaciones de Dinámica Molecular (MD) utilizando diferentes conjuntos de temperaturas y tasas de deformación. Los datos obtenidos fueron un módulo de Young de 1.106 [TPa] y un coeficiente de poisson igual a 0.012. Estos resultados fueron comparados con datos experimentales disponibles y resultados de simulaciones generados mediante el empleo de otros potenciales interatómicos empíricos.

La relevancia de este estudio radica en que los resultados obtenidos a partir de las simulaciones MD de estos autores proporcionan información clave, como el módulo elástico y el coeficiente de Poisson, propiedades elásticas que se compararán con los resultados obtenidos en el presente documento. Además, a pesar de que el potencial utilizado no es idéntico, comparte la misma naturaleza (parametrización Tersoff). Por lo tanto, la comparación entre los resultados de las simulaciones de este trabajo y los de este estudio previo ofrecerá una validación más robusta, especialmente si se observan similitudes en los hallazgos.

## 4. CAPÍTULO 4: Implementación de modelos

El primer paso para realizar estudios de simulaciones MD es la creación de los modelos atómicos con los cuales se procederá a trabajar. La construcción de los modelos necesarios es posible gracias al software Moltemplate [31], un generador de moléculas basado en texto para LAMMPS. Este programa permite crear modelos moleculares mediante el ingreso de las propiedades de cada molécula: masa molar, tamaño de enlace, tipo de enlace, tipo de carga, valor de carga, entre otras. Luego, el archivo resultante con los datos generados por moltemplate, es importado por LAMMPS para generar las simulaciones.

### 4.1. Generación del modelo de GE

Para generar el modelo del cristal de GE, primero se debe establecer una celda unitaria con el fin de replicarla de forma indefinida en el espacio requerido, en este caso la celda está conformada por 4 átomos de C (ver figura 3). Luego, se deben definir las coordenadas de cada átomo de la celda unitaria, esto se logra conociendo la geometría molecular del cristal. La distancia entre un átomo de carbono y otro es de 1.42 Å [50]. Las coordenadas del sistema se encuentran en la tabla 2 y figura 4.

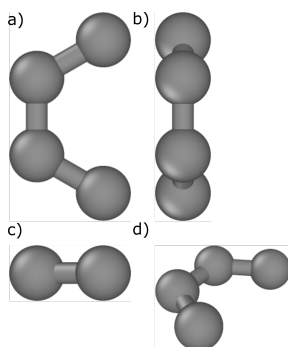


Figura 3: Celda unitaria de GE bidimensional graficada a través de OVITO [51]. a) vista superior, b) vista lateral, c) vista frontal y d) perspectiva.

Tabla 2: Coordenadas de la celda unitaria de grafeno.

Átomo	x [Å]	y [Å]	z [Å]
$C_1$	0.0	0.0	0.0
$C_2$	-1.24612	0.71945	0.0
$C_3$	-1.24612	2.15835	0.0
$C_4$	0.0	2.87780	0.0

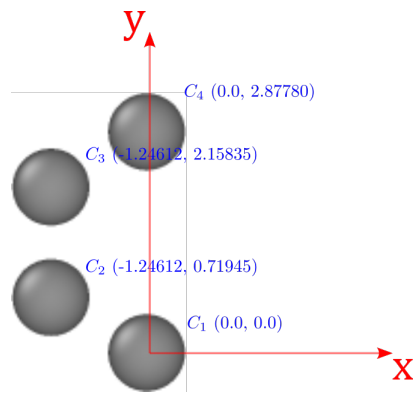


Figura 4: Coordenadas de la celda unitaria de GE en el plano.

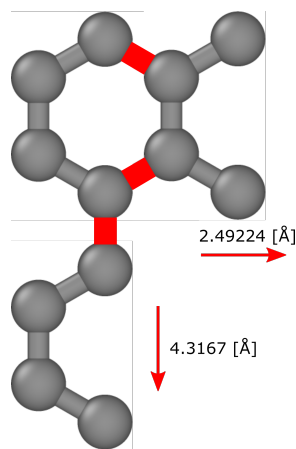
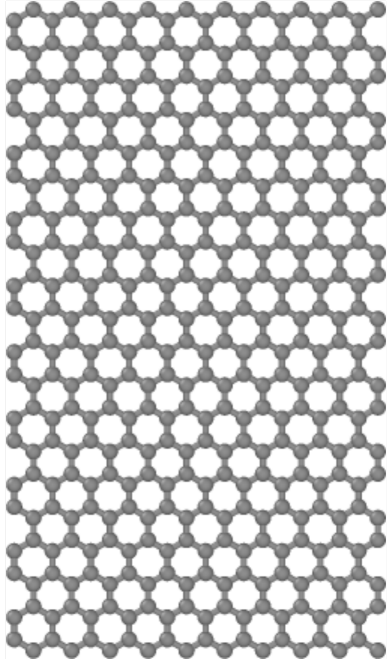


Figura 5: Dimensiones de replicación de la celda de GE. Los enlaces entre celdas se muestran de color rojo.

Una vez establecidos estos parámetros, se procede a calcular las distancias de replicación de la celda en los distintos ejes de coordenadas. Para ello, la geometría del GE se consideró como la de un hexágono regular, la distancia entre celdas en el eje  $x$  corresponde a  $2.49224 \text{ \AA}$ ; por otro lado, en el eje  $y$  la distancia de replicación es de  $4.3167 \text{ \AA}$ . (ver figura 5).

Finalmente, la lámina que construída consiste de 20 celdas de ancho y 20 celdas de largo, sumando un total de 400 celdas y 1600 átomos de C. (ver figura 6)

a)



b)

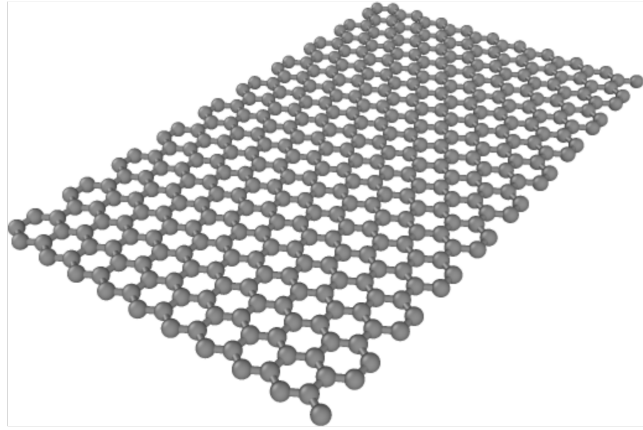


Figura 6: Lámina estándar de grafeno utilizada en la investigación.

