



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**Departamento de Ingeniería Mecánica**



**Análisis y validación de un modelo molecular de grafeno utilizando potencial Tersoff polarizable mediante simulaciones de dinámica molecular**

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Mecánica

Por: Pablo Felipe Caniu Villablanca  
Profesor Guía: Dr. Enrique Ignacio Wagemann Herrera

Concepción, Chile 2024

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

# Índice

<b>Índice de Tablas</b>	<b>IV</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>V</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>XI</b>
<b>1. CAPÍTULO 1: Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Identificación y cuantificación del problema/oportunidad . . . . .	1
1.2. Revisión bibliográfica . . . . .	1
1.3. Solución propuesta . . . . .	2
1.4. Hipótesis o Condiciones de Diseño . . . . .	3
1.5. Objetivos generales y específicos . . . . .	3
1.5.1. Objetivo general . . . . .	3
1.5.2. Objetivos específicos . . . . .	3
1.6. 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 . . . . .	9
2.3. Polarización mediante Modelo de Osciladores de Drude . . . . .	12
2.3.1. Implementación del modelo Drude en MD . . . . .	13
2.3.2. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	14
2.4. Diagramas Esfuerzo-Deformación . . . . .	14
2.5. Tensor de esfuerzos . . . . .	16
2.6. Validación de modelos moleculares . . . . .	17
<b>3. CAPÍTULO 3: Estado del Arte</b>	<b>18</b>
3.1. Propiedades elásticas del grafeno . . . . .	18
3.2. Resultados a partir de simulaciones de dinámica molecular . . . . .	20
<b>4. CAPÍTULO 4: Metodología</b>	<b>25</b>
4.1. Modelación de sistemas moleculares de GE . . . . .	25

4.2. Diseño de Simulaciones . . . . .	27
4.2.1. Simulaciones de grafeno previamente deformado . . . . .	28
4.2.2. Simulaciones de deformación de grafeno no polarizable . . . . .	29
4.2.3. Simulaciones de deformación de grafeno polarizable . . . . .	31
4.3. Ejecución de simulaciones y extracción de datos . . . . .	31
4.4. Procesado y análisis de datos . . . . .	32
<b>5. CAPÍTULO 5: Resultados y Discusión</b>	<b>33</b>
<b>6. CAPÍTULO 6: Conclusiones</b>	<b>42</b>

## Índice de tablas

1.	Parámetros y coeficientes optimizados para sistemas basados en carbono . . . . .	12
2.	Constantes interatómicas de Lennard-Jones para átomos en sistemas de grafeno-grafeno. . . . .	14
3.	Geometría GE . . . . .	25
4.	Módulo elástico de sistemas multilaminares de grafeno no polarizable . . . . .	33
5.	Módulo elástico de sistemas multilaminares de grafeno polarizable . . . . .	33
6.	Propiedades Elásticas del GE obtenidas de datos experimentales . . . . .	35
7.	Esfuerzo de rotura obtenido a partir de curvas esfuerzo deformación del grafeno en función de la dirección . . . . .	37

## Índice de figuras

1.	Deformación mecánica sobre una lámina de grafeno . . . . .	3
2.	Un dipolo inducido Drude está compuesto por un núcleo de Drude (DC) y una partícula de Drude (DP) cargadas positiva y negativamente respectivamente y que se encuentran conectados por un enlace armónico . . . . .	12
3.	Diagrama esfuerzo deformación con sus respectivas zonas y puntos críticos . . . . .	15
4.	Propiedades elásticas no lineales del grafeno (línea discontinua roja) obtenidas a partir del análisis de experimental realizado en Ref. 4. La curva de esfuerzo-deformación obtenida a partir de método <i>ab initio</i> por Ref. 62 se muestra en la línea continua azul. Imagen adaptada a partir de Ref. 4 . . . .	18
5.	Comportamiento esfuerzo-deformación axial del grafeno monocapa derivado experimentalmente tanto en tensión como en compresión. La pendiente en tensión corresponde a un módulo de tracción de 0.97 TPa y 1.01 TPa para excitaciones de 785 y 514 nm, respectivamente. No se observa falla en tensión hasta una deformación del 1.5 por ciento, lo que corresponde a un esfuerzo de 15 GPa. Los resultados son comparados con las investigaciones de Ref. 4. Imagen adaptada a partir de 63. . . .	19
6.	Modelo de tensión para GNR. Las dos capas inferiores (de color rojo) están fijas, y a las dos capas superiores (de color rojo) se les aplica un desplazamiento cuasiestático. Adaptado a partir de Ref. 66.	21
7.	Esfuerzo en función de la deformación para tres distintos tamaños GNR a 300 K, que corresponden a una longitud de 7.6 nm y anchos de 0.49 nm, 1.23 nm y 10 nm, respectivamente. El recuadro muestra el ajuste no lineal de las curvas de esfuerzo-deformación para deformaciones del 4 % al 17 %. Extraído de Ref. 66. . . . .	21
8.	Modelo de tensión para hojas de grafeno. (a) Modo Longitudinal, (b) Modo Transversal. Las capas de color rojo fijadas al apoyo se encuentran fijas, y a las dos capas de color rojo con flechas negras se les aplica un desplazamiento cuasiestático. Adaptado a partir de Ref. 67. . . . .	22
9.	Efecto de la velocidad de deformación en las curvas esfuerzo-deformación en los modos longitudinal y transversal a 300 K. Las velocidades de deformación son (círculo) 2.08 m/s, (círculo negro) 0.415 m/s y (cuadrado) 0.083 m/s para el modo longitudinal, y (cuadrado negro) 2.08 m/s, (cuadrado) 0.415 m/s y (triángulo) 0.083 m/s para el modo transversal, respectivamente. LM representa el modo longitudinal y TM representa el modo transversal. Extraído de Ref. 67. . . . .	23
10.	(a) Proceso de fractura en el modo longitudinal. Las deformaciones correspondientes son 32.484 %, 32.486 %, 32.487 % y 32.489 %, respectivamente. (b) Proceso de fractura en el modo transversal. Las deformaciones correspondientes son 43.859 %, 43.861 %, 43.863 % y 43.866 %, respectivamente. Extraído de Ref. 67. . . . .	23
11.	Diagrama esfuerzo deformación obtenido en Ref. 28. Se realiza una comparación entre el potencial Tersoff optimizado 27 con los resultados del potencial Tersoff modificado. Adaptado a partir de 28.	24
12.	Celda unitaria de GE bidimensional graficada a través de OVITO 69. a) vista superior, b) vista lateral, c) vista frontal y d) perspectiva. . . . .	25
13.	Coordenadas de celda unitaria de GE . . . . .	26
14.	Dimensiones de replicación de la celda de GE. Los enlaces entre celdas unitarias se muestran de color rojo. . . . .	26

15.	Lámina estándar de grafeno utilizada en la investigación (los enlaces visibles en la imagen son una simple convención para facilitar la comprensión del sistema y no se encuentran en el modelo utilizado).	27
16.	Representación esquemática del sistema simulado. Una lámina de grafeno, periódica en las direcciones x e y. Las líneas rojas representan los límites de la caja de simulación, las esferas grises representan los átomos de carbono que componen a la lámina de grafeno y las flechas azules indican las direcciones armchair (ac) y zigzag (zz).	27
17.	Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NPT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en x.	28
18.	Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NPT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en y.	29
19.	Representación gráfica de deformación en sistemas de láminas de grafeno suspendido en la (a) dirección x (dirección ZZ) y en la (b) dirección y (dirección AC). Las flechas rojas representan la deformación aplicada a las láminas de grafeno. A la izquierda, se muestra una representación de los sistemas de grafeno antes de la deformación, y a la derecha, una representación de los sistemas después de la deformación. En (a), se muestran las vistas superior, frontal y en perspectiva del sistema, omitiendo la vista lateral ya que no se ve alterada después de la deformación en la dirección x. En (b), se muestran las vistas superior, lateral y en perspectiva del sistema, omitiendo la vista frontal ya que no se ve alterada después de la deformación en la dirección y.	30
20.	Metodología de construcción de multiláminas 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 3 láminas de GE.	31
21.	Relación esfuerzo deformación de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección zigzag (marcada con X) a 300 K, comparadas a la relación esfuerzo deformación obtenida por Ref. 4 (negro). Se observa que el esfuerzo de ruptura en Ref. 4 es diferente a su último esfuerzo (el esfuerzo más alto registrado), a diferencia de las curvas obtenidas en este trabajo donde el último esfuerzo es equivalente al esfuerzo de ruptura.	34
22.	Relación esfuerzo deformación de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección armchair (marcada con Y) a 300 K, comparadas a la relación esfuerzo deformación obtenida por Ref. 4 (negro).	35
23.	Comparación curva esfuerzo deformación a partir de datos experimentales de Ref. 63 y Ref. 4 con este estudio en el intervalo de la zona elástica en la dirección zigzag (marcada con X). Curvas obtenidas mediante deformaciones provocadas por excitaciones láser de 514 (dorado) y 785 (plateado) nm, nanoindentación (negro) y simulaciones MD con potencial Tersoff polarizable (naranja) y no polarizable (azul).	36
24.	Comparación curva esfuerzo deformación a partir de datos experimentales de Ref. 63 y Ref. 4 con este estudio en el intervalo de la zona elástica en la dirección armchair (marcada con Y). Curvas obtenidas mediante deformaciones provocadas por excitaciones láser de 514 (dorada) y 785 (plateada) nm, nanoindentación (negro) y simulaciones MD con potencial Tersoff polarizable (naranja) y no polarizable (azul).	36
25.	Comparación curva esfuerzo deformación obtenidas por Ref. 28 (rojo) con las curvas de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección zigzag (marcada con X) confeccionadas en este estudio.	38

26.	Comparación curva esfuerzo deformación obtenidas por Ref. 28 (rojo) con las curvas de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección <i>armchair</i> (marcada con Y) confeccionadas en este estudio. . . . .	38
27.	Relación esfuerzo deformación de sistemas de una lámina (azul), 2 láminas (rojo) y 3 láminas (oliva) de grafeno no polarizable y en sistemas de una lámina (naranja), 2 láminas (verde) y 3 láminas (morado) de grafeno polarizable en la dirección zigzag (marcado con X) a 300 K. . . . .	39
28.	Relación esfuerzo deformación de sistemas de una lámina (azul), 2 láminas (rojo) y 3 láminas (oliva) de grafeno no polarizable y en sistemas de una lámina (naranja), 2 láminas (verde) y 3 láminas (morado) de grafeno polarizable en la dirección <i>armchair</i> (marcado con Y) a 300 K. . . . .	40

## **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, principalmente a Eimol, 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.

Esta tesis fue parcialmente financiada por ANID bajo el proyecto FONDECYT de iniciación no. 11240551

Powered@NLHPC: Esta tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (CCSS210001)

## Resumen

El grafeno es un material bidimensional que ha ganado relevancia en la investigación actual debido a sus propiedades únicas y variadas aplicaciones. Dado que el grafeno es caro y difícil de manejar experimentalmente, las simulaciones computacionales son cruciales para recrear su comportamiento y evaluar sus aplicaciones. Este estudio busca verificar si la adición de efectos de polarización a un potencial tipo Tersoff permite reproducir con suficiente precisión las propiedades elásticas al modelar hojas de grafeno mediante dinámica molecular. Luego, el objetivo principal consiste en analizar y validar un modelo molecular de grafeno utilizando una combinación entre potencial Tersoff y el modelo de osciladores de Drude, resultando en un potencial Tersoff polarizable. Para ello, se generaron sistemas polarizables y no polarizables de grafeno suspendido y multiláminas, que se sometieron a microdesplazamientos en simulaciones de dinámica molecular gracias al software LAMMPS. A partir de estas simulaciones, se extrajeron los datos de tensor de esfuerzos y deformación y se determinaron las propiedades elásticas de cada sistema. Como resultado, para el grafeno polarizable se obtuvo un módulo elástico de 0.950 TPa y un coeficiente de Poisson de 0.070, el modelo también muestra un comportamiento frágil y un esfuerzo de ruptura menor que los obtenibles en sistemas no polarizables. Finalmente, se compararon las propiedades obtenidas de este modelo con resultados experimentales reportados por otros autores. A partir de este análisis comparativo se concluye que las hojas de grafeno parametrizadas mediante potencial Tersoff polarizado es más flexible al ser sometido a deformaciones dentro de la zona elástica, pero frágil e inestable para mayores deformaciones.

***Palabras clave: Grafeno, Potencial Tersoff, Dinámica Molecular, Modelo de Osciladores de Drude, Módulo Elástico.***

## **Abstract**

Graphene is a two-dimensional material that has gained relevance in current research due to its unique properties and various applications. Since graphene is expensive and difficult to handle experimentally, computational simulations are crucial to recreate its behavior and evaluate its applications. This study aims to verify whether the addition of polarization effects to a Tersoff-type potential can accurately reproduce the elastic properties when modeling graphene sheets using molecular dynamics. The main objective is to analyze and validate a molecular model of graphene by using a combination of the Tersoff potential and the Drude oscillator model, resulting in a polarizable Tersoff potential. To this end, polarizable and non-polarizable suspended graphene and multilayer systems were generated and subjected to micro-displacements in molecular dynamics simulations performed with LAMMPS. From these simulations, stress and strain tensor data were extracted, and the elastic properties of each system were determined. As a result, for polarizable graphene, an elastic modulus of 0.950 TPa and a Poisson's ratio of 0.070 were obtained, with the model also exhibiting a brittle behavior and a lower breaking stress than in non-polarizable systems. Finally, the properties obtained from this model were compared with experimental results reported by other authors. Based on this comparative analysis, it is concluded that graphene sheets parameterized with the polarizable Tersoff potential are more flexible under elastic strain but brittle and unstable under greater deformations.

***Keywords: Graphene, Tersoff Potential, Molecular Dynamics, Drude Oscillator Model, Elastic Modulus.***

## Nomenclatura

### Letras griegas

- $\Delta$  : Cambio de valor en una variable
- $\lambda$  : Coeficiente de fricción
- $\nu$  : Módulo de poisson
- $\omega$  : Ángulo de torsión
- $\pi$  : Razón entre perímetro y diámetro de una circunferencia
- $\sigma$  : Esfuerzo
- $\theta$  : Ángulo entre enlaces
- $\varepsilon$  : Deformación ingenieril
- E : Parámetro de energía

### Letras y abreviaciones

- $a$  : Aceleración
- $ac$  : armchair
- $C$  : Constante
- $D$  : Rigidez elástica de tercer orden
- $DC$  : Núcleo de Drude (*Drude Core*)
- $DP$  : Partícula de Drude (*Drude Particle*)
- $E$  : Módulo de Young
- $F$  : Fuerza
- $FF$  : Campos de Fuerza
- $K$  : Kelvin
- $k$  : Constante
- LAMMPS* : *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel*
- $LJ$  : Lenard-Jones
- $m$  : Masa
- $MD$  : 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

*t* : Tiempo

*U* : Energía Potencial

*v* : Velocidad

*zz* : zigzag

### **Símbolos Químicos**

**C** : Carbono

**GE** : Grafeno

### **Subíndices**

*axial* : Axial

*elec* : Eléctrica

*grav* : Gravitacional

*trans* : Transversal

# 1. CAPÍTULO 1: Introducción

## 1.1. Identificación y cuantificación del problema/oportunidad

El grafeno (GE) es un material bidimensional formado por átomos de carbono (C) distribuidos hexagonalmente generando una figura similar a un panal de abejas. Su relevancia en estudios recientes es debido a sus propiedades únicas como conductividad térmica ( $5000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ) [1], gran área superficial específica de ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [2], alta movilidad de electrones ( $200\,000 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$ ) [3] y un alto módulo de elasticidad ( $1.0 \text{ TPa}$ ) [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 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 [14]. Estos dispositivos se utilizan en: detección de biomoléculas, virus, células cancerosas y otras entidades biológicas a nivel molecular [15]; 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 e incluso otros líquidos [16]; optimización de la eficiencia energética a través del diseño de sistemas de enfriamiento más eficientes para dispositivos electrónicos [17]. Siguiendo este enfoque, en esta área se han realizado investigaciones que consisten 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.

Debido a los altos costos de fabricación y manipulación del grafeno, las simulaciones computacionales son un sustituto viable para realizar experimentos a escalas nanométricas sin arriesgar demasiados recursos [24]. Otras ventajas de realizar simulaciones se relacionan con el control sobre el ambiente del sistema, permitiendo verificar procesos de cambio en el grafeno mediante mediciones numéricas de sus propiedades respecto al tiempo sin alteraciones externas [25]. De esta manera las simulaciones de grafeno cumplen un rol importante en la determinación de las propiedades de este material y, por este motivo, es también necesario disponer modelos computacionales que permitan replicar sus características y responder de forma adecuada ante los estímulos a los que es sometido.

## 1.2. Revisión bibliográfica

Como se mencionó en la sección anterior, existen investigaciones y dispositivos que estudian el comportamiento del grafeno en dispositivos eléctricos y biomédicos a nanoescalas, así como también se destaca la importancia de utilizar modelos computacionales de grafeno en simulaciones. Para realizar estudios de esta naturaleza, es necesario establecer modelos moleculares que entreguen resultados precisos y realistas respecto a los datos experimentales [26]. Uno de los estudios que destacan respecto a la replicación de propiedades del grafeno [27], 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 [28], propone un modelo de potencial Tersoff modificado para predecir de forma realista el comportamiento mecánico de láminas de grafeno y, para validar su modelo, realiza simulaciones y compara sus resultados con datos experimentales.

Existen también modelos que representan el efecto de la polarizabilidad y que se pueden implementar en modelos moleculares, como lo es el modelo de osciladores de Drude [29]. 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. Luego, el modelo de osciladores de Drude consiste en la representación de la respuesta de un átomo ante campos de fuerza (*Force Fields* o **FF**), de tal manera que existe un desplazamiento entre un átomo central y el **FF**, el cual responde siguiendo las leyes del movimiento de Newton. Estudios recientes [30], 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 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.