## 5. CAPÍTULO 5: Diseño de simulaciones

Para realizar simulaciones MD en LAMMPS, es necesario definir los parámetros y tipo de simulación adecuados para el objetivo de la investigación. Por motivos de futuros estudios, se selecciona parametrización de potencial Tersoff.

### 5.1. Simulaciones de grafeno deformado

#### 5.1.1. Simulaciones NVT

En primera instancia, se diseñaron simulaciones NVT (número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constantes) con el motivo evaluar el comportamiento de una de las dimensiones de la lámina al deformar la otra (por ejemplo, al deformar la lámina a lo largo del eje x, se observa el efecto sobre el eje y), por el mismo motivo, en estas simulaciones las condiciones de borde son periódicas solo en la dimensión deformada (ver figuras 7 y 8). En estas simulaciones, las láminas de grafeno se encuentran deformadas antes de cada simulación, esto se logra mediante la alteración de sus dimensiones. Para ello utilizaron 4 tamaños de láminas diferentes, la primera de 400 celdas y 1600 átomos de C (Tamaño A), la segunda de 900 celdas y 3600 átomos de C (Tamaño B), la tercera cuenta con 1600 celdas y 6400 átomos de C (Tamaño C) y la cuarta contiene 3600 celdas y 14400 átomos de C (Tamaño D). Luego, cada una de estas láminas fue redimensionada a 5 niveles de deformación distintos para cada dirección de la lámina en los ejes x e y (es decir, a lo largo y a lo ancho de la lámina), que corresponden a 0 %, 5 %, 10 %, 15 % y 20 % de deformación. Para lograr este efecto de deformación, el tamaño de la dirección que se busca deformar en la lámina (x para el ancho e y para el largo) es multiplicado por el coeficiente de deformación deseado, por ejemplo si se busca realizar una deformación del 5 % en x, entonces la caja de simulación se debe multiplicar por 1.05 a lo largo del eje x. Es importante mencionar que este tipo de modelación de la deformación (de láminas ya deformadas) fue seleccionada con el fin de supervisar y comprobar la estabilidad de la lámina al cambiar sus dimensiones mediante simulaciones continuas e ininterrumpidas.

Una vez seleccionados los parámetros y factores implicados en la simulación, se deben establecer las condiciones de la simulación. Para este caso, las condiciones generales de cada simulación a realizar son:

- Paso de tiempo igual a 1 femtosegundo.
- Entrega de datos cada 1000 pasos de tiempo.
- Temperatura regulada a 300 [K] mediante termostato de Nosé-Hoover [52].

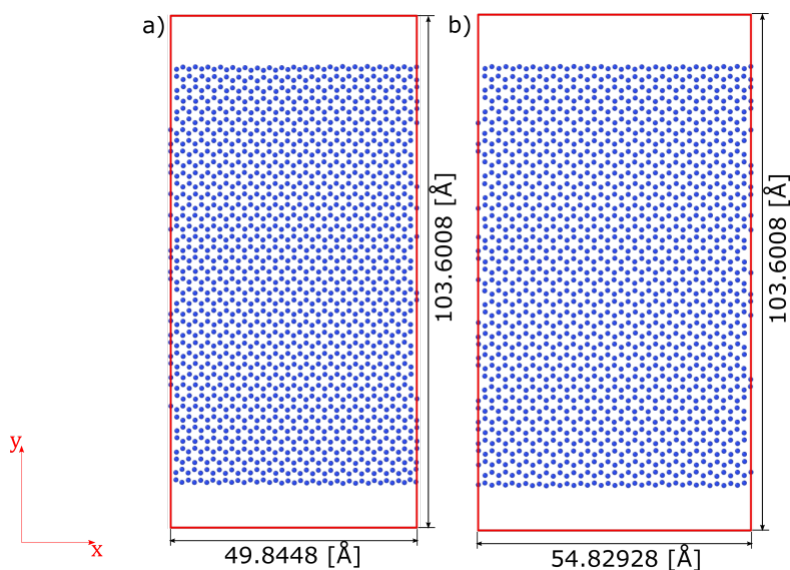


Figura 7: Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NVT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en x.

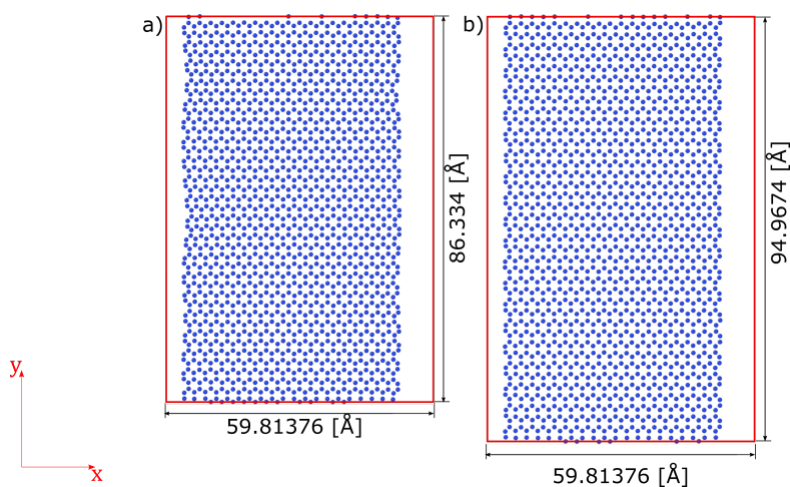


Figura 8: Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NVT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en y.

### 5.1.2. Simulaciones NPT

Para una segunda instancia, se diseñaron simulaciones NPT (número de partículas (N), presión (P) y temperatura (T) constantes) para cada una de las láminas de diferentes tamaños y sus respectivas deformaciones, en este caso las condiciones de borde son periódicas en los ejes x e y (ver figuras 9 y 10). De igual manera que en las simulaciones NVT de la primera instancia, las láminas de grafeno de cada tamaño (A, B, C y D) se encuentran deformadas un 0 %, 5 %, 10 %, 15 % y 20 % de su tamaño original antes de cada simulación y, de igual manera, se utilizan simulaciones ininterrumpidas para comprobar la estabilidad de cada sistema a lo largo del tiempo utilizando las mismas condiciones:



- Paso de tiempo igual a 1 femtosegundo.
- Entrega de datos cada 1000 pasos de tiempo.
- Temperatura regulada a 300 [K] mediante termostato de Nosé-Hoover [52].