### 1.3. Solución propuesta

Finalmente, considerando lo planteado, el problema que motiva a este estudio es determinar los efectos de la polarización carbono-carbono mediante osciladores de Drude en un modelo atómico de grafeno utilizando potencial Tersoff mediante simulaciones de dinámica molecular en las que el grafeno será sometido a deformaciones mecánicas uniaxiales, esto con el fin de validar su uso en futuros estudios dedicados a investigaciones relacionadas a la polarización y/o al uso de grafeno deformado en dispositivos que involucren interacciones entre grafeno y otras moléculas. Así, el enfoque de esta investigación se encuentra en validar un modelo atómico de grafeno mediante la determinación de las propiedades elásticas mediante la deformación que se busca realizar, con el fin de ser utilizado en futuras investigaciones relacionadas al mismo material. Para cumplir con lo establecido, se realizarán simulaciones computacionales de MD (*Molecular Dynamics*) [31] en el software LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [32] en las que el grafeno será deformado mediante microdesplazamientos uniformes en su estructura, 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 (ver figura 1). Posteriormente se analizará la morfología resultante de la deformación y se realizará un análisis de las propiedades elásticas del sistema deformado. Finalmente, los datos obtenidos serán comparados con datos experimentales disponibles en la literatura y resultados obtenidos en simulaciones MD de la misma naturaleza realizados por otros autores.

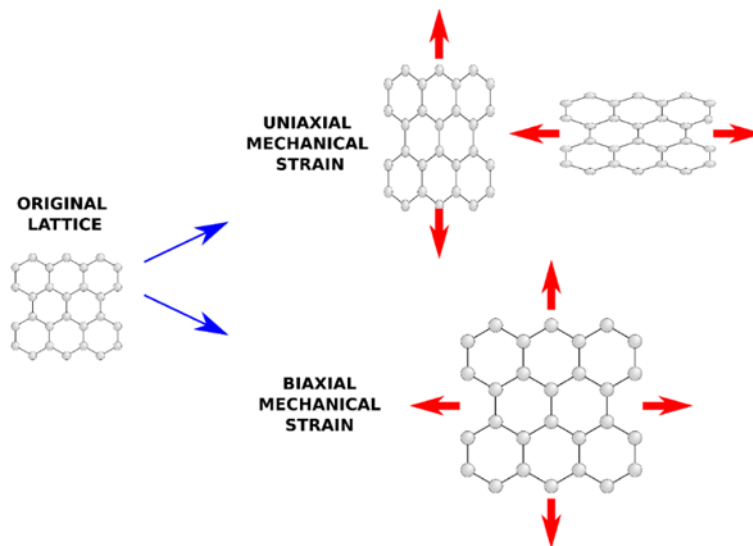


Figura 1: Deformación mecánica sobre una lámina de grafeno. Se muestran dos tipos de deformación: deformación por esfuerzo uniaxial, que consiste en el “estiramiento” de la lámina a través de uno de los dos ejes de esta, y deformación por esfuerzo biaxial, en la cual la lámina es “estirada” simultáneamente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

#### 1.4. Hipótesis o Condiciones de Diseño

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

- La adición de efectos de polarización a un potencial tipo Tersoff, mediante modelos de osciladores de Drude, no afecta la precisión de la reproducción de las propiedades elásticas del grafeno en simulaciones de dinámica molecular.

#### 1.5. Objetivos generales y específicos

##### 1.5.1. Objetivo general

- Validar un modelo molecular de grafeno (mono y multicapa) consistente en la combinación de un potencial Tersoff y un modelo de osciladores de Drude, mediante simulaciones de dinámica molecular en LAMMPS en las que se somete el grafeno a deformaciones mecánicas uniaxiales.

##### 1.5.2. Objetivos específicos

- Diseñar simulaciones de dinámica molecular, consistentes en la deformación uniaxial del grafeno y que permitan analizar su comportamiento elástico.
- Analizar la influencia de la adición de la polarizabilidad del grafeno, mediante el modelo de osciladores de Drude, sobre las propiedades elásticas del material.
- Analizar la influencia de la interacción intermolecular entre dos o más hojas de grafeno sobre las propiedades elásticas del grafeno multicapa.

## 1.6. Metodología de Trabajo

Para cumplir con el objetivo general de esta investigación se deben satisfacer una serie de objetivos específicos. El primer objetivo específico es crucial para el desarrollo de este trabajo, ya que el análisis y validación del modelo debe realizarse a partir de los resultados obtenidos en las simulaciones computacionales. Luego, el segundo objetivo específico se relaciona directamente con el objetivo general, buscando cumplir con la validación del modelo mediante el análisis de los resultados obtenidos. Finalmente, el tercer objetivo específico apunta a resolver como se ven afectadas las propiedades mecánicas del grafeno y sus interacciones intermoleculares al añadir la polarizabilidad. Este último objetivo se justifica bajo el argumento que múltiples capas de grafeno son más rígidas que una, por lo que es posible que cualquier efecto espurio de la adición de los osciladores de Drude se podría ver reducido por la interacción entre las capas.

Posteriormente, y con el fin de llevar a cabo el objetivo de esta investigación, se deben de realizar una serie de simulaciones mediante dinámica molecular. Así, para realizar simulaciones computacionales adecuadamente, se recomienda 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. Integración de ecuaciones de movimiento. Implica la integración de las ecuaciones de movimiento de cada partícula del sistema (correr las simulaciones)
4. Extraer datos. Consiste en establecer y aplicar algoritmos de extracción de datos, estos pueden funcionar incluso mientras se realiza la simulación.
5. Postprocesamiento de datos. Los datos extraídos de la simulación son analizados mediante algoritmos.

Luego, para cumplir con el objetivo de la investigación, se realizaron 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:

- Realizar una búsqueda bibliográfica la teoría requerida para la construcción de modelos de láminas de grafeno polarizable y no polarizable. Implica la teoría relacionada a interacciones de van der Waals y electrostáticas entre los átomos de carbono (C) contenidos en el GE.
- Definir los parámetros involucrados en la construcción de moléculas de grafeno polarizable y no polarizable.
- Generar estructuras de GE suspendido mediante la plataforma Moltemplate [33], que es un software constructor de moléculas para Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS).

### **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 simulaciones MD de láminas de grafeno en las cuales se utilice potencial Tersoff y/o se realicen simulaciones de deformación de grafeno, implicando las fuerzas, energía y movimientos que deben ser considerados en la modelación molecular de este tipo de simulaciones.
- Establecer los parámetros implicados en las simulaciones MD que se realizarán, determinando tipos de enlaces, velocidades iniciales y fuerzas implicadas. Junto con lo anterior también se incluye el tipo de ensamble 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).
- Diseñar simulaciones MD de deformación mecánica uniaxial de láminas de grafeno en el software LAMMPS que permitan extraer los datos necesarios para realizar los cálculos relacionados a las propiedades elásticas del grafeno.

### **Actividad 3: Ejecución de simulaciones.**

Las simulaciones son realizadas en una supercomputadora. Esta etapa consiste en ejecutar las simulaciones y extraer los datos más relevantes:

- Realizar las simulaciones del sistema en LAMMPS. Las simulaciones serán efectuadas mediante dinámica molecular, que consisten en estudiar la evolución a través del tiempo de sistemas atómicos y moleculares.
- 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].
- Diseñar algoritmos que permitan calcular las propiedades elásticas del grafeno con los datos extraídos.

### **Actividad 4: Procesado y análisis de datos.**

A partir de las trayectorias obtenidas de las simulaciones de dinámica molecular, se extraen propiedades claves, las que son posteriormente analizadas. Además se debe:

- Calcular las propiedades elásticas del grafeno mediante los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas. Para ello se utilizarán los algoritmos diseñados previamente.
- Confeccionar herramientas de comparación con el fin de analizar los datos obtenidos. Se realizará mediante la confección de gráficos y tablas comparativas, permitiendo la visualización de los efectos de la polarizabilidad en el modelo utilizado.
- Comparar resultados obtenidos con los datos experimentales y otros modelos de grafeno disponibles en la literatura. Se debe realizar un análisis a partir de la comparación de las propiedades elásticas obtenidas en este trabajo y los resultados de otros autores disponibles en la literatura.

## 2. CAPÍTULO 2: Marco Teórico

### 2.1. Dinámica molecular (MD)

La Dinámica Molecular (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 la relación electromagnética que existe entre las partículas del sistema, y que depende de sus cargas eléctricas.

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

Donde  $q_i$  y  $q_j$  representan las cargas de las partículas  $i$  y  $j$ , respectivamente, y  $C_{elec}$  corresponde a la constante de Coulomb y su valor corresponde a  $9.0 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$ .

#### 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:

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \frac{d\vec{P}}{dt} \\ \vec{P} &= m \cdot \vec{v} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a} \quad (4)$$

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:

$$\frac{\partial U}{\partial \vec{r}} = m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} \quad (5)$$

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.

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

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

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

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

Y también para la aceleración:

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

Para el cálculo de la integración de estas ecuaciones en LAMMPS se utiliza el algoritmo de *velocity Verlet* [38], siendo una versión mejorada del algoritmo de Verlet [39]. Este algoritmo descompone el cálculo de las posiciones y velocidades en dos pasos, usando las posiciones, velocidades y fuerzas (o aceleraciones) conocidas de un paso de tiempo anterior. Para actualizar las posiciones de las partículas en un siguiente paso  $t + \Delta t$ , se utiliza la posición actual, la velocidad actual y la aceleración del paso anterior:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)(\Delta t)^2 \quad (9)$$

Así, las nuevas posiciones  $r(t + \Delta t)$  se calculan en función de la posición actual  $r(t)$ , la velocidad actual  $v(t)$ , y la aceleración actual  $a(t)$ .

Después de calcular las nuevas posiciones, se actualizan las velocidades usando tanto las aceleraciones del tiempo  $t$  como las nuevas aceleraciones en el tiempo  $t + \Delta t$ . La fórmula es:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \Delta t)]\Delta t \quad (10)$$

Aquí, las velocidades se actualizan en función del promedio de las aceleraciones en los tiempos  $t$  y  $t + \Delta t$ . De esta manera el algoritmo se vuelve más preciso al incorporar la nueva fuerza calculada con las posiciones actualizadas.

## 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 diferentes tipos de métodos de simulación de moléculas, estos pueden estar basados en potenciales de orden de enlaces (*Bond Order Potential* por sus siglas en inglés BOP) o en campos de fuerza (*Force Fields* por sus siglas en inglés FF).

Los *Bond Order Potential* son modelos interatómicos que se utilizan para describir la energía y las interacciones entre átomos en sistemas donde los enlaces covalentes toman una gran relevancia[40; 41; 42]. Los BOP ajustan la energía de enlace no solo en función de la distancia entre dos átomos, sino también en función de cuántos otros átomos rodean al par de átomos, lo que modifica la fuerza del enlace. En sistemas covalentes, como el carbono en el grafeno, la fuerza del enlace entre dos átomos de carbono depende de la cantidad de átomos cercanos y de la geometría de los ángulos de enlace.

Los *Force Fields* son un conjunto de funciones matemáticas y parámetros diseñados para describir las interacciones entre los átomos de un sistema molecular[43; 44]. Los FF contienen ecuaciones y parámetros que describen diversos tipos de interacciones atómicas, incluyendo enlaces covalentes, ángulos, torsiones y fuerzas no covalentes.

Para los fines de este estudio se requiere el uso de un modelo que represente un sistema de grafeno en el cual se puedan medir los efectos de la deformación sobre los enlaces carbono-carbono, de tal manera que la estructura muestre la respuesta mecánica del fenómeno. En consecuencia a esta afirmación, para realizar los modelos moleculares de grafeno en este trabajo, se selecciona el método BOP. Luego, existen distintos tipos de potenciales y métodos que utilizan BOP, cada uno con sus propias características y aplicaciones específicas. Estos potenciales poseen distintas características, incluyendo niveles de complejidad, costos computacionales y usos asociados a su metodología de simulación, lo que influye en la elección del método más apropiado según el contexto del estudio y recursos disponibles. Al momento de modelar estructuras de carbono, Tersoff, Brenner y *Reactive Empirical Bond Order* (REBO) son los potenciales más utilizados. A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de estos potenciales:

- Potencial Tersoff: fue desarrollado por James Tersoff en 1988 [45] para modelar materiales covalentes, específicamente silicio y carbono. Su característica principal es que tiene en cuenta tanto la distancia entre átomos como la geometría local de los enlaces, lo que le permite capturar la naturaleza direccional de los enlaces covalentes.
- Potencial Brenner: es una extensión del potencial de Tersoff, desarrollado en 1990 por Donald Brenner [46]. Está específicamente diseñado para modelar átomos de carbono e hidrógeno, siendo especialmente útil en estudios de hidrocarburos, nanotubos de carbono y grafeno.
- Potencial REBO: es una versión más avanzada del potencial de Brenner [47], diseñado específicamente

para modelar reacciones químicas y comportamientos mecánicos en materiales formados principalmente por carbono, hidrógeno y algunos otros elementos.

El potencial Brenner suele ser utilizado en simulaciones que involucran roturas y formación de enlaces de manera precisa, como por ejemplo para modelar estructuras de carbono de una complejidad similar al diamante [48; 49]. Luego, el potencial REBO es utilizado para realizar investigaciones que requieren cálculos computacionales de mayor complejidad como la modelación de estructuras de carbono amorfo de mayor volumen [50] o de nanotubos de carbono en las cuales la disposición de los enlaces cobra una mayor relevancia [51]. Considerando lo anterior, en esta investigación se utilizará el potencial Tersoff optimizado de Lyndsay [27]. Esta elección se fundamenta en el tipo de experimento computacional que se busca recrear, el cual se enfoca principalmente en modificar la morfología de la estructura de grafeno. Dado que no se realizarán análisis detallados sobre los cambios en la disposición de los enlaces atómicos, no es necesario emplear potenciales más complejos, como los de Brenner o REBO, que son más adecuados para estudios estructurales profundos. Además, al trabajar con capas y multicapas de grafeno, el potencial Tersoff optimizado es suficiente para los objetivos de este estudio, sin requerir la precisión extra de modelos más complejos para las propiedades estructurales que no son el foco de esta investigación.

### 2.2.1. Potencial Tersoff

El potencial 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 [45] y desde entonces ha sido ampliamente utilizado en simulaciones computacionales para modelar sólidos cristalinos como el silicio [52; 53], carbono [27; 28], germanio [54; 55], 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 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 múltiples cuerpos (*Multibody*). La forma explícita del potencial se encuentra a continuación [45]:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (11)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (12)$$

Aquí,  $E$  es la energía total del sistema, que se descompone, por conveniencia, en una energía  $E_i$  y una energía de enlace  $V_{ij}$ . Los índices  $i$  y  $j$  recorren los átomos del sistema, y  $r_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ . La función  $f_R$  representa un potencial de par repulsivo, que incluye la energía de ortogonalización cuando las funciones de onda atómicas se solapan, y  $f_A$  representa un potencial de par atractivo asociado con el enlace.

El término adicional  $f_C$  es simplemente una función de corte suave, utilizada para limitar el alcance del potencial, ya que en muchas aplicaciones las funciones de corto alcance permiten una gran reducción en el esfuerzo computacional. La función  $b_{ij}$  es la única característica novedosa del potencial. Representa una medida del orden de enlace y se asume que es una función que disminuye de manera monótona con la coordinación de los átomos  $i$  y  $j$ . La función  $a_{ij}$  se compone únicamente de términos que limitan el rango.

Las funciones  $f_R$ ,  $f_A$ ,  $f_C$ ,  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  se determinan mediante:

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_1 r_{ij}) \quad (13)$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \quad (14)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{si } r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R_{ij})/(S_{ij} - R_{ij})], & \text{si } 0 < R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & \text{si } r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (15)$$

Los términos  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  son parámetros que controlan la magnitud de la repulsión y atracción, respectivamente. Así,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son parámetros que regulan la rapidez de decaimiento de la repulsión y atracción, respectivamente. Luego, las variables  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $R_{ij}$  y  $S_{ij}$  se muestran a continuación:

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2} \quad (16)$$

$$B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2} \quad (17)$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2} \quad (18)$$

$$S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2} \quad (19)$$

Luego  $b_{ij}$  tiene la siguiente forma:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (20)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (21)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos(\theta_{ijk}))^2] \quad (22)$$

La función  $\zeta_{ij}$  cuenta la cantidad de otros enlaces al átomo  $i$  además del enlace  $ij$ .  $\theta_{ijk}$  es el ángulo entre los enlaces  $ij$  e  $ik$ .