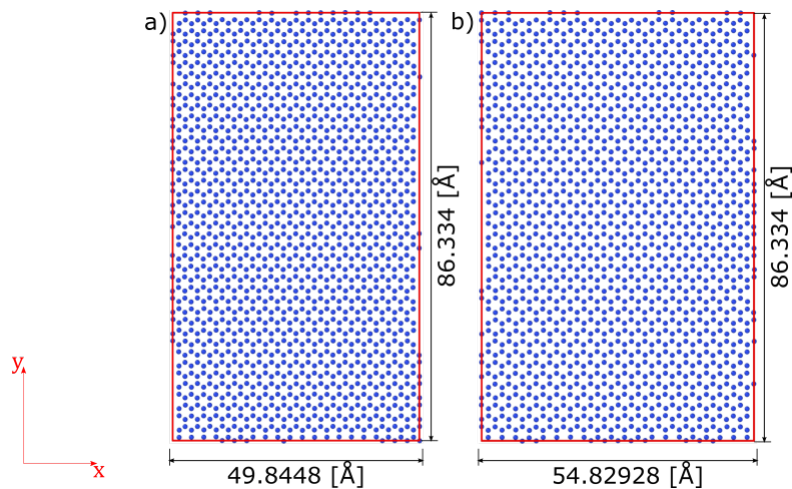


Figura 9: Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NPT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en x.

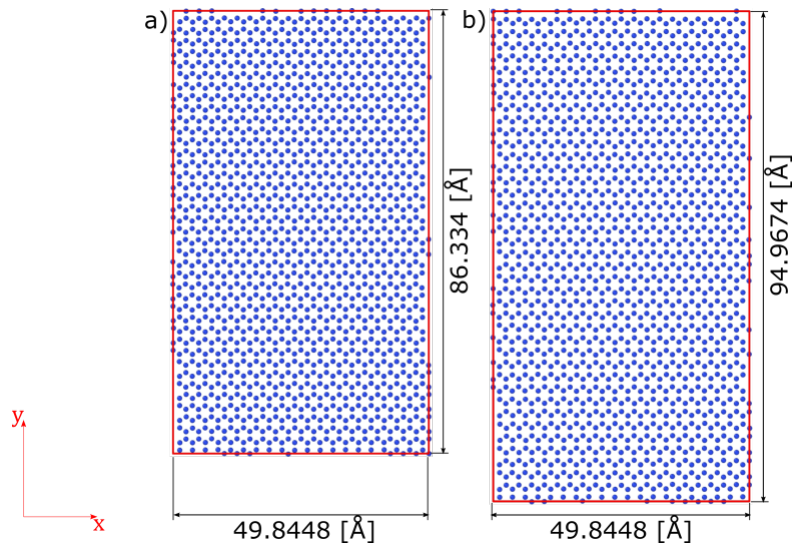


Figura 10: Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NPT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en y.

## 5.2. Simulaciones de deformación de grafeno

Una vez evaluado el comportamiento del grafeno deformado, se proceden a diseñar simulaciones en las cuales el grafeno es sometido a deformación constante. Para ello, la lámina es sometida a una deformación

ingenieril de  $10^{-3}$  cada 1 [ps] en la dirección de interés. En esta instancia, se utilizó el tamaño de lámina más pequeño, de 1600 átomos de C. Las condiciones de cada simulación son las siguientes:

- Paso de tiempo igual a 1 femtosegundo.
- Entrega de datos cada 100 pasos de tiempo.
- Temperatura regulada a 300 [K] mediante termostato de Nosé-Hoover

El tipo de simulación seleccionado es NPT, debido a que el volumen de la lámina cambia constantemente y, además, con el fin de obtener los datos de energía del sistema.

El ejercicio también se replicó para multilaminas de grafeno desde 2 hasta 6 láminas, con una separación de 3.4 [Å] deformándolas en la dirección zigzag (eje x) con el fin de comprobar la estabilidad y consistencia del modelo (imagen de referencia en la figura 11).

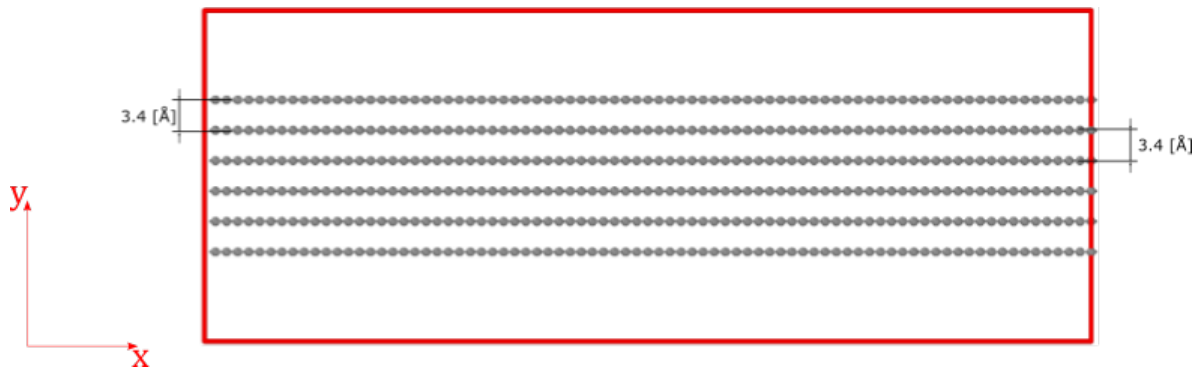


Figura 11: Metodología de construcción de multilaminas de grafeno. Cada lámina de GE es ubicada a una distancia en el eje z (dirección perpendicular a la superficie) de 3.4 [Å]. En la imagen se encuentra una caja de simulación de 6 láminas de GE.

## 6. CAPÍTULO 6: Análisis de resultados

### 6.1. Simulaciones de grafeno deformado

Para analizar el comportamiento de cada lámina deformada, se midió la longitud de la lámina deformada y se dividió por su longitud original, obteniendo así un largo proporcional con el fin de compararlo a la deformación realizada (figuras 12 y 13).

Es necesario mencionar que durante las simulaciones, cuando las láminas de grafeno de mayor tamaño (6400 átomos y 14400 átomos) son deformadas una cantidad mayor al 15 % de su tamaño a lo largo del eje x (dirección zigzag), éstas se inestabilizan y se rompen. En la figura (12), se puede observar que la proporción de tamaño en el eje y de ambas láminas disminuye considerablemente. A diferencia de lo anterior, este fenómeno no parece ocurrir en deformaciones realizadas en el eje y (dirección armchair).

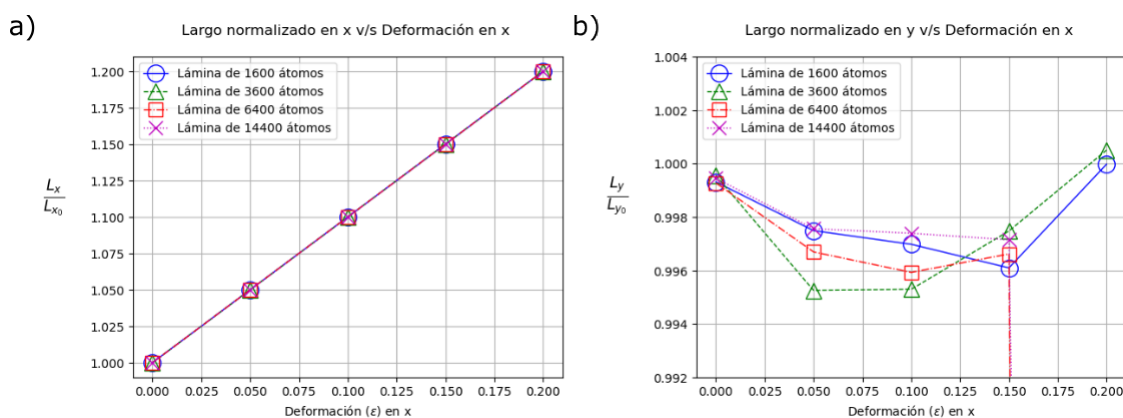


Figura 12: Grafeno sometido a diferentes deformaciones (0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) en x a 300 [K]. a) Largo normalizado de la lámina en x, b) largo normalizado en y.

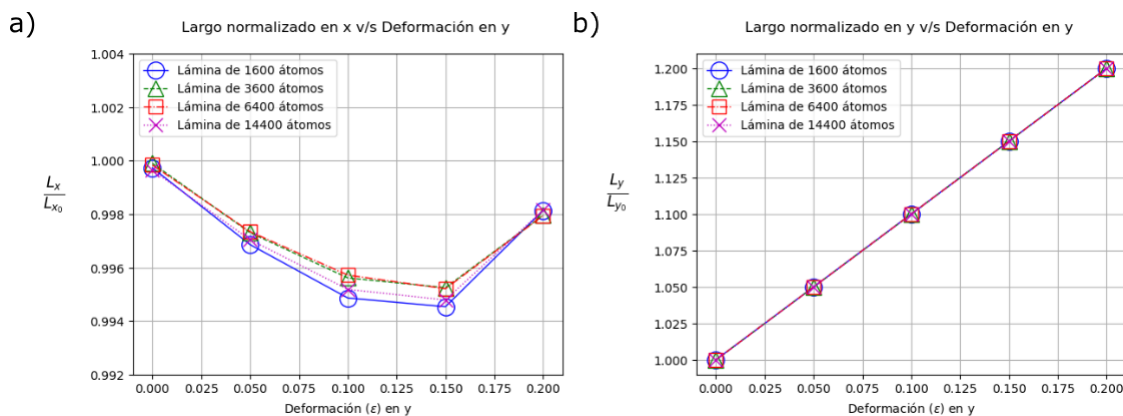


Figura 13: Grafeno sometido a diferentes deformaciones (0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) en y a 300 [K]. a) Largo normalizado de la lámina en x, b) largo normalizado en y.

## 6.2. Simulaciones de deformación de grafeno

Para cada una de las simulaciones realizadas, se extrajeron los datos del tensor de esfuerzos para cada paso de tiempo en la simulación. Esto se logra mediante el cálculo de la contribución individual de cada átomo que se encuentra en la caja de simulación. Luego de obtener el tensor de esfuerzos, se utilizan los esfuerzos principales correspondientes al eje sometido a la deformación para así expresar gráficamente el diagrama de esfuerzo-deformación. Los gráficos de esfuerzo deformación se encuentran en la figura 14.

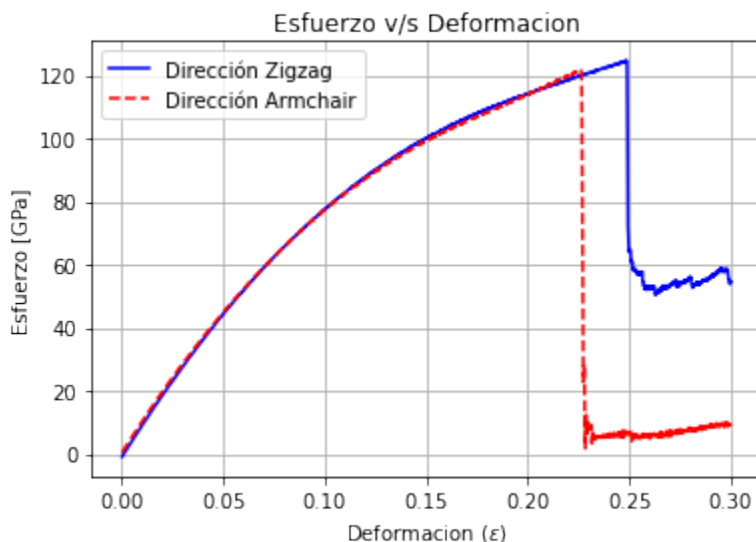


Figura 14: Relación esfuerzo deformación de lámina de grafeno suspendida en la dirección zigzag (azul) y en dirección armchair (rojo) a 300 [K].