Posteriormente,  $a_{ij}$  es:

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (23)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (24)$$

Finalmente, para obtener un mínimo de energía con una coordinación intermedia,  $b_{ij}$  debe crecer inicialmente más rápido que  $z^{1/2}$  (siendo  $z$  el número de coordinación) a medida que disminuye la coordinación, pero luego debe saturarse a bajas coordinaciones. Estas dos restricciones se acomodan convenientemente asumiendo un potencial de la forma:

$$b_{ij} = (1 + a^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{-1}{2n}} \quad (25)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \quad (26)$$

### 2.2.1.1. Potencial Tersoff optimizado

En el año 2010, L. Lindsay y D. A. Broido [27] examinan los potenciales interatómicos empíricos (EIP por sus siglas en inglés para *Empirical Interatomic Potential*) de Tersoff y Brenner en el contexto de la dispersión de fonones en grafeno. Los autores presentan un conjunto optimizado de parámetros para estos EIP que mejora la precisión en la representación de la dinámica de la red y la conductividad térmica de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT por sus siglas en inglés para *Single-Walled Carbon Nano-Tube*) y el grafeno. Su objetivo consistía en optimizar los parámetros de los potenciales de Tersoff y Brenner para mejorar la predicción de las velocidades de fonones acústicos y la conductividad térmica en SWCNTs y grafeno, corrigiendo las limitaciones de los parámetros originales en la representación de la dispersión de fonones. Para lograr este objetivo, los autores ajustaron los parámetros de los potenciales empíricos utilizando un procedimiento de minimización  $\chi^2$  para mejorar la concordancia con los datos experimentales de dispersión de fonones. El algoritmo numérico que desarrollaron para minimizar  $\chi^2$  está dado por:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(\eta_i - \eta_{exp})^2}{\eta_{exp}^2} \zeta_i \quad (27)$$

Donde  $\eta_{exp}$  son parámetros experimentales utilizados en el proceso de ajuste,  $\eta_i$  son los valores correspondientes obtenidos usando cada potencial, y  $\zeta_i$  son factores de ponderación que determinan la importancia relativa de  $\eta_i$  en el procedimiento de ajuste. Al minimizar  $\chi^2$ , se otorgó la mayor importancia a las frecuencias de los fonones  $\omega_\lambda$  y a las velocidades acústicas en el centro de la zona,  $\vec{v}_\lambda = \frac{d\omega_\lambda}{d\vec{q}}$ , del grafeno en las direcciones de alta simetría. Aquí,  $\lambda = (\vec{q}, j)$  designa un fonón con vector de onda  $\vec{q}$  en la rama  $j$ . Las frecuencias de los fonones se determinan mediante la diagonalización de la matriz dinámica para un  $\vec{q}$  dado en la zona de Brillouin bidimensional del grafeno. La matriz dinámica es:

$$D_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_\iota \Phi_{\alpha\beta}^{0\kappa, \iota\kappa'} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\iota} \quad (28)$$

Aquí  $\iota_\kappa$  designa el  $\kappa$ -ésimo átomo en la  $\iota$ -ésima celda unitaria,  $m_\kappa$  es la masa del  $\kappa$ -ésimo átomo,  $R_\iota$  es el vector de red para la  $\iota$ -ésima celda unitaria, y  $\alpha$  y  $\beta$  son componentes cartesianas. En la ecuación 28, los términos  $\Phi_{\alpha\beta}^{0\kappa, \iota\kappa'} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\iota}$  son las constantes de fuerzas interatómicas de segundo orden que son determinadas por cada EIP.

Los parámetros optimizados para el grafeno y que se utilizarán en este trabajo se encuentran a continuación en la tablas 1:

Tabla 1: Parámetros y coeficientes optimizados para sistemas basados en carbono [27]

$A$ [eV]	$B$ [eV]	$\lambda_1$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$\lambda_2$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$\lambda_3$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$n$ [-]
1393.6	430	3.4879	2.2119	0.0	0.72751
$c$ [-]	$\beta$ [-]	$d$ [-]	$h$ [-]	$R$ [ $\text{\AA}$ ]	$D$ [ $\text{\AA}$ ]
38049.0	$1.5724 \times 10^{-7}$	4.3484	-0.93	1.95	0.15

### 2.3. Polarización mediante Modelo de Osciladores de Drude

La polarización se refiere a la capacidad de un átomo o molécula para redistribuir su densidad electrónica en respuesta a un campo eléctrico externo o a la influencia de otros átomos o moléculas en su proximidad [56; 57]. En el presente documento, se incorpora la polarización mediante el Modelo Oscilatorio de Drude [29]. En el modelo de Drude, un dipolo inducido  $\vec{\mu}_i$  está formado por dos cargas puntuales de signos opuestos, una Partícula de Drude (*Drude Particle* o DP) cargada negativamente y un Núcleo de Drude (*Drude Core* o DC) cargado positivamente, ambas separadas por una distancia de equilibrio  $\vec{d}$ , que es equivalente a cero.

Las DP son partículas ficticias que se utilizan en simulaciones para representar la polarización inducida de un átomo o una molécula, estas partículas están asociadas a un átomo “real” en el sistema de simulación, poseen una carga eléctrica que es igual y opuesta a una fracción de la carga del átomo con el que está asociada y generalmente tienen una masa muy baja, permitiendo que respondan rápidamente a los cambios en el entorno electrostático. Las DP están conectadas a sus átomos asociados mediante un enlace armónico, que permite que se desplacen respecto a la posición del átomo en respuesta a campos eléctricos. Los DC se refieren a los átomos originales a los que están asociadas las DP, en otras palabras, DC son los átomos “reales” en el sistema que tienen una DP asociada (ver figura 2). Luego, la carga total del sistema, sumando la del DC y su DP, debe igualar la carga del átomo original antes de la inclusión de la DP. En simulaciones MD, tanto DC como DP, se mueven en respuesta a las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals, pero la DP se mueve de manera que simula la polarización inducida.

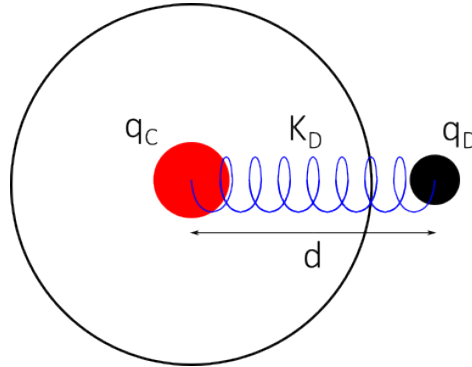


Figura 2: Un dipolo inducido Drude está compuesto por un núcleo de Drude (DC) y una partícula de Drude (DP) cargadas positiva y negativamente respectivamente y que se encuentran conectados por un enlace armónico.

Las cargas eléctricas de las partículas de Drude generan un dipolo inducido cuando se encuentran bajo la influencia de un campo eléctrico externo  $\vec{E}$ :

$$\vec{\mu} = q_{D,i} \cdot \vec{d}_i = \alpha \vec{E} \quad (29)$$

La magnitud de este dipolo inducido depende de las cargas de Drude ( $q_{D,i}$ ) y de la constante de fuerza del enlace ( $k_D$ ), y se relaciona con la polarizabilidad isotrópica ( $\alpha$ ) de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{q_{D,i}^2}{k_D} \quad (30)$$

El desplazamiento de una Partícula de Drude (DP) respecto a su Núcleo de Drude (DC) debe ser lo suficientemente pequeño en comparación con cualquier distancia interatómica, permitiendo así tratar  $\vec{\mu}$  como un dipolo puntual. La interacción electrostática entre los pares DC-DP, las cargas parciales atómicas y los dipolos inducidos se puede describir usando cargas puntuales:

$$U_{Elec}(r_{ij}) = \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{(q_i - q_{D,i})(q_j - q_{D,j})}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{(q_i - q_{D,i})q_{D,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{d}_j|} + \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{q_{D,i}(q_j - q_{D,j})}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{d}_i|} + \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{q_{D,i}q_{D,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{d}_i - \vec{d}_j|} \quad (31)$$

donde  $N$  es el número de átomos,  $q_i$  representa la carga atómica total, y  $(q_i - q_{D,i})$  corresponde a la carga del Núcleo de Drude (DC).

### 2.3.1. Implementación del modelo Drude en MD

Cuando dos osciladores de Drude están muy cerca, los núcleos pueden atraer demasiado a las partículas Drude de sus vecinos, lo que genera una correlación excesiva de los dipolos inducidos o incluso una inestabilidad en la simulación [58]. Para evitar esto, se utiliza una función de amortiguación de Thole que reduce la intensidad de la interacción a corto rango entre dipolos vecinos [59]. Esta función ajusta el potencial de interacción electrostática entre los dipolos inducidos, suavizándolo para prevenir el colapso de las partículas Drude sobre los núcleos cercanos:

$$\Phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} S_{ij}(r_{ij}) \quad (32)$$

Donde  $\Phi$  es el potencial de interacción amortiguado entre los dipolos,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de los dipolos inducidos,  $r_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ , y  $S_{ij}$  es la función de amortiguación de Thole que modifica la interacción coulombica. Luego, la función de amortiguación está definida por:

$$S_{ij}(r_{ij}) = 1 - \left[ \left( 1 + \frac{s_{ij} r_{ij}}{2} \right) \right] \exp[-s_{ij} r_{ij}] \quad (33)$$

Aquí,  $s_{ij}$  es el coeficiente de Thole, que depende de las polarizabilidades  $\alpha_i$  y  $\alpha_j$  de los átomos  $i$  y  $j$ , y está definido como:

$$s_{ij} = \frac{1}{a(\alpha_i \alpha_j)^{\frac{1}{6}}} \quad (34)$$

Con  $a$  un parámetro de amortiguación cuyo valor convencional es 2.6 pero que puede variar dependiendo de la complejidad sistema.

### 2.3.2. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones (LJ) es uno de los potenciales más utilizados en la simulación de sistemas moleculares y atómicos para describir interacciones entre átomos neutros, estas interacciones incluyen fuerzas atractivas y repulsivas. El potencial se encuentra definido por [60]:

$$U(x) = 4\epsilon \left[ - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (35)$$

Donde  $\epsilon$  es la profundidad del pozo de potencial y representa la energía mínima en el sistema, o la intensidad de la atracción,  $\sigma$  es la distancia a la que el potencial cambia de repulsivo a atractivo o la distancia donde la energía es cero, y  $r$  es la distancia entre las partículas. Luego, el término  $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$  modela la repulsión a corta distancia, y el término  $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$  modela la atracción a mayor distancia.

Esta ecuación es equivalente a

$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (36)$$

Luego, la distancia de equilibrio es

$$r_0 = 2^{(1/6)}\sigma = \left( \frac{2B}{A} \right)^{(1/6)} \quad (37)$$

La profundidad del pozo de potencial es equivalente a

$$\epsilon = \frac{A^2}{4B} \quad (38)$$

Así,  $A$  y  $B$  son las constantes atractivas y repulsivas del potencial Lennard-Jones.

Para sistemas de grafeno, las constantes interatómicas de Lennard-Jones que se utilizan para implementar el modelo de Drude en LAMMPS se encuentran en la tabla 2, obtenidas a partir de Ref. [61].

Tabla 2: Constantes interatómicas de Lennard-Jones para átomos en sistemas de grafeno-grafeno.

$A$ eV x $\text{\AA}^6$	$B$ eV x $\text{\AA}^{12}$	$x_0$ $\text{\AA}$	$ \epsilon $ meV	$\sigma$ eV x $\text{\AA}$
15.2	$24.1 \times 10^3$	3.83	2.39	3.414

### 2.4. Diagramas Esfuerzo-Deformación

El diagrama esfuerzo-deformación es una herramienta fundamental en la mecánica de materiales para analizar el comportamiento de un material bajo carga [62]. Este diagrama relaciona el esfuerzo (fuerza aplicada por unidad de área) con la deformación (cambio en la forma o tamaño del material), y es clave para comprender las propiedades mecánicas de los materiales. El diagrama se divide en una región elástica y una región plástica, las cuales se subdividen en zonas y puntos críticos que representan el estado del material (ver figura 3).

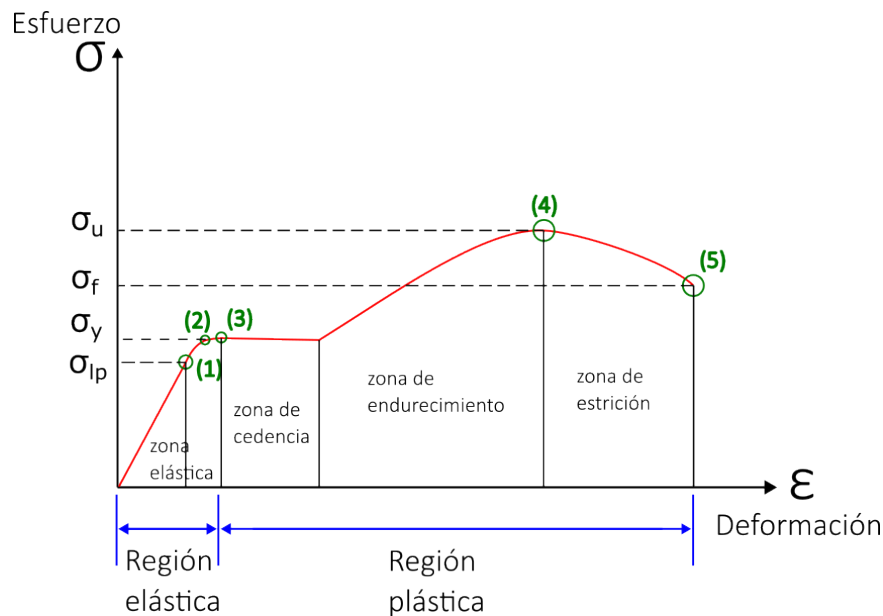


Figura 3: Diagrama esfuerzo deformación con sus respectivas zonas y puntos críticos. (1) Límite de Proporcionalidad, (2) Límite Elástico, (3) Esfuerzo de Fluencia, (4) Esfuerzo Último, (5) Esfuerzo de Fractura.

La región elástica o zona elástica es la parte inicial del diagrama donde la relación entre el esfuerzo y la deformación es lineal, lo que significa que el material sigue la ley de Hooke, en esta región, el material se deforma de manera reversible; es decir, al retirar la carga, el material vuelve a su forma original. Dentro de esta se encuentran el límite de proporcionalidad, que es el punto donde termina la linealidad del diagrama, indicando el fin de la zona de proporcionalidad estricta entre esfuerzo y deformación, y el límite elástico, que es el punto más alto de la región elástica, más allá del cual el material comenzará a deformarse plásticamente. Hasta este punto, las deformaciones son completamente reversibles.

Luego se encuentra la zona de cedencia, región en el diagrama en la cual el material comienza a deformarse de manera plástica. En esta zona se encuentra el esfuerzo de fluencia, que es el esfuerzo necesario para causar la deformación plástica inicial. En algunos materiales, este punto está bien definido y se denomina “punto de cedencia”. En algunos materiales, especialmente en aceros, se observa una caída brusca en el esfuerzo después del punto de cedencia superior, seguida de un esfuerzo constante en la región inferior de cedencia.

La parte del diagrama que sigue después del límite elástico es la región plástica, en esta región, el material se deforma de manera permanente y la relación entre esfuerzo y deformación es no lineal, soportando un aumento adicional en el esfuerzo mientras sigue deformándose, lo que se debe al endurecimiento por deformación. Aquí, el material se vuelve más resistente pero menos dúctil. El punto crítico que se encuentra en esta región es el esfuerzo último, que es el esfuerzo máximo que el material puede soportar antes de que comience a reducirse su capacidad de carga. Representa el punto más alto en el diagrama.

Después del esfuerzo último, el material comienza a experimentar una disminución en su capacidad de soportar carga, lo que se debe a la reducción en el área de la sección transversal, conocida como zona de estricción, en la cual el material se deforma de manera significativa en un área específica, lo que eventualmente conduce a la falla. Aunque el esfuerzo real puede aumentar localmente en la zona de estricción, el esfuerzo nominal (calculado sobre la sección original) disminuye. Finalmente, el esfuerzo de ruptura es el esfuerzo al cual el material finalmente falla y se rompe. Es el último punto crítico del diagrama esfuerzo-deformación y representa la capacidad final del material antes de la fractura y se da en el punto donde la deformación alcanza su valor máximo.

El análisis del diagrama esfuerzo-deformación permite comprender no solo cómo un material se comporta bajo

cargas aplicadas, sino también su resistencia y ductilidad. La comprensión de las distintas zonas y puntos críticos, como la zona elástica, la zona plástica, la zona de cedencia, el endurecimiento por deformación, la estricción, y el esfuerzo de ruptura, es esencial para el diseño y análisis de estructuras y componentes en ingeniería, siendo un conocimiento vital para predecir el comportamiento de los materiales en aplicaciones prácticas y garantizar la seguridad y eficiencia en su uso.

## 2.5. 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 [63], con  $a$  y  $b$  correspondiendo a valores en  $x$ ,  $y$ ,  $z$  al generar los componentes del tensor:

$$S_{ab} = -mv_a v_b - W_{ab} \quad (39)$$

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 ecuación general que corresponde a la contribución virial de un sistema molecular se define como [64]:

$$\begin{aligned} W_{ab} = & \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) \\ & + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) + K_{space}(r_{i_a}, F_{i_b}) + \sum_{n=1}^{N_f} (r_{i_a} F_{i_b}) \end{aligned} \quad (40)$$

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 coulómbicas de largo alcance, si se encuentran.  $N_f$  corresponde a las fuerzas de restricción internas para cada átomo  $I$ . El subíndice  $i$  corresponde a cada átomo individual del sistema.

Luego, la contribución virial específica para un sistema que utiliza potencial Tersoff en LAMMPS se define como [65]:

$$\begin{aligned} W_{ab} = & -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} \vec{r}_{ija} \vec{F}_{ib}^{(ij)} + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} \left( \vec{r}_{ija} \vec{F}_{jb}^{(ijk)} + \vec{r}_{ika} \vec{F}_{kb}^{(ijk)} \right) \\ & + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} \left( \vec{r}_{jia} \vec{F}_{ib}^{(jik)} + \vec{r}_{jka} \vec{F}_{kb}^{(jik)} \right) + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} \left( \vec{r}_{kja} \vec{F}_{jb}^{(kij)} + \vec{r}_{kia} \vec{F}_{ib}^{(kij)} \right) \end{aligned} \quad (41)$$

Esta ecuación de contribución virial solo considera los términos de contribución de energía par, de enlace y angular de la ecuación 40, pero se reescribe en base a las ecuaciones del potencial Tersoff. El primer término

representa la interacción entre pares de átomos (similar al primer término en la ecuación general de LAMMPS), donde  $r_{ija}$  es la posición relativa entre los átomos  $i$  y  $j$ , y  $F_{i_b}^{ij}$  es la fuerza entre ellos. Los tres últimos términos representan las contribuciones de interacciones de tríos de átomos y de igual manera que en el primer término,  $r_{ija}$  representa la posición relativa entre los átomos  $i$  y  $j$ , pero  $F_{i_b}^{ijk}$  es la fuerza entre los átomos  $i$ ,  $j$  y  $k$ , por lo que el superíndice en el término que representa una fuerza en la ecuación se refiere a los átomos involucrados en la interacción descrita.