Una vez obtenidos los resultados, se compararon los valores de esfuerzo y deformación con los de otras investigaciones en las que el grafeno es deformado experimentalmente. Primero es comparado con los estudios realizados por Lee et al. [4] (figura 15) y Androulidakis et al. [47] (figura 16), en este último el grafeno es sometido a una deformación aproximada de hasta un 1.5 % mediante excitaciones láser de 514 y 785 [nm]. Luego, debido a la falta de linealidad en la mayoría de la curva, se consideró a esta deformación del 1.5 % como zona elástica, permitiendo calcular de manera consistente los valores de módulo elástico y coeficiente de poisson en este intervalo.

En la figura 15 se observa que, aunque los resultados obtenidos en la simulación no son exactamente iguales a los datos experimentales, existe cierta precisión al comparar ambas curvas, precisión que se aleja en el intervalo entre 10 % y 25 % de deformación. Este fenómeno puede ser explicado por el hecho de que ambas metodologías de medición difieren en su naturaleza, siendo la curva de datos experimentales el resultado de una nanoindentación y la perteneciente a esta investigación corresponde a un ensayo de tracción en simulaciones MD.

En la zona elástica planteada (primer 1.5 % de deformación) mostrada en la figura 16, la curva obtenida en este estudio se encuentra ligeramente alejada de los resultados de [47], sin embargo su pendiente es bastante similar, como se puede comprobar más adelante en la tabla 4, en la cual se muestran las pendientes de cada curva esfuerzo deformación obtenidas a partir de datos experimentales.

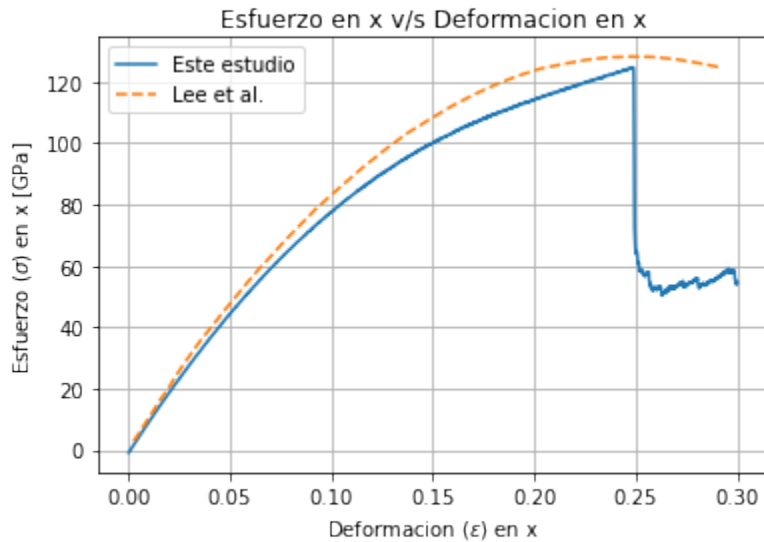


Figura 15: Comparación curva esfuerzo deformación a partir de datos experimentales de Lee et al. [4] con este estudio. Curvas obtenidas mediante nanoindentación experimental sobre grafeno y simulaciones MD con potencial Tersoff, respectivamente.

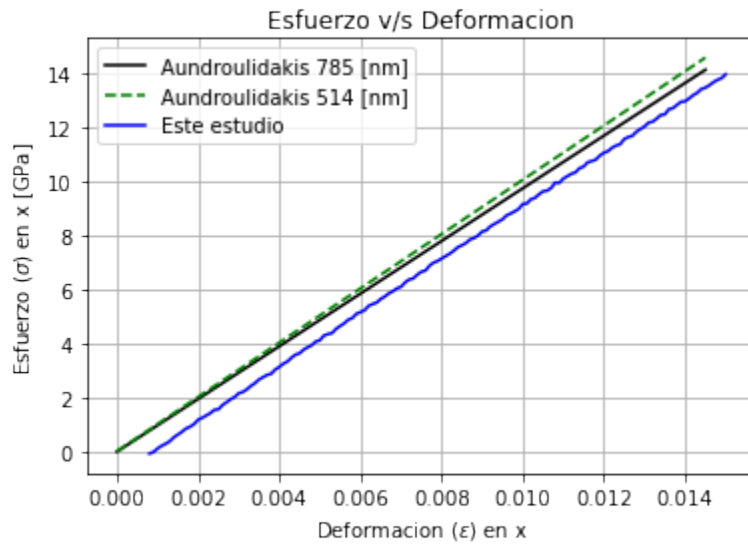


Figura 16: Comparación curva esfuerzo deformación a partir de datos experimentales de Androulidakis et al.[47] con este estudio. Curvas obtenidas mediante deformaciones provocadas por excitaciones láser de 514 y 785 [nm] y simulaciones MD con potencial Tersoff, respectivamente.

Las propiedades elásticas de cada sistema se obtienen mediante los datos de tensor de esfuerzos y la deformación, el módulo elástico  $E$  corresponde a la pendiente de la curva esfuerzo deformación en el rango elástico de la misma. Luego, el coeficiente de poisson  $\nu$  es calculado como el cociente de la deformación transversal sobre la deformación axial asociado a cada deformación en el rango elástico de la

curva. Los valores obtenidos se encuentran en las tablas 3 y 4, en las cuales son comparados con resultados de simulaciones de investigaciones anteriores y datos experimentales respectivamente.

Tabla 3: Propiedades elásticas del grafeno obtenidas en simulaciones MD.

Referencia	Potencial utilizado	Módulo Elástico [TPa]	Coefficiente de Poisson
Sánchez-Portal [49]	DFT	1.07	0.14-0.19
Kudin [53]	DFT	1.029	0.149
Chang [54]	Morse	1.06	0.16
Gupta [55]	Brenner	1.272	0.147
Reddy [56]	Tersoff-Brenner	0.669	0.416
Liu [57]	<i>ab initio</i>	1.05	0.186
Zhao [58]	AIREBO	1.01	0.21
Lu [59]	REBO	0.725	0.398
Wei [60]	DFT	1.039	0.169
Cadelano [61]	Tersoff-Brenner	0.931	0.31
Zhou [62]	COMPASS	1.167	0.456
Rajasekaran [27]	Tersoff	1.106	0.012
Este estudio	Tersoff	0.991	0.023

Tabla 4: Propiedades elásticas del grafeno obtenidas de datos experimentales.