## 2.6. Validación de modelos moleculares

El uso de dinámica molecular permite el estudio de fenómenos moleculares complejos en sistemas moleculares creados a partir de modelos atomísticos 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 [26] 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. Propiedades elásticas del grafeno

La reproducción de las propiedades elásticas del grafeno a partir de modelos teóricos despierta un interés significativo en la investigación actual. Esta sección se enfoca en explorar las propiedades mecánicas de esta estructura bidimensional excepcional, abordando los últimos resultados a partir de trabajos experimentales. Es necesario mencionar que las propiedades del grafeno son muy similares a las del grafito, cuyas características ya fueron estudiadas durante la segunda mitad del siglo pasado [66]. Es por esta razón que las propiedades elásticas del grafeno ya se encuentran establecidas en la literatura y, por lo tanto, la motivación detrás de las investigaciones desarrolladas a principios de este siglo es corroborar este hecho mediante la obtención experimental de estas propiedades.

En uno de los más importantes trabajos experimentales que buscan medir las propiedades elásticas del grafeno [4], se realiza 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 ha 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. La relación esfuerzo deformación obtenida en este estudio es comparada con la obtenida mediante método *ab initio* de Ref. [67] en la figura 4.

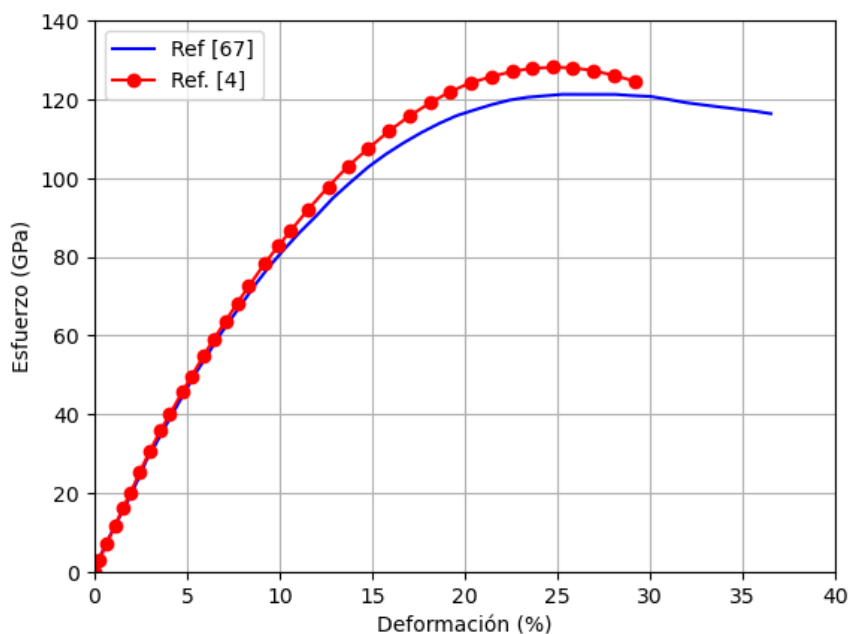


Figura 4: Propiedades elásticas no lineales del grafeno (línea discontinua roja) obtenidas a partir del análisis de experimental realizado en Ref. [4]. La curva de esfuerzo-deformación obtenida a partir de método *ab initio* por Ref. [67] se muestra en la línea continua azul. Imagen adaptada a partir de Ref. [4].

Posteriormente, en uno de los estudios que buscan obtener las propiedades elásticas del grafeno [68], se 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

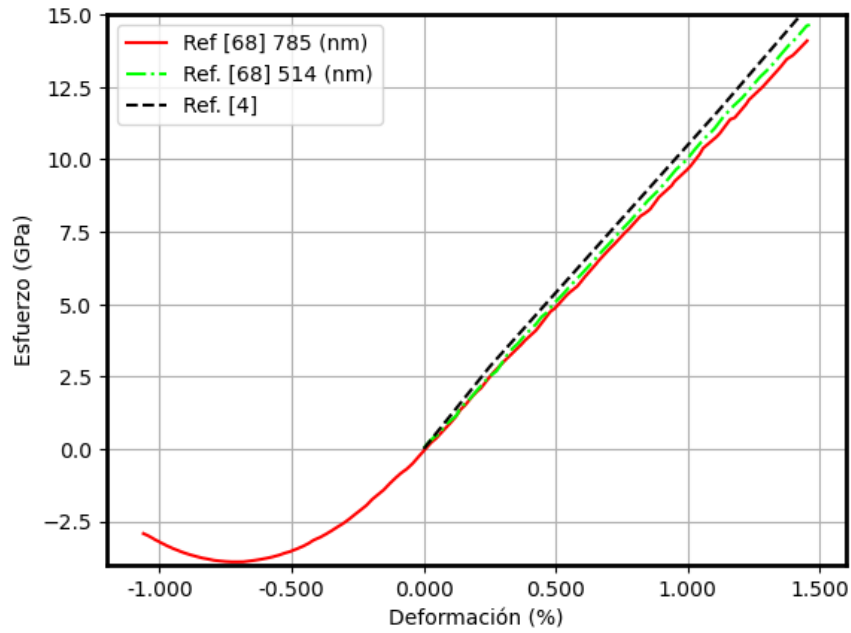


Figura 5: Comportamiento esfuerzo-deformación axial del grafeno monocapa derivado experimentalmente tanto en tensión como en compresión. La pendiente en tensión corresponde a un módulo de tracción de  $\sim 0.97$  TPa y  $\sim 1.01$  TPa para excitaciones de 785 y 514 nm, respectivamente. No se observa falla en tensión hasta una deformación del 1.5 %, lo que corresponde a un esfuerzo de 15 GPa. Los resultados son comparados con las investigaciones de Ref. [4]. Imagen adaptada a partir de [68].

en todos los materiales grafito. Los autores lograron establecer una correlación lineal entre el desplazamiento del pico Raman 2D y la deformación axial, lo que les permitió derivar curvas de esfuerzo-deformación precisas para grafeno (ver figura 5). La metodología permite medir tensiones hasta un 1.5 % de deformación con gran precisión, mostrando un comportamiento elástico lineal en este rango. En condiciones de compresión, se pudo obtener una relación esfuerzo-deformación completa hasta la falla del material, demostrando la efectividad del enfoque propuesto. 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.

Finalmente, en otro de los estudios experimentales relacionados al grafeno [69], se buscan las propiedades elásticas del grafeno y su interacción con diferentes sustratos metálicos, enfocándose en el módulo de Young y el coeficiente de Poisson. Utilizando el análisis de dispersión fonónica, los autores evalúan estas propiedades en grafeno epitaxial crecido sobre diferentes metales como  $Ru(0001)$ ,  $Pt(111)$ ,  $Ir(111)$ ,  $Ni(111)$ , y  $BC_3/NbB_2(0001)$ , además de grafito. Los resultados muestran que, en general, las propiedades elásticas del grafeno son similares en la mayoría de los casos, con la excepción notable del grafeno sobre  $Ni(111)$  debido al estiramiento de los enlaces C-C. Se encontró que el módulo de elástico y la razón de Poisson son, en promedio, 1.27 TPa y 0.19 en la mayoría de los sistemas estudiados. Sin embargo, para el grafeno sobre  $Ni(111)$ , estos valores son significativamente diferentes: 310 N/m y 0.36, debido al estiramiento de los enlaces C-C en esta configuración. A pesar de las diferencias en la interacción con los sustratos y la presencia de corrugaciones en algunos casos, las propiedades elásticas del grafeno no se vieron significativamente afectadas en la mayoría de los sistemas, excepto en el caso del grafeno sobre  $Ni(111)$ . Finalmente, los resultados del estudio sugieren que la alta calidad cristalina del grafeno epitaxial sobre sustratos metálicos permite obtener muestras macroscópicas con alta resistencia a la tracción, lo que es prometedor para

aplicaciones tecnológicas. La diferencia observada en las propiedades elásticas del grafeno sobre  $Ni(111)$  destaca la influencia significativa que puede tener el estiramiento de los enlaces C-C en las propiedades mecánicas del grafeno.

### 3.2. Resultados a partir de simulaciones de dinámica molecular

Como ya se ha señalado anteriormente, la presente investigación se enfoca en realizar simulaciones computacionales de deformación de estructuras de grafeno mediante dinámica molecular utilizando potencial Tersoff, con el objetivo de determinar las propiedades elásticas del grafeno. Es importante entonces, abordar trabajos previos con los mismos objetivos y metodologías.

Uno 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 [70], 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. Es necesario señalar que, a diferencia de los siguientes autores, en las simulaciones realizadas en Ref. [70] se utiliza el método de aproximación *ab initio*, que es una técnica que permite calcular propiedades de sistemas moleculares y materiales basándose directamente en los principios fundamentales de la mecánica cuántica, sin recurrir a datos experimentales o parámetros ajustados empíricamente.

En el siguiente estudio relevante para este documento se investiga las propiedades mecánicas de las nanocintas de grafeno (*Graphene Nano Ribbons* o por sus siglas en inglés GNRs) mediante simulaciones de MD y el uso de potencial Tersoff [71]. El estudio se centra en la elasticidad no lineal y la resistencia a la fractura de las GNRs bajo cargas de tracción. Los objetivos principales del estudio fueron: investigar el comportamiento elástico no lineal de las GNRs bajo cargas de tracción (ver modelo en figura 6), determinar cómo el ancho de las GNRs afecta el módulo de Young y la resistencia a la fractura, y evaluar el punto máximo de deformación y la resistencia intrínseca a la fractura de las GNRs. En sus resultados las GNRs muestran un comportamiento elástico no lineal bajo cargas de tracción (ver figura 6). Cuando la deformación supera el 18 %, el endurecimiento por tensión causa un aumento en el módulo de Young. El ancho de las GNRs tiene efectos mínimos en el módulo de Young y la resistencia a la fractura. Sin embargo, el módulo de Young aumenta ligeramente con el ancho de la GNR hasta converger en aproximadamente 1.24 TPa para anchos mayores a 4 nm. Las GNRs pueden soportar deformaciones hasta el 30.26 % con una resistencia intrínseca de aproximadamente 0.175 TPa. La flexibilidad se atribuye a la elongación de los enlaces C-C y las variaciones de los ángulos de enlace. Finalmente, la expansión térmica causa una deformación ondulada en las GNRs, que se aplana cuando la deformación aplicada alcanza aproximadamente el 4-5 %, también se observó que el módulo de Young y el módulo elástico de tercer orden aumentan con el ancho de la GNR hasta estabilizarse en anchos mayores a 4 nm y que la fractura de las GNRs ocurre a una deformación del 30.22 %, comenzando con la ruptura de un enlace C-C en el interior y la formación de una cadena de carbene. No se observó deformación plástica significativa antes de la fractura, indicando un comportamiento frágil. La relaciones esfuerzo deformación obtenidas para cada ancho de GNR se encuentran en la figura 7.

Posteriormente, en otra investigación [72], se indaga en las propiedades mecánicas anisotrópicas de las hojas de grafeno mediante simulaciones de dinámica molecular utilizando potencial Brenner [46]. El estudio se enfoca en cómo las diferentes direcciones de carga afectan las propiedades mecánicas, como el módulo de Young y el proceso de fractura, debido a la estructura hexagonal de las celdas unitarias del grafeno, observando las propiedades mecánicas anisotrópicas de una hoja de grafeno bajo diferentes direcciones de carga (modo longitudinal y modo transversal) (ver figura 8) y comparando los modos de fractura y las respuestas elásticas del grafeno en ambas direcciones. Resumiendo sus resultados, para el modo longitudinal (LM), el módulo de Young ( $E$ ) es 1.13 TPa y el módulo elástico de tercer orden ( $D$ ) es -2.51 TPa, para el modo transversal (TM), ( $E$ ) es 1.05 TPa y ( $D$ ) es -1.87 TPa. Luego, en el modo longitudinal, la fuerza de fractura es 0.18 TPa con una deformación límite del 32.48 %,

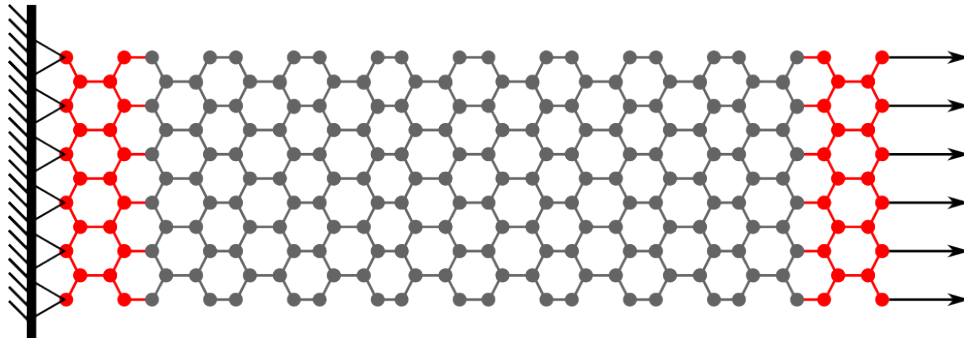


Figura 6: Modelo de tensión para GNR. Las dos capas inferiores (de color rojo) están fijas, y a las dos capas superiores (de color rojo) se les aplica un desplazamiento cuasiestático. Adaptado a partir de Ref. [71].

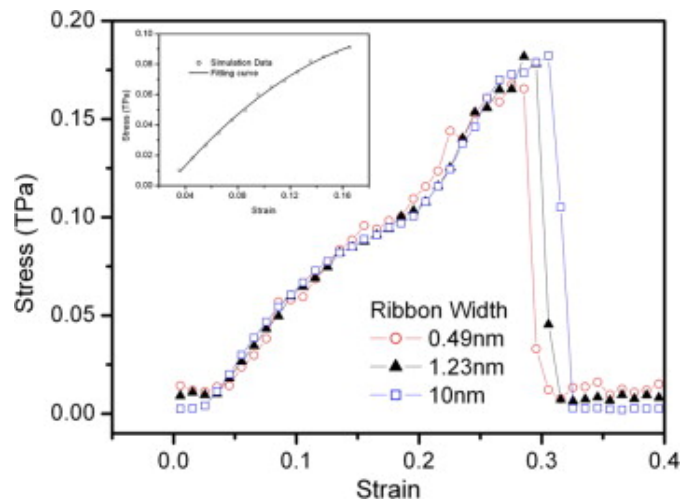


Figura 7: Esfuerzo en función de la deformación para tres distintos tamaños GNR a 300 K, que corresponden a una longitud de 7.6 nm y anchos de 0.49 nm, 1.23 nm y 10 nm, respectivamente. El recuadro muestra el ajuste no lineal de las curvas de esfuerzo-deformación para deformaciones del 4 % al 17 %. Extraído de Ref. [71].

en el modo transversal, la fuerza de fractura es 0.21 TPa con una deformación límite del 43.85 %. Las curvas de respuesta esfuerzo-deformación se superponen en ambos modos siempre que el grafeno se descargue antes del punto de fractura, lo que confirma que el grafeno mantiene una deformación elástica y reversible completa durante el proceso de elongación (ver figura 9) . Respecto a los procesos de fractura, en el modo longitudinal, la fractura se inicia en un borde y se propaga al otro, formándose defectos topológicos y eventualmente una cadena lineal de átomos de carbono, en el modo transversal, la fractura sigue un camino en zigzag con pocos defectos topológicos (ver figura 10). Finalmente, el estudio demuestra que las propiedades mecánicas del grafeno son anisotrópicas debido a la estructura hexagonal de sus celdas unitarias. Los modos de fractura observados difieren significativamente entre modo longitudinal y modo transversal, con los enlaces en el modo longitudinal soportando mayores cargas y fracturándose antes que en el modo transversal. Este comportamiento se atribuye a la variación en los ángulos de enlace y la distribución de fuerzas dentro de las celdas unitarias bajo tensiones longitudinales y transversales.

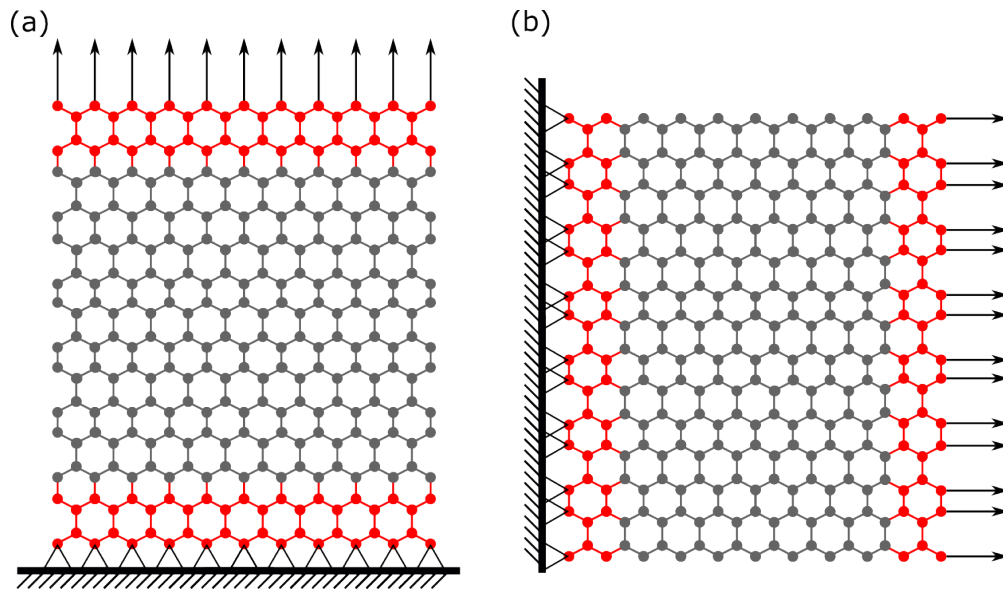


Figura 8: Modelo de tensión para hojas de grafeno. (a) Modo Longitudinal, (b) Modo Transversal. Las capas de color rojo fijadas al apoyo se encuentran fijas, y a las dos capas de color rojo con flechas negras se les aplica un desplazamiento cuasiestático. Adaptado a partir de Ref. [72].

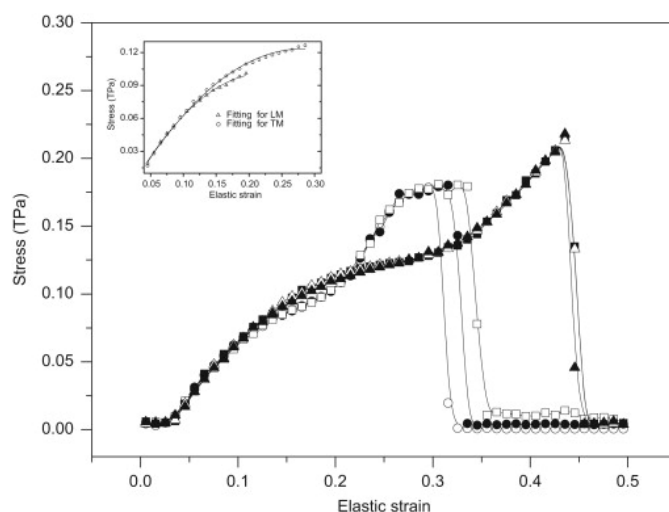


Figura 9: Efecto de la velocidad de deformación en las curvas esfuerzo-deformación en los modos longitudinal y transversal a 300 K. Las velocidades de deformación son (círculo) 2.08 m/s, (círculo negro) 0.415 m/s y (cuadrado) 0.083 m/s para el modo longitudinal, y (cuadrado negro) 2.08 m/s, (cuadrado) 0.415 m/s y (triángulo) 0.083 m/s para el modo transversal, respectivamente. LM representa el modo longitudinal y TM representa el modo transversal. Extraído de Ref. [72].

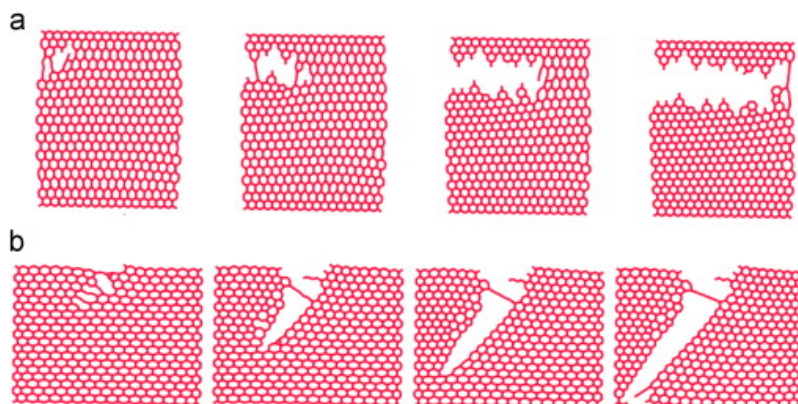


Figura 10: (a) Proceso de fractura en el modo longitudinal. Las deformaciones correspondientes son 32.484 %, 32.486 %, 32.487 % y 32.489 %, respectivamente. (b) Proceso de fractura en el modo transversal. Las deformaciones correspondientes son 43.859 %, 43.861 %, 43.863 % y 43.866 %, respectivamente. Extraído de Ref. [72].

Finalmente, en otra de las investigaciones más recientes [28], se propone un potencial interatómico con una función de corte modificada para el potencial de Tersoff, el mismo que se utilizará en este trabajo [27], 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 tasas de 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, mostrando que el potencial modificado predice de manera más realista el comportamiento mecánico del grafeno. 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 (ver figura 11).

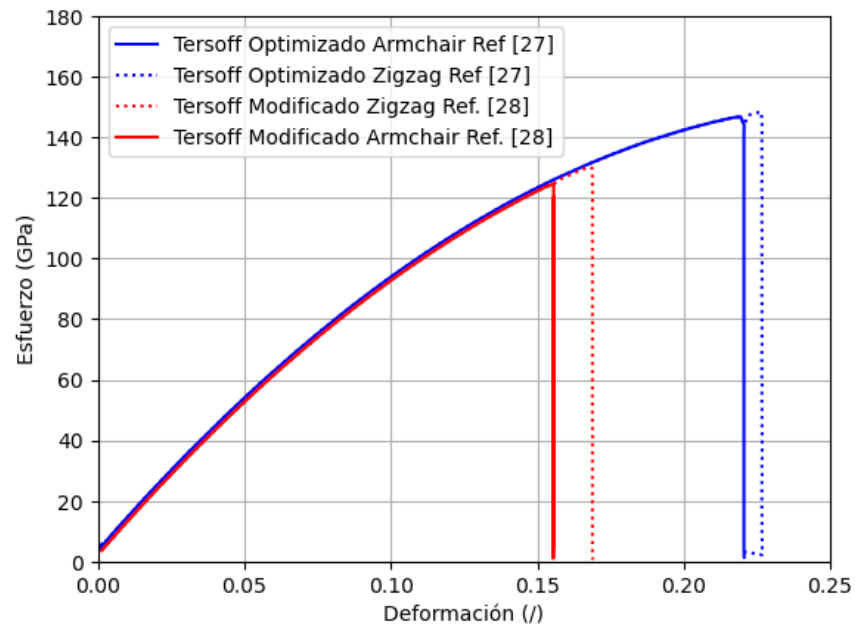


Figura 11: Diagrama esfuerzo deformación obtenido en Ref. [28]. Se realiza una comparación entre el potencial Tersoff optimizado [27] con los resultados del potencial Tersoff modificado. Adaptado a partir de [28].

## 4. CAPÍTULO 4: Metodología

### 4.1. Modelación de sistemas moleculares de GE

Para realizar estudios de simulaciones MD, primero se deben establecer los modelos atómicos con los cuales se procederá a trabajar. Para ello se realizó una búsqueda bibliográfica que permitió caracterizar el modelo del grafeno, implicando su geometría y sus propiedades físicas. Posteriormente, se construyen los modelos de GE necesarios mediante el software Moltemplate [33], 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.

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 12), considerando una distancia de 1.42 Å entre cada par de átomos de carbono [73]. Las coordenadas del sistema se encuentran en la tabla 3 y figura 13.

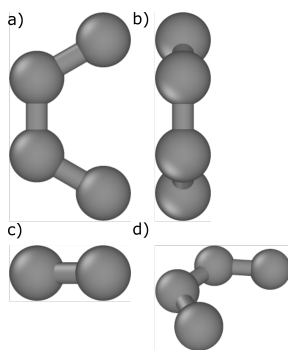


Figura 12: Celda unitaria de GE bidimensional graficada a través de OVITO [74]. a) vista superior, b) vista lateral, c) vista frontal y d) perspectiva.

Tabla 3: 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

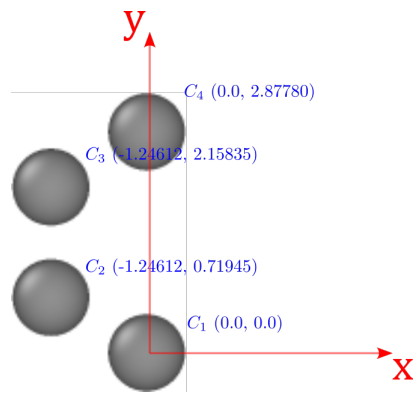


Figura 13: Coordenadas de la celda unitaria de GE en el plano.

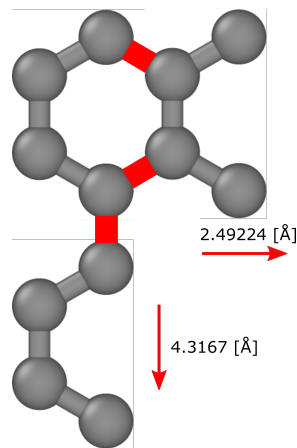


Figura 14: Dimensiones de replicación de la celda de GE. Los enlaces entre celdas unitarias se muestran de color rojo.

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 14).

Finalmente, la lámina generada consiste de 20 celdas de ancho y 20 celdas de largo, sumando un total de 400 celdas y 1600 átomos de C (ver figuras 15 y 16).

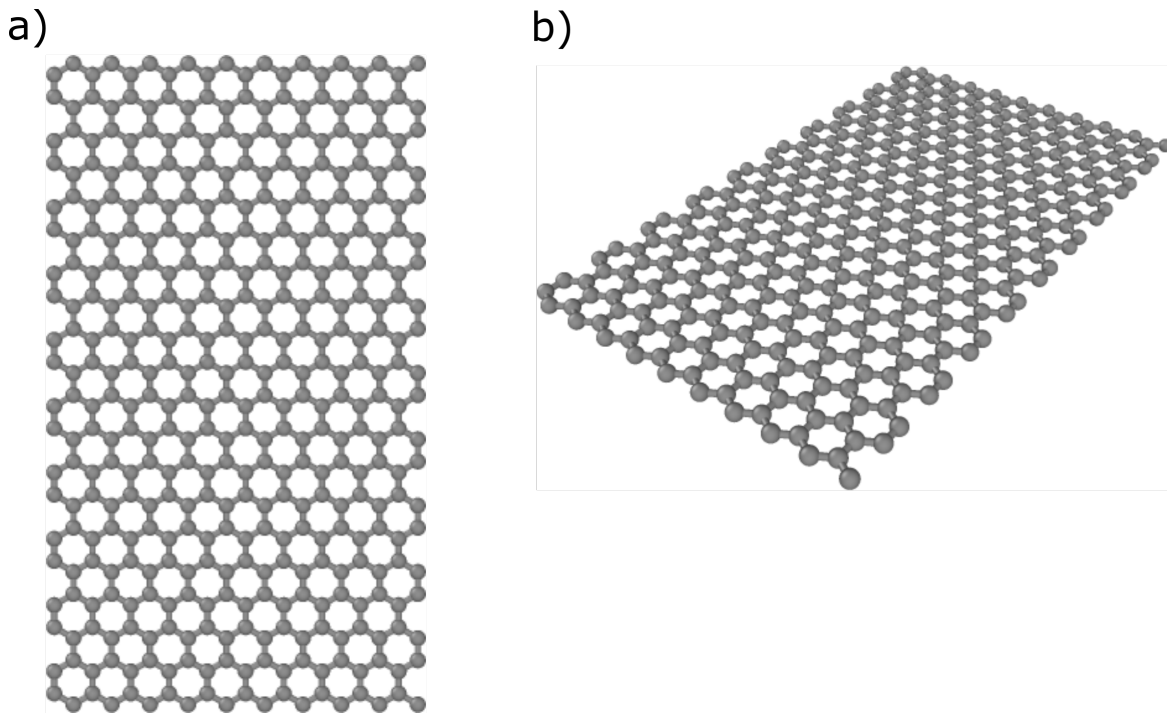


Figura 15: Lámina estándar de grafeno utilizada en la investigación (los enlaces visibles en la imagen son una simple convención para facilitar la comprensión del sistema y no se encuentran en el modelo utilizado).

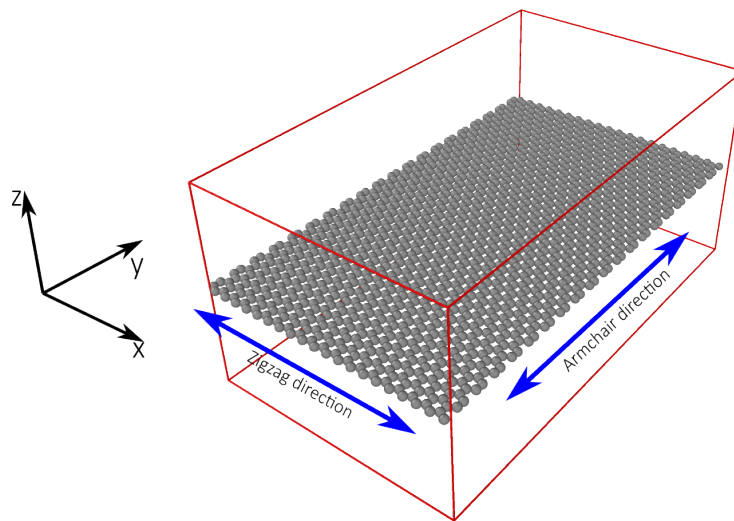


Figura 16: Representación esquemática del sistema simulado. Una lámina de grafeno, periódica en las direcciones  $x$  e  $y$ . Las líneas rojas representan los límites de la caja de simulación, las esferas grises representan los átomos de carbono que componen a la lámina de grafeno y las flechas azules indican las direcciones *armchair* (ac) y *zigzag* (zz).

## 4.2. 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. Como se mencionó anteriormente, se seleccionó el potencial Tersoff optimizado

[27], el cual caracteriza las fuerzas, energía y movimientos relevantes para la modelación molecular que se busca realizar. Posteriormente se diseñaron simulaciones de grafeno previamente deformado para evaluar el comportamiento en equilibrio del sistema bajo estas condiciones. Luego, para analizar el efecto de la polarizabilidad sobre el sistema, se diseñaron simulaciones de láminas y multiláminas de grafeno no polarizable y polarizable.

#### 4.2.1. Simulaciones de grafeno previamente deformado

En estas simulaciones, las láminas de grafeno se encuentran deformadas antes de cada simulación mediante la alteración de las dimensiones del sistema. Para ello se 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 [75].

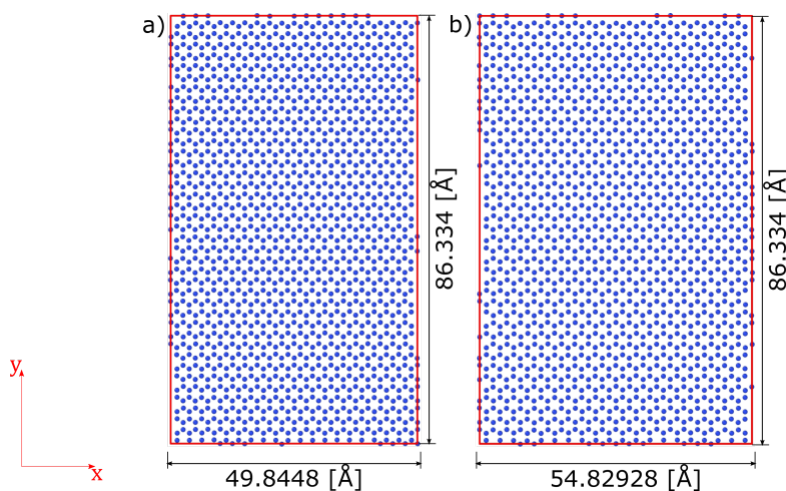


Figura 17: Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NPT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en  $x$ .

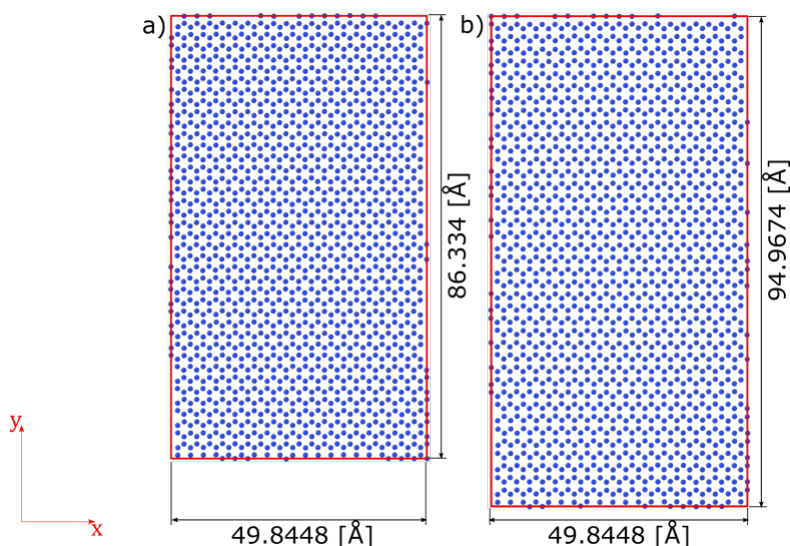


Figura 18: Láminas de GE de tamaño A utilizada en simulaciones NPT. a) Lámina sin deformar, b) Lámina deformada un 10 % en y.

#### 4.2.2. Simulaciones de deformación de grafeno no polarizable

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  $5.0 \cdot 10^{-5}$  cada 10000 ps en la dirección de interés. La deformación ingenieril es una medida de cómo cambia la longitud de un material bajo carga en relación con su longitud original y se define como la razón entre el cambio en la longitud y la longitud inicial del material antes de la deformación, tal y como se muestra mucho más adelante en la ecuación 42. 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 1 paso de tiempo.
- Temperatura regulada a 300 K mediante termostato de Nosé-Hoover.
- Sistema en condiciones periódicas en las direcciones de la lámina.

El ensamble termodinámico seleccionado es NPT (número de partículas (N), presión (P) y temperatura (T) constantes), debido a que el volumen de la lámina cambia constantemente. Las simulaciones consisten en la deformación de las láminas de grafeno suspendidas en las direcciones *zigzag* (zz) y *armchair* (ac), las cuales son paralelas a las direcciones x e y respectivamente (ver figura 19). El ejercicio también se replicó para multiláminas de grafeno de hasta 3 láminas, con una distancia de separación de 3.4 Å deformándolas en ambas direcciones (imagen de referencia en la figura 20), *zigzag* (eje x) y *armchair* (eje y), con el fin de comparar su comportamiento, estabilidad y consistencia con el modelo polarizable ya que puede existir un efecto adicional al añadir capas polarizadas al sistema polarizable.