Referencia	Módulo Elástico [TPa]	Coefficiente de Poisson
Lee [4]	1.0	-
Androulidakis [47]	$1.0 \pm 0.1$	-
Politano [48]	1.27	0.19
Este estudio	0.991	0.023

Respecto a los resultados correspondientes a multilaminas de GE, la información esfuerzo deformación se obtuvo a través del mismo procedimiento que se utilizó con la lámina suspendida. De la misma manera, las propiedades elásticas módulo elástico y coeficiente de poisson se calcularon repitiendo el proceso asociado a la lámina de GE suspendida. Los datos obtenidos se encuentran en la figura 17 para el gráfico esfuerzo deformación y en las tablas 5 6 para las propiedades elásticas.

Tabla 5: Propiedades elásticas multiláminas de grafeno sometido a deformación en x.

Número de láminas	Módulo Elástico [TPa]	Coefficiente de Poisson
1 lámina	0.991	0.023
2 láminas	1.032	0.039
3 láminas	1.258	0.039
4 láminas	0.936	-0.011
5 láminas	0.883	-0.067
6 láminas	0.925	-0.030

Tabla 6: Propiedades elásticas multiláminas de grafeno sometido a deformación en y.

Número de láminas	Módulo Elástico [TPa]	Coefficiente de Poisson
1 lámina	0.980	0.023
2 láminas	0.834	0.031
3 láminas	0.848	0.039
4 láminas	0.915	0.043
5 láminas	0.881	-0.039
6 láminas	0.898	-0.011

De la figura 17 se visualiza un comportamiento casi uniforme del esfuerzo al realizar deformaciones en la dirección armchair (eje x). Al deformar el sistema de 2 láminas de grafeno se requiere un mayor esfuerzo que para el resto de los sistemas de multiláminas. En el caso del sistema de 4 láminas, una de las láminas se rompe antes de lo esperado, a una deformación aproximada del 21 %. El resto de los sistemas no presenta anomalías y presenta una respuesta uniforme en los valores del esfuerzo al ser sometida a la misma deformación.

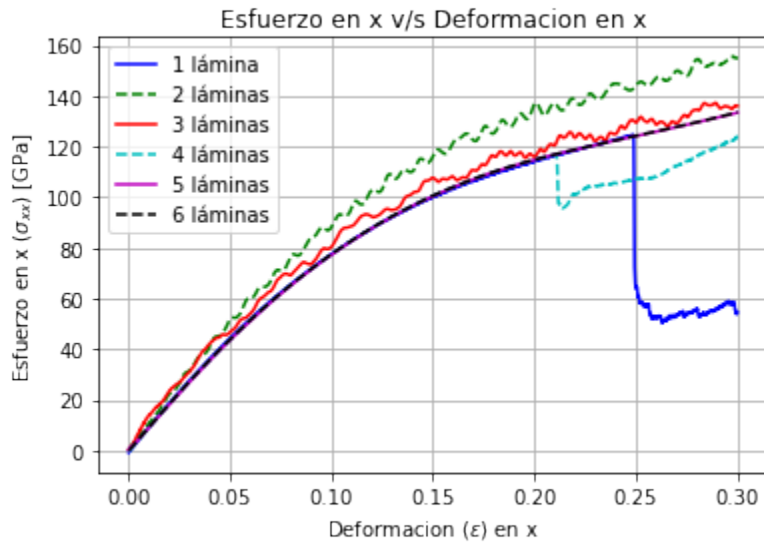


Figura 17: Comparación de la relación esfuerzo deformación de multilaminas de grafeno en dirección zigzag a 300 [K]. 1 lámina suspendida (azul), 2 láminas (verde), 3 láminas (rojo), 4 láminas (celeste), 5 láminas (morado), 6 láminas (negro).

Para los sistemas de deformación de sistemas de multilaminas en la dirección zigzag (figura 18), el comportamiento de los primeros sistemas no es igual al resto. Los sistemas de 2 y 3 láminas presentan un menor esfuerzo durante el primer 5 % de deformación, lo cual presentó problemas al momento de obtener las propiedades elásticas de cada sistema, esto se solucionó considerando el siguiente 1.5 % de deformación como intervalo correspondiente a la zona elástica de ambos sistemas. Inmediatamente después, ambos sistemas responden de manera normal a la deformación llegando a la ruptura al alcanzar una deformación del 30 %. Luego, los sistemas de 4, 5 y 6 láminas de grafeno muestran un comportamiento uniforme y de respuesta predecible a la deformación, alcanzando la ruptura al 24 % de deformación.



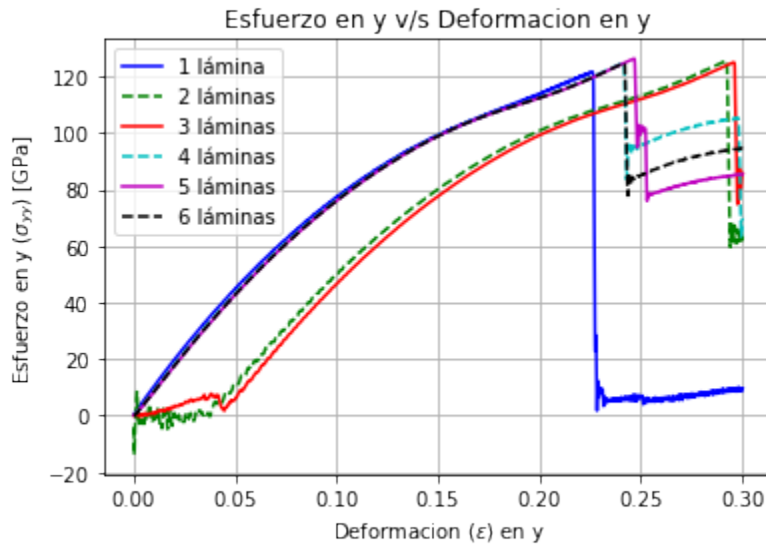


Figura 18: Comparación de la relación esfuerzo deformación de multiláminas de grafeno en dirección armchair a 300 [K]. 1 lámina suspendida (azul), 2 láminas (verde), 3 láminas (rojo), 4 láminas (celeste), 5 láminas (morado), 6 láminas (negro).

Comparando los resultados obtenidos a partir de la deformación de sólo una lámina de grafeno, el módulo elástico obtenido tiene un valor bastante cercano a los que se realizaron en estudios anteriores, valores que se encuentran alrededor de 1.0 [TPa]. Al observar los resultados de módulo elástico de multiláminas de GE que se encuentran en las tablas 5 y 6, se puede inferir que esta propiedad elástica se mantiene dentro del rango experimental (alrededor de 1.0 [TPa]) y que el efecto de formar multiláminas afecta sutilmente el módulo elástico sin alterarlo demasiado.