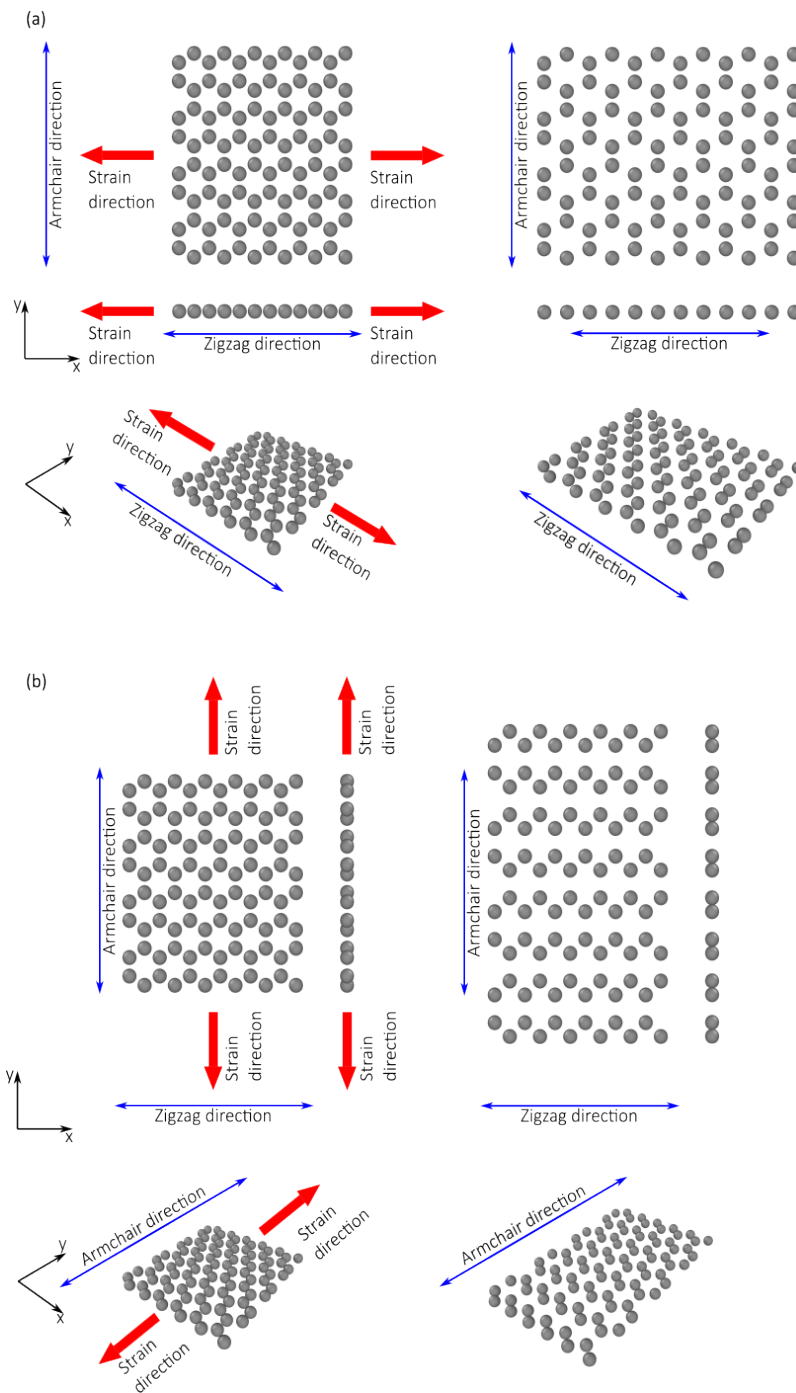


Figura 19: Representación gráfica de deformación en sistemas de láminas de grafeno suspendido en la (a) dirección  $x$  (dirección ZZ) y en la (b) dirección  $y$  (dirección AC). Las flechas rojas representan la deformación aplicada a las láminas de grafeno. A la izquierda, se muestra una representación de los sistemas de grafeno antes de la deformación, y a la derecha, una representación de los sistemas después de la deformación. En (a), se muestran las vistas superior, frontal y en perspectiva del sistema, omitiendo la vista lateral ya que no se ve alterada después de la deformación en la dirección  $x$ . En (b), se muestran las vistas superior, lateral y en perspectiva del sistema, omitiendo la vista frontal ya que no se ve alterada después de la deformación en la dirección  $y$ .

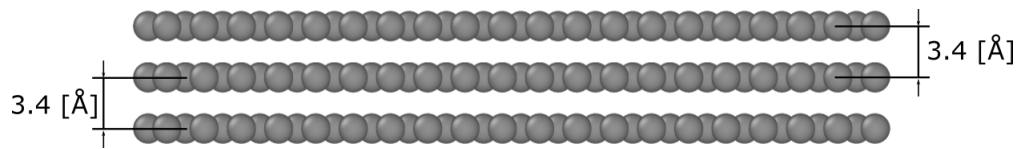


Figura 20: Metodología de construcción de multiláminas de grafeno. Cada lámina de GE es ubicada a una distancia en el eje  $z$  (dirección perpendicular a la superficie) de  $3.4 \text{ \AA}$ . En la imagen se encuentra una caja de simulación de 3 láminas de GE.

#### 4.2.3. Simulaciones de deformación de grafeno polarizable

Finalmente se diseñaron las simulaciones de grafeno polarizable sometido a deformación constante. En este caso el diseño es muy similar al confeccionado para grafeno no polarizable, pero con la adhesión de la polarización mediante el Modelo Oscilatorio de Drude. Las condiciones de simulación son iguales a las de grafeno no polarizable y la deformación también se replicó para sistemas multilaminares de hasta 3 láminas:

- Paso de tiempo igual a 1 femtosegundo.
- Entrega de datos cada 1 paso de tiempo.
- Temperatura regulada a 300 K mediante termostato de Nosé-Hoover.
- Sistema en condiciones periódicas en las direcciones de la lámina.

Los valores de las constantes interatómicas del potencial Lennard-Jones utilizados en el Modelo de Osciladores de Drude se encuentran en la tabla 2 de la sección 2.3.2.

### 4.3. Ejecución de simulaciones y extracción de datos

Una vez diseñadas las simulaciones pertinentes, estas son ejecutadas de manera óptima gracias al uso de una supercomputadora (*High Performance Computing* o HPC). Las simulaciones se realizan en el software LAMMPS [32], que utiliza código de dinámica molecular clásica molecular enfocado en modelación de materiales. La simulación clásica de dinámica molecular (MD) permite modelar los comportamientos termodinámicos, mecánicos y químicos de sólidos y fluidos de manera determinística, lo que permite evaluar a través del tiempo la evolución de los sistemas propuestos.

Posteriormente, se confeccionaron algoritmos que permiten extraer, procesar y ordenar los datos obtenidos a partir de las simulaciones. Cada simulación de deformación del grafeno se configuró para entregar los datos de cada deformación ingenieril realizada junto a sus respectivos tensores de esfuerzos asociados. Los parámetros o propiedades como el tensor de esfuerzos se calculan en tiempo real durante la simulación, así este tensor no se obtienen de un potencial empírico predefinido, sino que se calcula directamente a partir de las ecuaciones fundamentales en cada paso del cálculo. De esta manera, las simulaciones entregan la información del esfuerzo al que están sometidos los sistemas de hojas de grafeno, considerando la contribución virial de cada átomo. Al igual que el tensor de esfuerzos, las simulaciones también entregan el largo dependiendo del tiempo para ambas direcciones (*zigzag* y *armchair*).

#### 4.4. Procesado y análisis de datos

La información extraída a partir de las simulaciones realizadas en LAMMPS, específicamente tensor de esfuerzos y longitud del sistema en el tiempo, son utilizadas para calcular las propiedades elásticas del sistema. Luego, con los datos obtenidos, se confeccionan gráficos esfuerzo-deformación para verificar la zona elástica del material, la identificación de esta zona es lo que nos permite acotar el rango dentro del cual se deben medir las propiedades elásticas.

Una vez identificada la zona elástica, se proceden a calcular tanto el módulo elástico como el coeficiente de Poisson, comenzando con la ecuación utilizada para calcular la deformación (ecuación 42):

$$\varepsilon_i(t) = \frac{l(t) - l_0}{l_0} \quad (42)$$

Donde,  $\varepsilon$  es la deformación realizada sobre la lámina de GE en la dirección  $i$ ,  $l(t)$  es la longitud de la lámina en el instante de tiempo evaluado y  $l_0$  la longitud de equilibrio de la lámina de grafeno. Este último valor se obtiene a partir del promedio de las longitudes registradas de la lámina del sistema en equilibrio durante los últimos 250 ps en simulaciones de equilibrio previas a la deformación. Posteriormente, la ecuación 43 es utilizada para obtener el módulo Elástico:

$$E = \frac{\partial \sigma_{ii}}{\partial \varepsilon_i} \quad (43)$$

Aquí  $\sigma$  corresponde al esfuerzo principal en la dirección  $i$  y es obtenido directamente a partir del tensor de esfuerzos entregado por LAMMPS, el cual es calculado mediante las ecuaciones discutidas en el capítulo 2.5. Debido al comportamiento oscilatorio del sistema provocado por las constantes restituciones del sistema en respuesta a las deformaciones realizadas, las variables correspondientes al esfuerzo principal y a la deformación entregan datos irregulares que afectan el cálculo de las derivadas implicadas en las ecuaciones de módulo elástico y coeficiente de Poisson, es por esta razón que, para corregir este comportamiento y reducir el ruido provocado por el mismo, el módulo elástico es calculado luego de aplicar una ecuación de media móvil sobre el esfuerzo principal  $\sigma$  y la deformación  $\varepsilon$ :

$$x_t = \frac{\sum_{i=1}^n x_{t-i}}{n} \quad (44)$$

Finalmente, la ecuación 45 muestra la obtención del coeficiente de Poisson  $\nu$ :

$$\nu = -\frac{\partial \varepsilon_{trans}}{\partial \varepsilon_{axial}} \quad (45)$$

Donde los subíndices *trans* y *axial* en  $\varepsilon$  se refieren a la deformación transversal (en la dirección perpendicular a la dirección de interés) y axial (en la dirección paralela a la dirección de interés) del sistema, respectivamente. Cabe señalar que, por el motivo señalado anteriormente, para ambas deformaciones se debió aplicar una corrección mediante media móvil.

Con los datos extraídos, junto a las variables y propiedades elásticas calculadas, se generan gráficos esfuerzo deformación y tablas comparativas que permiten comparar el trabajo realizado con datos experimentales y simulaciones computacionales realizados por otros autores.

## 5. CAPÍTULO 5: Resultados y Discusión

El primer resultado relevante para este estudio corresponde a los valores de Módulo Elástico obtenido para grafeno polarizable y no polarizable en las direcciones *zigzag* y *armchair*, los cuales se encuentran registrados en las tablas 4 y 5. De estos resultados, se observa que los valores del módulo elástico obtenido se encuentran en un rango bastante cercano a los conseguidos por otros autores ([4; 68]). Luego, comparando los valores de Módulo Elástico en función de la cantidad de láminas del sistema, se puede inferir que esta propiedad elástica se mantiene dentro del rango experimental (aproximadamente 1.0 TPa) y que el efecto de apilar o añadir láminas al sistema incrementa sutilmente el módulo elástico sin alterar su valor de forma drástica.

Debido a que el valor experimental del coeficiente de Poisson para el grafeno no se encuentra claramente establecido en la literatura, se realiza una comparación con el valor experimental del grafito, que corresponde a  $0.16 \pm 0.03$  [66]. Este valor se aleja significativamente a los valores obtenidos en las simulaciones de este estudio, que corresponden a valores menores a 0.1. En el grafeno, el coeficiente de Poisson es una propiedad difícil de caracterizar y que depende de más variables que la deformación. Para poder evaluar esta propiedad de manera más completa se requiere un análisis mucho más enfocado en la propiedad en sí, lo cual no es el objetivo principal de la investigación realizada en el presente trabajo. Siguiendo con esta idea, la forma adecuada de complementar esta carencia es realizar un estudio adicional incluyendo una búsqueda bibliográfica centrada en investigaciones que se enfoquen en el análisis de esta propiedad elástica (como las presentadas en las Ref. [76; 77; 78]), para posteriormente comparar y analizar los resultados obtenidos de la forma más completa posible.

Tabla 4: Módulo elástico de sistemas multilaminares de grafeno no polarizable

Sistema	Dirección	Módulo Elástico [TPa]
1 Lámina de GE	zz	0.908
2 Láminas de GE	zz	0.919
3 Láminas de GE	zz	0.932
1 Lámina de GE	ac	0.899
2 Láminas de GE	ac	0.915
3 Láminas de GE	ac	0.922

Tabla 5: Módulo elástico de sistemas multilaminares de grafeno polarizable

Sistema	Dirección	Módulo Elástico (TPa)
1 Lámina de GE	zz	0.942
2 Láminas de GE	zz	0.956
3 Láminas de GE	zz	0.957
1 Lámina de GE	ac	0.923
2 Láminas de GE	ac	0.948
3 Láminas de GE	ac	0.948

En la figuras 21 y 22 se presentan las curvas de esfuerzo deformación para grafeno suspendido, tanto no polarizable como polarizable, en la direcciones *zigzag* y *armchair* respectivamente. Estas curvas también se comparan con la obtenida por Ref. [4] en la cual, como se menciona en el capítulo 3.1, se realiza 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. Es necesario destacar que las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se detienen o llegan hasta cierta deformación cuando las simulaciones realizadas en el software LAMMPS colapsan por la inestabilidad del sistema causada por la ruptura del mismo. En el caso de algunas curvas se pueden

observar caídas en el esfuerzo que continúan hasta la inestabilidad, en otras curvas el sistema simplemente colapsa al romperse, sin experimentar una caída en el esfuerzo.

Al comparar las curvas de deformación de GE no polarizable y polarizable, tanto en la dirección *zigzag* como en la dirección *armchair*, se evidencia que el grafeno polarizable alcanza la ruptura a menores deformaciones (antes del 15 % en la dirección *zigzag* y después del 15 % en la dirección *armchair*) en comparación con el grafeno no polarizable (cerca del 25 % de deformación). Luego, la curva esfuerzo deformación correspondiente a [4] presenta un esfuerzo último cerca del 25 % de deformación y un esfuerzo de ruptura poco antes del 30 % de deformación, mientras que el grafeno no polarizable muestra su esfuerzo último en el mismo punto que el esfuerzo de ruptura a un 25 % de deformación, acercándose más a la ruptura observada experimentalmente. También se observa que, aunque los resultados de esfuerzo obtenidos en la simulación no son exactamente iguales a los datos experimentales, existe cierta similitud al inicio de la deformación, la cual se desvanece a medida que avanza hasta llegar al intervalo entre 10 % y 15 % de deformación, en la cual el grafeno suspendido polarizable alcanza la ruptura. Esta diferencia se debe a la naturaleza distinta de ambas metodologías de medición: la curva de datos experimentales resulta de una nanoindentación, mientras que la de esta investigación corresponde a un ensayo de tracción en simulaciones de dinámica molecular. No obstante, el comportamiento general del grafeno es bastante similar en ambos casos.

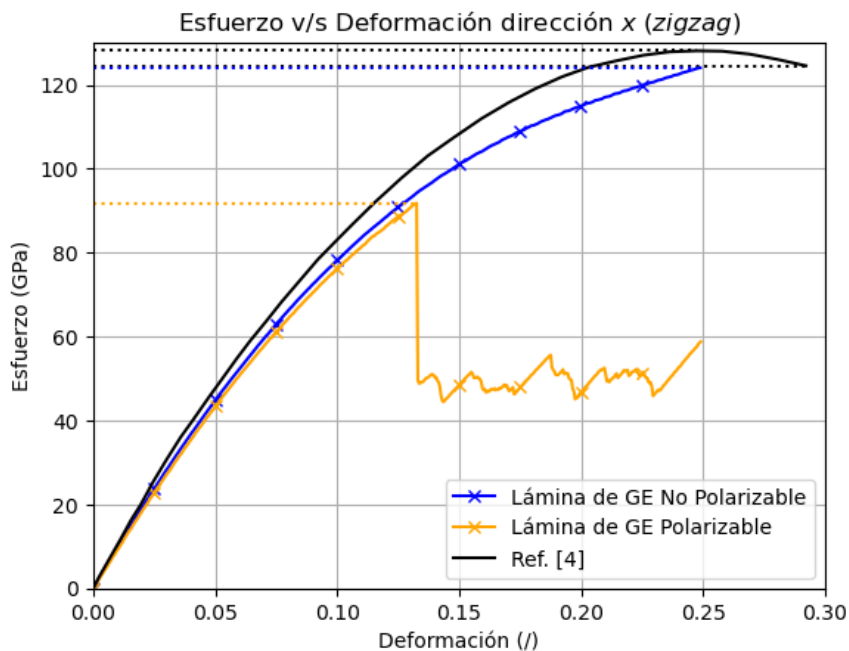


Figura 21: Relación esfuerzo deformación de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección *zigzag* (marcada con X) a 300 K, comparadas a la relación esfuerzo deformación obtenida por Ref. [4] (negro). Se observa que el esfuerzo de ruptura en Ref. [4] es diferente a su último esfuerzo (el esfuerzo más alto registrado), a diferencia de las curvas obtenidas en este trabajo donde el último esfuerzo es equivalente al esfuerzo de ruptura.