Respecto al coeficiente de poisson obtenido, este se aleja bastante de la mayoría de los valores registrados hasta la fecha. Los valores de  $\nu$  tan pequeños y diferentes a la literatura son consecuencia de la naturaleza del potencial utilizado, en este caso el potencial Tersoff optimizado utilizado por Rajasekaran et al. [27] es muy similar al utilizado en esta investigación, de igual manera, ambos coeficientes de poisson destacan por su bajo valor. Considerando que los resultados experimentales de Politano et al. muestran un coeficiente de poisson de 0.19, bastante alejado del resultado obtenido al utilizar el potencial Tersoff. En multiláminas de GE, el coeficiente de poisson varía y disminuye a medida que aumenta la cantidad de láminas alcanzando valores negativos, que se interpretan como un aumento en la deformación de la dirección opuesta a la deformación realizada, en otras palabras, al ser sometido a deformación positiva en sentido longitudinal, la deformación transversal también será positiva.

## 7. CAPÍTULO 7: Conclusión

Durante el desarrollo de este documento se comprendieron los procesos relevantes para realizar simulaciones MD de sistemas moleculares sometidos a deformación y posteriores análisis.

Se confeccionaron modelos atomísticos de láminas de grafeno a partir de los datos encontrados en la literatura. Los distintos sistemas moleculares implementados en este estudio se comportaron de manera estable y similar a los datos experimentales en la literatura, razón por la cual fue posible utilizarlos en las distintas simulaciones realizadas a lo largo de este trabajo.

Se diseñaron simulaciones NVT y NPT que permitieron verificar el comportamiento y las características de cada lámina cuando se encuentran deformadas. Los resultados de estas simulaciones mostraron estabilidad hasta deformaciones de un máximo de 15 % respecto a su tamaño original en cada dirección. Luego, para simulaciones de deformación de grafeno, se diseñaron simulaciones NPT en las cuales el grafeno fue deformado axialmente hasta un 30 % mediante microdeformaciones uniformes.

A partir de las simulaciones de deformación de grafeno, se extrajeron los datos relevantes para el cálculo de las variables que nos permitirían corroborar la validez del modelo. Gracias a los datos de tensor de esfuerzos y deformación obtenidos a partir de las simulaciones, se compararon gráficamente relaciones esfuerzo deformación, se calcularon las propiedades elásticas del modelo y se contrastaron con los resultados de simulaciones MD realizadas por otros autores. A su vez, también se analizaron las similitudes y diferencias con datos experimentales registrados de grafeno. En esta oportunidad, las relaciones esfuerzo deformación que se obtuvieron del modelo utilizado se mostraron cercanas a otras simulaciones e igualmente a datos experimentales. Luego, las propiedades elásticas mostraron cierta dicotomía, por un lado, el módulo elástico que se obtuvo se encuentra dentro del rango esperado, ya sea respecto a simulaciones como a su valor experimental (1.0 [TPa]); por otro lado, el coeficiente de poisson calculado se aleja de los valores experimentales, llegando a presentar valores negativos en multiláminas de grafeno de agrupaciones mayores a 4 láminas.

En esta ocasión no se realizó una polarización en el modelo utilizado, en futuras investigaciones, se compararán los resultados de este documento con las propiedades del grafeno deformado utilizando el mismo modelo pero agregando el efecto de la polarización en su morfología, de tal manera que se pueda formar un criterio al momento de emplear estos modelos en simulaciones de transporte de fluidos en nanocanales.

Finalmente, mediante el presente trabajo se lograron comparar variables de salida de simulaciones de dinámica molecular con resultados de otros autores y datos experimentales, se evaluaron las diferencias y se analizaron tanto el efecto de la deformación en láminas de grafeno deformado como el efecto de la morfología de multiláminas de grafeno en sus propiedades elásticas para la parametrización mediante potencial Tersoff.

## Referencias

- [1] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907.
- [2] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.
- [3] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., ... & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, 146(9-10), 351-355.
- [4] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.
- [5] Berry, V. (2013). Impermeability of graphene and its applications. *Carbon*, 62, 1-10.
- [6] Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., & Min, D. H. (2013). Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2211-2224.
- [7] Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, 5(7), 487-496.
- [8] Bunch, J. S., Van Der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Parpia, J. M., ... & McEuen, P. L. (2007). Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science*, 315(5811), 490-493.
- [9] Raju, A. P. A., Lewis, A., Derby, B., Young, R. J., Kinloch, I. A., Zan, R., & Novoselov, K. S. (2014). Wide-area strain sensors based upon graphene-polymer composite coatings probed by Raman spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, 24(19), 2865-2874.
- [10] Yoo, J. J., Balakrishnan, K., Huang, J., Meunier, V., Sumpter, B. G., Srivastava, A., ... & Ajayan, P. M. (2011). Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano letters*, 11(4), 1423-1427.
- [11] Patchkovskii, S., Tse, J. S., Yurchenko, S. N., Zhechkov, L., Heine, T., & Seifert, G. (2005). Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10439-10444.
- [12] Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 8(1), 323-327.
- [13] Eijkel, J. C., & Berg, A. V. D. (2005). Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?. *Microfluidics and Nanofluidics*, 1, 249-267.
- [14] Yin, M., Alexander Kim, Z., & Xu, B. (2022). Micro/Nanofluidic-Enabled Biomedical Devices: Integration of Structural Design and Manufacturing. *Advanced NanoBiomed Research*, 2(4), 2100117.
- [15] Jin, J., & Jing, D. (2017). A novel liquid optical filter based on magnetic electrolyte nanofluids for hybrid photovoltaic/thermal solar collector application. *Solar Energy*, 155, 51-61.