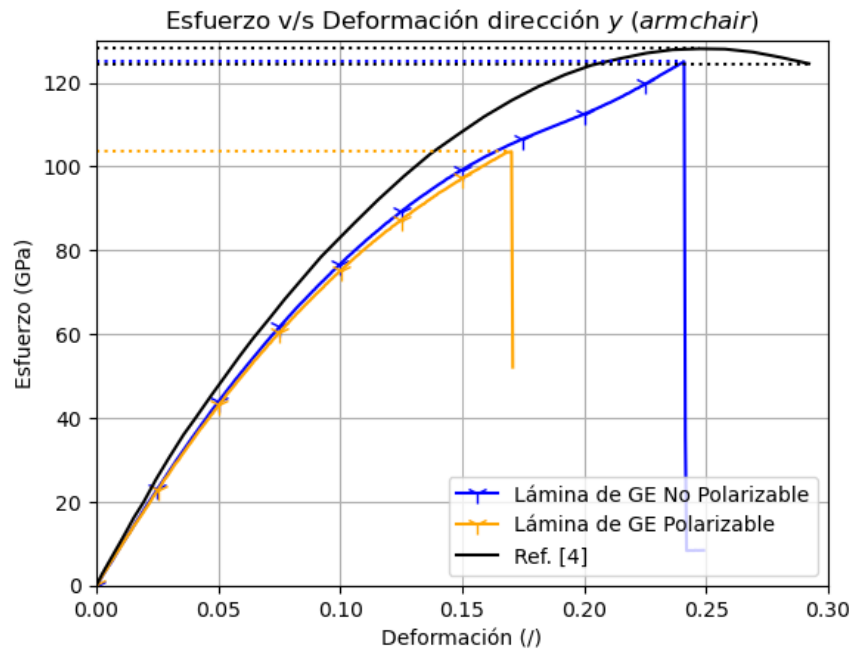


Figura 22: Relación esfuerzo deformación de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección *armchair* (marcada con Y) a 300 K, comparadas a la relación esfuerzo deformación obtenida por Ref. [4] (negro).

Tanto en esta investigación como en la realizada por Ref. [68], se plantea como zona elástica el intervalo entre 0 % y 1.5 % de deformación. La zona elástica utilizada en este documento, se fundamenta como el intervalo en el cual el Módulo Elástico del material (en este caso el sistema de una, dos y tres láminas de GE, tanto no polarizable como polarizable y en ambas direcciones, *zigzag* y *armchair*) tiene un comportamiento lineal, es decir, el Módulo elástico se mantiene constante en este intervalo. Luego, en las figuras 23 y 24 se realiza una comparación entre los resultados obtenidos en esta investigación y las investigaciones experimentales [4; 68] en la zona elástica planteada. En estas imágenes, se observa que la pendiente obtenida de las simulaciones realizadas en este trabajo es levemente menor que las derivadas de los datos experimentales. Estos datos se pueden verificar en la tabla 6, que resume y compara los resultados de investigaciones experimentales con los obtenidos en esta investigación. Anteriormente se menciona que la curva esfuerzo deformación obtenida mediante el experimento de indentación [4] y mostrada completamente en las figuras 21 y 22 son similares a las obtenidas en este trabajo sólo al principio de las curvas esfuerzo-deformación, esta información se confirma y se complementa en las figuras 23 y 24. Luego, comparando estas curvas junto a las obtenidas por [68], también se observa una gran similitud de las mismas dentro de la zona elástica de la curva esfuerzo deformación del grafeno. Así, se puede afirmar que, al menos dentro del rango elástico, el modelo propuesto en este trabajo muestra un comportamiento esfuerzo-deformación realista y considerablemente preciso respecto a los datos experimentales.

Tabla 6: Propiedades elásticas del grafeno obtenidas de datos experimentales.

Referencia	Módulo Elástico (TPa)	Coefficiente de Poisson
Ref. [4]	1.0	-
Ref. [68]	$1.0 \pm 0.1$	-
Este estudio	0.908	0.074

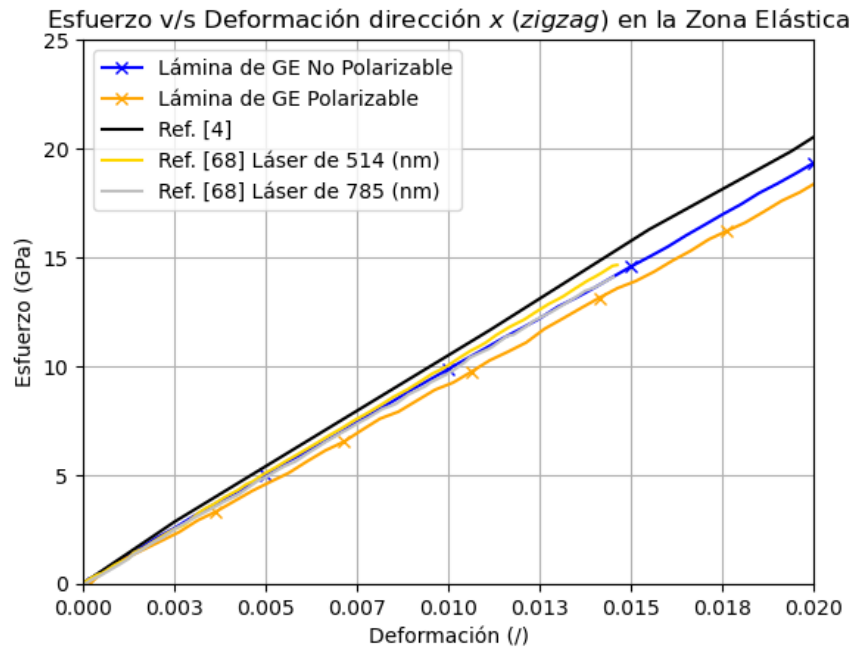


Figura 23: Comparación curva esfuerzo deformación a partir de datos experimentales de Ref. [4] y Ref. [68] con este estudio en el intervalo de la zona elástica en la dirección *zigzag* (marcada con X). Curvas obtenidas mediante deformaciones provocadas por excitaciones láser de 514 (dorado) y 785 (plateado) nm, nanoindentación (negro) y simulaciones MD con potencial Tersoff polarizable (naranja) y no polarizable (azul).

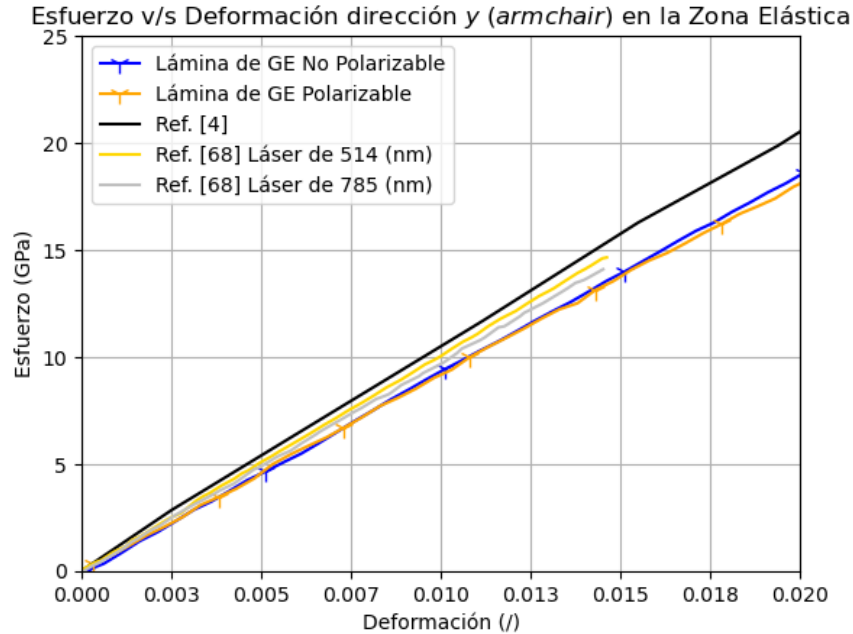


Figura 24: Comparación curva esfuerzo deformación a partir de datos experimentales de Ref. [4] y Ref. [68] con este estudio en el intervalo de la zona elástica en la dirección *armchair* (marcada con Y). Curvas obtenidas mediante deformaciones provocadas por excitaciones láser de 514 (dorada) y 785 (plateada) nm, nanoindentación (negro) y simulaciones MD con potencial Tersoff polarizable (naranja) y no polarizable (azul).

Los diagramas esfuerzo deformación obtenidos mediante parametrización Tersoff modificada [28] son comparadas con las de este estudio en la figuras 25 y 26. Como se menciona en el capítulo 2.2, las simulaciones MD realizadas en este trabajo, utilizan la parametrización Tersoff optimizada [27], la cual es comparada con la parametrización Tersoff modificada [28] anteriormente en la figura 11. Como era de esperar, la deformación a la que el sistema de grafeno alcanza la ruptura se encuentra dentro de un rango similar a los sistemas de Tersoff optimizado (20-25 % de deformación), hecho que ocurre a pesar de la diferencia entre los esfuerzos de fractura, siendo mayor en este último (ver tabla 7). Siguiendo con esta idea, los esfuerzos de ruptura en Ref. [28] son muy similares a los obtenidos en las simulaciones de grafeno no polarizable de este estudio (valores entre 120 a 130 GPa) y mayores a los de grafeno polarizable. Luego, considerando que el esfuerzo de ruptura obtenido en trabajos experimentales tiene un valor más cercano a los de simulaciones de Tersoff modificado y también a las de grafeno no polarizable de este estudio, los valores de esfuerzo de ruptura no son exactamente cercanos a la realidad y por ende carecen de la precisión en este sentido. Basado en la información disponible en la tabla 7, en la cual se registran valores de Esfuerzo de rotura entre 90 y 100 GPa para los sistemas de grafeno polarizable de una hoja, se desprende que los sistemas de grafeno polarizables son más frágiles que los sistemas no polarizables utilizados en este trabajo.

Tabla 7: Esfuerzo de rotura obtenido a partir de curvas esfuerzo deformación del grafeno en función de la dirección.

Sistema	Dirección	Esfuerzo de rotura (GPa)
Ref. [4]	-	124
Ref. [28]	zz	130
Ref. [28]	ac	124
Grafeno no polarizable	zz	124
Grafeno no polarizable	ac	125
Grafeno polarizable	zz	91
Grafeno polarizable	ac	103

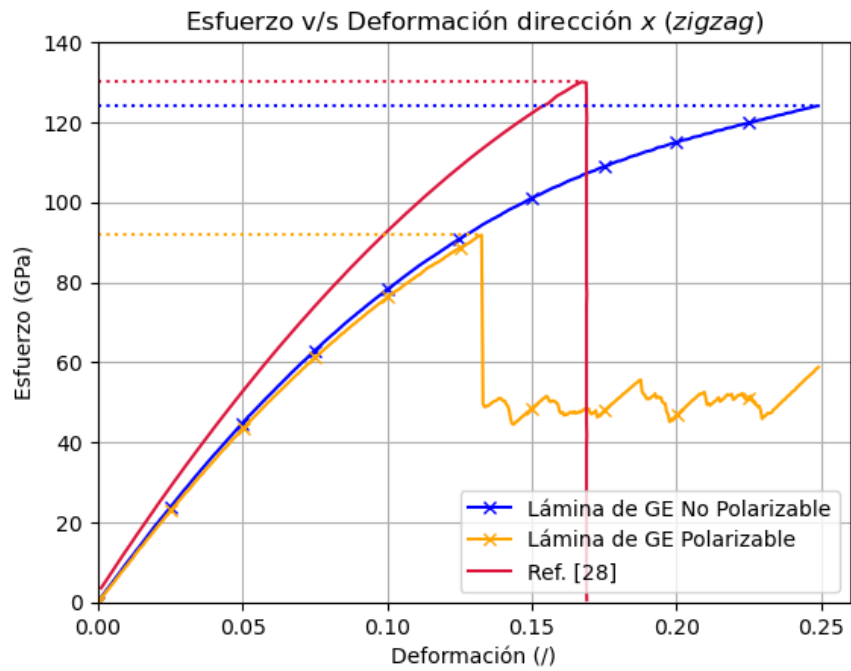


Figura 25: Comparación curva esfuerzo deformación obtenidas por Ref. [28] (rojo) con las curvas de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección *zigzag* (marcada con X) confeccionadas en este estudio.

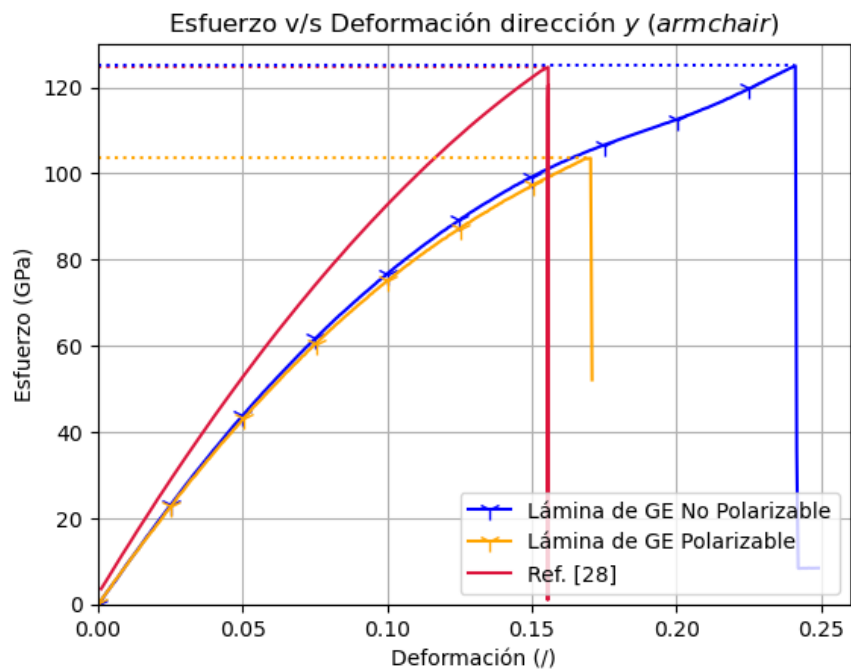


Figura 26: Comparación curva esfuerzo deformación obtenidas por Ref. [28] (rojo) con las curvas de láminas de grafeno no polarizable (azul) y polarizable (naranja) en la dirección *armchair* (marcada con Y) confeccionadas en este estudio.

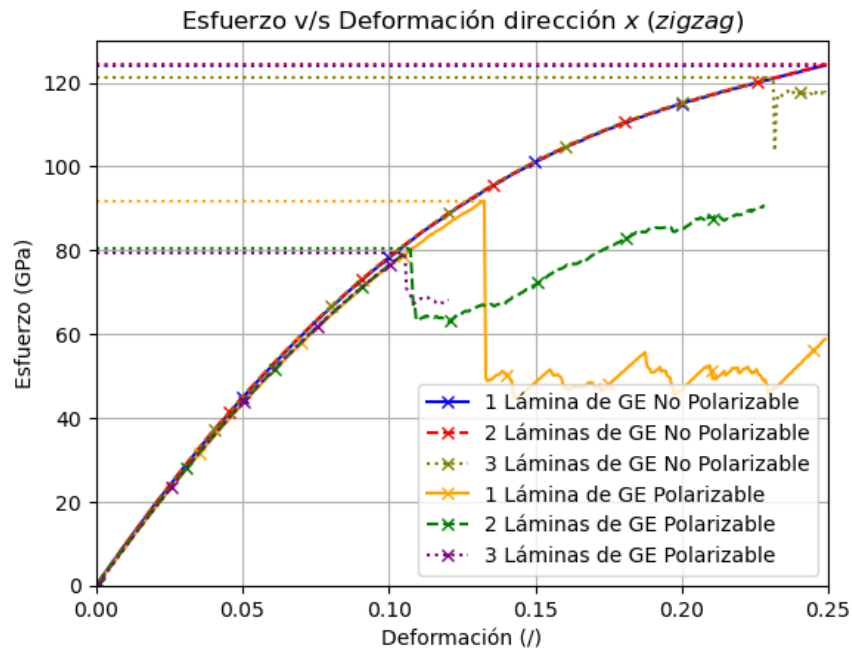


Figura 27: Relación esfuerzo deformación de sistemas de una lámina (azul), 2 láminas (rojo) y 3 láminas (oliva) de grafeno no polarizable y en sistemas de una lámina (naranja), 2 láminas (verde) y 3 láminas (morado) de grafeno polarizable en la dirección *zigzag* (marcado con X) a 300 K.

Como se mencionó anteriormente, se realizaron deformaciones a sistemas de grafeno de hasta 3 láminas con el fin de determinar como afecta la polarizabilidad de una capa al añadir otras que también son polarizables, es decir, como afecta esta interacción intermolecular al sistema. Al igual que los sistemas de grafeno de una lámina, los sistemas de grafeno multilaminar polarizable en ambas direcciones alcanzan la ruptura mucho antes que los sistemas no polarizables. Otra observación importante radica en el aumento en los valores correspondientes a las propiedades elásticas a medida que aumenta la cantidad de láminas en ambos tipos de sistema (polarizable y no polarizable) en ambas direcciones (*zigzag* y *armchair*). Esto sugiere una relación directa entre el aumento de láminas y la fragilidad del sistema. Además, la ruptura de cada sistema ocurre a una deformación cada vez menor a medida que aumenta el número de láminas, lo que implica una relación inversa entre la cantidad de láminas y la ductilidad del sistema, esto se puede observar en las figuras 27 y 28. Respecto a esta última observación, al agregar láminas de grafeno en los sistemas polarizables e introducir osciladores de Drude puede modificar cómo estas interacciones se manifiestan. Los osciladores de Drude pueden inducir dipolos en las láminas adyacentes, lo que podría generar atracciones adicionales entre ellas o alterar la forma en que las láminas responden a la tensión externa. Si las interacciones entre las láminas polarizadas se vuelven más significativas, podrían actuar como un competidor energético con los enlaces covalentes dentro de cada lámina, redistribuyendo las cargas y las tensiones, resultando así en una reducción del esfuerzo de ruptura.