- [16] Bhattad, A., Sarkar, J., & Ghosh, P. (2018). Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3656-3669.
- [17] Piruska, A., Gong, M., Sweedler, J. V., & Bohn, P. W. (2010). Nanofluidics in chemical analysis. *Chemical Society Reviews*, 39(3), 1060-1072.
- [18] Schoch, R. B., Han, J., & Renaud, P. (2008). Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of modern physics*, 80(3), 839.
- [19] Howorka, S., & Siwy, Z. (2009). Nanopore analytics: sensing of single molecules. *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2360-2384.
- [20] Radha, B., Esfandiar, A., Wang, F. C., Rooney, A. P., Gopinadhan, K., Keerthi, A., ... & Geim, A. K. (2016). Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision. *Nature*, 538(7624), 222-225.
- [21] Thomas, J. A., & McGaughey, A. J. (2008). Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. *Nano letters*, 8(9), 2788-2793.
- [22] Falk, K., Sedlmeier, F., Joly, L., Netz, R. R., & Bocquet, L. (2010). Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: superlubricity versus curvature dependent friction. *Nano letters*, 10(10), 4067-4073.
- [23] Kannam, S. K., Todd, B. D., Hansen, J. S., & Daivis, P. J. (2013). How fast does water flow in carbon nanotubes?. *The Journal of chemical physics*, 138(9).
- [24] Wagemann, E., Misra, S., Das, S., & Mitra, S. K. (2020). Quantifying water friction in misaligned graphene channels under Ångstrom confinements. *ACS applied materials & interfaces*, 12(31), 35757-35764.
- [25] van Gunsteren, W. F., & Mark, A. E. (1998). Validation of molecular dynamics simulation. *The Journal of chemical physics*, 108(15), 6109-6116.
- [26] Lindsay, L., & Broido, D. A. (2010). Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. *Physical Review B*, 81(20), 205441.
- [27] Rajasekaran, G., Kumar, R., & Parashar, A. (2016). Tersoff potential with improved accuracy for simulating graphene in molecular dynamics environment. *Materials Research Express*, 3(3), 035011.
- [28] Misra, R. P., & Blankschtein, D. (2017). Insights on the Role of Many-Body Polarization Effects in the Wetting of Graphitic Surfaces by Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(50), 28166–28179.
- [29] Griebel, M., Knapek, S., & Zumbusch, G. (2007). Numerical simulation in molecular dynamics, vol. 5 of *Texts in Computational Science and Engineering*.
- [30] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., ... & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171.

- [31] Jewett, A. I., Stelter, D., Lambert, J., Saladi, S. M., Roscioni, O. M., Ricci, M., ... & Goodsell, D. S. (2021). Moltemplate: A tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics. *Journal of molecular biology*, 433(11), 166841.
- [32] Xiong, W., Liu, J. Z., Ma, M., Xu, Z., Sheridan, J., & Zheng, Q. (2011). Strain engineering water transport in graphene nanochannels. *Physical Review E*, 84(5), 056329.
- [33] Liao, M., To, Q. D., Léonard, C., Monchiet, V., & Vo, V. H. (2017). Strain-induced friction anisotropy between graphene and molecular liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 146(1).
- [34] Thompson, A. P., Plimpton, S. J., & Mattson, W. (2009). General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 131(15), 154107.
- [35] Rapaport, D. (2004). *The Art of Molecular Dynamics Simulations*. Second Edition. Cambridge University Press.
- [36] Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. Second Edition. John Wiley & Sons.
- [37] Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications*. Second Edition. Pearson Education.
- [38] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159:93–103, 1 1967.
- [39] Tersoff, J. (1988). New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37(12), 6991–7000.
- [40] Goldstein, Herbert, et al. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2002.
- [41] Surblys, D., Matsubara, H., Kikugawa, G., & Ohara, T. (2019). Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions. *Physical Review E*, 99(5).
- [42] Tersoff, J. J. P. R. B. (1989). Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, 39(8), 5566.
- [43] Lee, D. H., & Joannopoulos, J. D. (1982). Simple scheme for deriving atomic force constants: Application to SiC. *Physical Review Letters*, 48(26), 1846.
- [44] Brenner, D. W. (1990). Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, 42(15), 9458.
- [45] Stuart, S. J., Tutein, A. B., & Harrison, J. A. (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14), 6472–6486.
- [46] Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., & Sinnott, S. B. (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4), 783.

- [47] Androulidakis, C., Tsoukleri, G., Koutroumanis, N., Gkikas, G., Pappas, P., Parthenios, J., . . . Galiotis, C. (2015). Experimentally derived axial stress–strain relations for two-dimensional materials such as monolayer graphene. *Carbon*, 81, 322–328.
- [48] Politano, A., & Chiarello, G. (2015). Probing the Young’s modulus and Poisson’s ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study. *Nano Research*, 8(6), 1847–1856.
- [49] Sánchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J. M., Rubio, A., & Ordejón, P. (1999). Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59(19), 12678–12688.
- [50] Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127–2150.
- [51] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18 (2010), 015012
- [52] Hünenberger, P. H. (2005). Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. *Advanced computer simulation: Approaches for soft matter sciences I*, 105-149.
- [53] Kudin, K. N., Scuseria, G. E., & Yakobson, B. I. (2001). C<sub>2</sub>F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations. *Physical Review B*, 64(23).
- [54] Chang, T., & Gao, H. (2003). Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(6), 1059-1074.
- [55] Gupta, S., Dharamvir, K., & Jindal, V. K. (2005). Elastic moduli of single-walled carbon nanotubes and their ropes. *Physical Review B*, 72(16).
- [56] Reddy, C. D., Rajendran, S., & Liew, K. M. (2006). Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene. *Nanotechnology*, 17(3), 864–870.
- [57] Liu, F., Ming, P., & Li, J. (2007). Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Physical Review B*, 76(6).
- [58] Zhao, H., Min, K., & Aluru, N. R. (2009). Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension. *Nano letters*, 9(8), 3012-3015.
- [59] LU, Q., & HUANG, R. (2009). NONLINEAR MECHANICS OF SINGLE-ATOMIC-LAYER GRAPHENE SHEETS. *International Journal of Applied Mechanics*, 01(03), 443–467.
- [60] Wei, X., Fragneaud, B., Marianetti, C. A., & Kysar, J. W. (2009). Nonlinear elastic behavior of graphene: Ab initio calculations to continuum description. *Physical Review B*, 80(20).
- [61] Cadelano, E., Palla, P. L., Giordano, S., & Colombo, L. (2009). Nonlinear Elasticity of Monolayer Graphene. *Physical Review Letters*, 102(23).
- [62] Zhou, L., Wang, Y., & Cao, G. (2013). Elastic properties of monolayer graphene with different chiralities. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(12), 125302.