Las notables diferencias en los esfuerzos de ruptura observadas al comparar sistemas polarizables y no polarizables se pueden explicar por una redundancia en las ecuaciones relacionadas al potencial Tersoff y al modelo de osciladores de Drude. Normalmente en sistemas que sólo utilizan potencial Tersoff, la energía total corresponde a la vista en la ecuación 11, la cual incluye las energías de enlace que dependen de funciones de atracción y repulsión y que a su vez dependen de la distancia entre los átomos del sistema. Por otro lado, la energía en el modelo de Drude depende de la ecuación [79]:

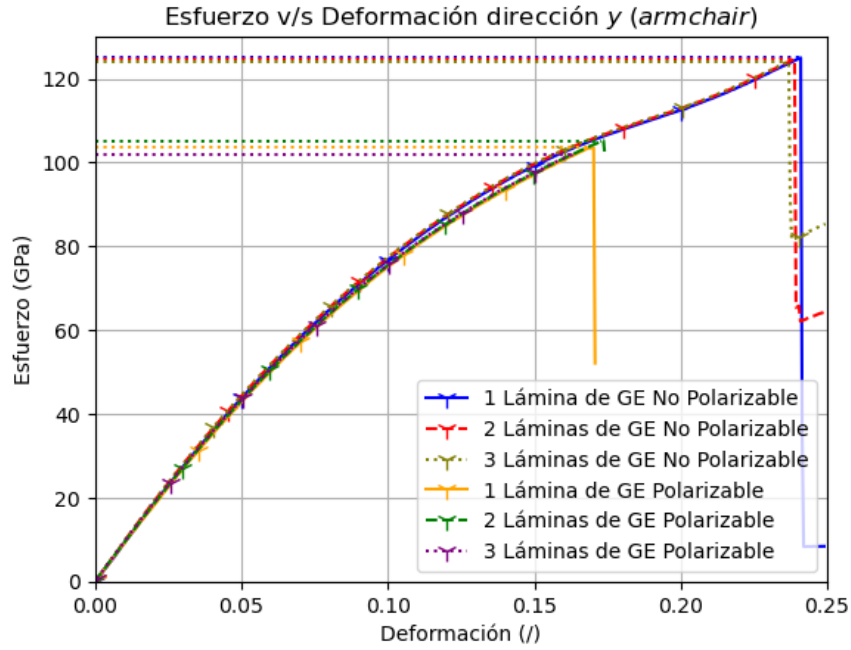


Figura 28: Relación esfuerzo deformación de sistemas de una lámina (azul), 2 láminas (rojo) y 3 láminas (oliva) de grafeno no polarizable y en sistemas de una lámina (naranja), 2 láminas (verde) y 3 láminas (morado) de grafeno polarizable en la dirección *armchair* (marcado con Y) a 300 K.

$$E_{Drude} = \frac{1}{2} \sum_i^n k_D d^2 \quad (46)$$

Con  $k_D$  la constante de fuerza de enlace y  $d$  el desplazamiento o distancia de equilibrio definidas anteriormente en la sección 2.3. De esta manera, la energía total del sistema polarizable está representado por:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} + \frac{1}{2} \sum_i^n k_D d^2 \quad (47)$$

Así, al aumentar la energía total del sistema con la contribución de los osciladores de Drude, la capacidad del sistema para soportar esfuerzos sin alcanzar la energía de ruptura se reduce, es decir que la ruptura se produce a niveles de energía más bajos provocados por esfuerzos más pequeños que los sistemas no polarizables. Durante la deformación, el sistema acumula energía debido a la extensión de enlaces y a la polarización. La ruptura ocurre cuando la derivada de la energía total con respecto a la deformación alcanza un máximo y luego disminuye, indicando una inestabilidad estructural, es decir:

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon} = 0, \quad \text{en } \varepsilon = \varepsilon_{ruptura} \quad (48)$$

El término redundante entre ambas ecuaciones de energía podría encontrarse en la ecuación de Tersoff, específicamente el término de ángulo de enlace  $b_{ij}$ , que depende de la coordinación local de los átomos alrededor del átomo  $i$  y del ángulo entre los átomos  $i, j$  y  $k$ . Este término puede estar capturando de manera implícita algunos efectos de variabilidad en la densidad electrónica debido a la coordinación y la geometría angular de los enlaces, los

cuales también son inducidos por la polarización modelada explícitamente por los osciladores de Drude, por lo que se podría estar contabilizando efectos similares dos veces.

## 6. CAPÍTULO 6: Conclusiones

En este trabajo se realizó un análisis y validación de un modelo molecular de grafeno utilizando potencial Tersoff polarizable mediante el modelo de osciladores de Drude a través de simulaciones de dinámica molecular. Inicialmente, se generaron sistemas moleculares de hasta tres láminas de grafeno polarizable y no polarizable, los cuales se implementaron en simulaciones MD, para ello se establecieron las estructuras moleculares implicadas, la cantidad de átomos, sus posiciones iniciales y la geometría interna de cada estructura. Las simulaciones realizadas, consistentes en la deformación uniaxial de sistemas de grafeno suspendido y multicapa, permitieron analizar de manera precisa su comportamiento elástico. Los valores obtenidos para el módulo elástico en todos los sistemas (0.9 a 0.95 TPa) se encuentran muy cercanos a los resultados experimentales (1.0 TPa), lo que confirma la consistencia del diseño de las simulaciones para evaluar las propiedades mecánicas del material. No obstante, el coeficiente de Poisson obtenido (entre 0.03 y 0.09) muestra desviaciones con respecto a los valores experimentales (0.19), lo que evidencia limitaciones en la reproducción de esta propiedad mediante el modelo utilizado.

La adición de efectos de polarización mediante osciladores de Drude ha mostrado una influencia moderada en las propiedades elásticas del grafeno. Si bien la inclusión de la polarizabilidad no altera significativamente el valor del módulo elástico, que se mantiene cercano a los datos experimentales, sí afecta el esfuerzo de ruptura. Debido a que los valores de módulo elástico son ligeramente mayores en los sistemas polarizables de grafeno, la combinación Tersoff Drude muestra una ligeramente mayor flexibilidad frente a deformaciones dentro de la zona elástica (deformaciones menores a 2%), sin embargo exhiben una mayor fragilidad a deformaciones más grandes, lo cual se muestra en el esfuerzo de ruptura obtenido. Esto sugiere que una combinación tosca del potencial Tersoff y los osciladores de Drude introduce un comportamiento parcialmente erróneo en la respuesta mecánica del grafeno.

Las simulaciones de sistemas multicapa han mostrado que la interacción entre las láminas de grafeno tiene un impacto importante en su resistencia mecánica. El esfuerzo de ruptura disminuye ligeramente al añadir más capas, lo que indica que las interacciones intermoleculares reducen la capacidad del sistema para soportar grandes deformaciones. Además, se observó que los sistemas polarizables en configuración multicapa subestiman la resistencia al esfuerzo, lo que sugiere que el modelo Tersoff polarizable mediante el modelo de osciladores de Drude podría no ser adecuado para simular con precisión la interacción entre múltiples láminas de grafeno.

Finalmente, si bien la inclusión de efectos de polarización no ha afectado gravemente el módulo elástico y el comportamiento del modelo se encuentra dentro del rango realista a deformaciones dentro de la zona elástica, se recomienda recalibrar los parámetros del potencial Tersoff polarizable para eliminar o ajustar las ecuaciones redundantes que resultan de la combinación bruta entre el potencial Tersoff y el modelo de osciladores de Drude. De esta manera se podría obtener un comportamiento más realista del grafeno a deformaciones superiores a la zona elástica y, junto con ello, una mayor precisión en la predicción del esfuerzo de ruptura.

## Referencias

- [1] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.
- [2] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [3] K. I. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Communications*, vol. 146, no. 9-10, pp. 351–355, 2008.
- [4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [5] V. Berry, "Impermeability of graphene and its applications," *Carbon*, vol. 62, pp. 1–10, 2013.
- [6] C. Chung, Y.-K. Kim, D. Shin, S.-R. Ryoo, B. H. Hong, and D.-H. Min, "Biomedical applications of graphene and graphene oxide," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 10, pp. 2211–2224, 2013.
- [7] F. Schwierz, "Graphene transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 487–496, 2010.
- [8] J. S. Bunch, A. M. Van Der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, "Electromechanical resonators from graphene sheets," *Science*, vol. 315, no. 5811, pp. 490–493, 2007.
- [9] A. P. A. Raju, A. Lewis, B. Derby, R. J. Young, I. A. Kinloch, R. Zan, and K. S. Novoselov, "Wide-area strain sensors based upon graphene-polymer composite coatings probed by raman spectroscopy," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 19, pp. 2865–2874, 2014.
- [10] J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai *et al.*, "Ultrathin planar graphene supercapacitors," *Nano Letters*, vol. 11, no. 4, pp. 1423–1427, 2011.
- [11] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, and G. Seifert, "Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10 439–10 444, 2005.
- [12] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano Letters*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, 2008.
- [13] J. C. Eijkel and A. v. d. Berg, "Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?" *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 1, pp. 249–267, 2005.
- [14] A. Piruska, M. Gong, J. V. Sweedler, and P. W. Bohn, "Nanofluidics in chemical analysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 3, pp. 1060–1072, 2010.
- [15] M. Yin, Z. Alexander Kim, and B. Xu, "Micro/nanofluidic-enabled biomedical devices: Integration of structural design and manufacturing," *Advanced NanoBiomed Research*, vol. 2, no. 4, p. 2100117, 2022.
- [16] J. Jin and D. Jing, "A novel liquid optical filter based on magnetic electrolyte nanofluids for hybrid photovoltaic/thermal solar collector application," *Solar Energy*, vol. 155, pp. 51–61, 2017.
- [17] A. Bhattad, J. Sarkar, and P. Ghosh, "Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 3656–3669, 2018.
- [18] R. B. Schoch, J. Han, and P. Renaud, "Transport phenomena in nanofluidics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, no. 3, p. 839, 2008.
- [19] S. Howorka and Z. Siwy, "Nanopore analytics: sensing of single molecules," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 8, pp. 2360–2384, 2009.

- [20] B. Radha, A. Esfandiari, F. Wang, A. Rooney, K. Gopinadhan, A. Keerthi, A. Mishchenko, A. Janardanan, P. Blake, L. Fumagalli *et al.*, “Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision,” *Nature*, vol. 538, no. 7624, pp. 222–225, 2016.
- [21] J. A. Thomas and A. J. McGaughey, “Reassessing fast water transport through carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 9, pp. 2788–2793, 2008.
- [22] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet, “Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: superlubricity versus curvature dependent friction,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 10, pp. 4067–4073, 2010.
- [23] S. K. Kannam, B. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis, “How fast does water flow in carbon nanotubes?” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 9, 2013.
- [24] A. Verma, N. Jain, and S. K. Sethi, “Modeling and simulation of graphene-based composites,” in *Innovations in graphene-based polymer composites*. Elsevier, 2022, pp. 167–198.
- [25] W. Tian, X. Zhang, Z. Chen, and H. Ji, “A review of graphene on nems,” *Recent Patents on Nanotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 3–10, 2016.
- [26] W. F. van Gunsteren and A. E. Mark, “Validation of molecular dynamics simulation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, no. 15, pp. 6109–6116, 1998.
- [27] L. Lindsay and D. Broido, “Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 20, p. 205441, 2010.
- [28] G. Rajasekaran, R. Kumar, and A. Parashar, “Tersoff potential with improved accuracy for simulating graphene in molecular dynamics environment,” *Materials Research Express*, vol. 3, no. 3, p. 035011, 2016.
- [29] P. Drude, *The theory of optics*. Courier Dover Publications, 1902.
- [30] R. P. Misra and D. Blankschtein, “Insights on the role of many-body polarization effects in the wetting of graphitic surfaces by water,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 50, pp. 28 166–28 179, 2017.
- [31] M. Griebel, S. Knapek, and G. Zumbusch, “Numerical simulation in molecular dynamics, vol. 5 of texts in computational science and engineering,” 2007.
- [32] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. In’t Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen *et al.*, “Lammps—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,” *Computer Physics Communications*, vol. 271, p. 108171, 2022.
- [33] A. I. Jewett, D. Stelter, J. Lambert, S. M. Saladi, O. M. Roscioni, M. Ricci, L. Autin, M. Maritan, S. M. Bashusqeh, T. Keyes *et al.*, “Moltemplate: A tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 433, no. 11, p. 166841, 2021.
- [34] A. P. Thompson, S. J. Plimpton, and W. Mattson, “General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 15, 2009.
- [35] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004.
- [36] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2017.
- [37] A. R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson Education, 2001.
- [38] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 1, pp. 637–649, 1982.
- [39] L. Verlet, “Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,” *Physical Review*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.

- [40] A. Horsfield, A. Bratkovsky, M. Fearn, D. Pettifor, and M. Aoki, “Bond-order potentials: Theory and implementation,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 19, p. 12694, 1996.
- [41] D. Pettifor, “New many-body potential for the bond order,” *Physical Review Letters*, vol. 63, no. 22, p. 2480, 1989.
- [42] D. Pettifor and I. Oleinik, “Analytic bond-order potentials beyond tersoff-brenner. i. theory,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 13, p. 8487, 1999.
- [43] J. Moulton, “Comparison of database potentials and molecular mechanics force fields,” *Current Opinion in Structural Biology*, vol. 7, no. 2, pp. 194–199, 1997.
- [44] M. A. González, “Force fields and molecular dynamics simulations,” *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 12, pp. 169–200, 2011.
- [45] J. Tersoff, “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems,” *Physical Review B*, vol. 37, no. 12, p. 6991, 1988.
- [46] D. W. Brenner, “Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films,” *Physical Review B*, vol. 42, no. 15, p. 9458, 1990.
- [47] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, “A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 4, p. 783, 2002.
- [48] N. Marks, “Modelling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2901, 2002.
- [49] J. Los and A. Fasolino, “Monte carlo simulations of carbon-based structures based on an extended brenner potential,” *Computer Physics Communications*, vol. 147, no. 1-2, pp. 178–181, 2002.
- [50] L. Li, M. Xu, W. Song, A. Ovcharenko, G. Zhang, and D. Jia, “The effect of empirical potential functions on modeling of amorphous carbon using molecular dynamics method,” *Applied Surface Science*, vol. 286, pp. 287–297, 2013.
- [51] A. Favata, A. Micheletti, P. Podio-Guidugli, and N. M. Pugno, “Geometry and self-stress of single-wall carbon nanotubes and graphene via a discrete model based on a 2nd-generation rebo potential,” *Journal of Elasticity*, vol. 125, pp. 1–37, 2016.
- [52] B. W. Dodson, “Development of a many-body tersoff-type potential for silicon,” *Physical Review B*, vol. 35, no. 6, p. 2795, 1987.
- [53] Z. Fan, Y. Wang, X. Gu, P. Qian, Y. Su, and T. Ala-Nissila, “A minimal tersoff potential for diamond silicon with improved descriptions of elastic and phonon transport properties,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 13, p. 135901, 2019.
- [54] S. Imabayashi and M. Ishimaru, “Molecular dynamics study on structural relaxation processes in amorphous germanium,” *Materials Transactions*, vol. 58, no. 6, pp. 857–861, 2017.
- [55] P. Zhu and F. Fang, “Molecular dynamics simulations of nanoindentation of monocrystalline germanium,” *Applied Physics A*, vol. 108, pp. 415–421, 2012.
- [56] B. K. P. Scaife, *Principles of dielectrics*. Oxford University Press, 1998.
- [57] H. Yu and W. F. van Gunsteren, “Accounting for polarization in molecular simulation,” *Computer Physics Communications*, vol. 172, no. 2, pp. 69–85, 2005.
- [58] A. Dequidt, J. Devemy, and A. A. Padua, “Thermalized drude oscillators with the lammmps molecular dynamics simulator,” *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol. 56, no. 1, pp. 260–268, 2016.
- [59] B. T. Thole, “Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction,” *Chemical Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 341–350, 1981.

- [60] X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, and D. Frenkel, “The lennard-jones potential: when (not) to use it,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 19, pp. 10 624–10 633, 2020.
- [61] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, “Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 19, p. 13104, 2000.
- [62] C. Hartsuijker and J. W. Welleman, *Engineering Mechanics: Volume 2: Stresses, Strains, Displacements*. Springer Science & Business Media, 2007, vol. 2.
- [63] H. Goldstein, *Classical Mechanics (Goldstein book)*.
- [64] D. Surblys, H. Matsubara, G. Kikugawa, and T. Ohara, “Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions,” *Physical Review E*, vol. 99, no. 5, p. 051301, 2019.
- [65] Z. Fan, W. Chen, V. Vierimaa, and A. Harju, “Efficient molecular dynamics simulations with many-body potentials on graphics processing units,” *Computer Physics Communications*, vol. 218, pp. 10–16, 2017.
- [66] O. Blakslee, D. Proctor, E. Seldin, G. Spence, and T. Weng, “Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite,” *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 8, pp. 3373–3382, 1970.
- [67] F. Liu, P. Ming, and J. Li, “Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 6, p. 064120, 2007.
- [68] C. Androulidakis, G. Tsoukleri, N. Koutroumanis, G. Gkikas, P. Pappas, J. Parthenios, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Experimentally derived axial stress–strain relations for two-dimensional materials such as monolayer graphene,” *Carbon*, vol. 81, pp. 322–328, 2015.
- [69] A. Politano and G. Chiarello, “Probing the young’s modulus and poisson’s ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study,” *Nano Research*, vol. 8, pp. 1847–1856, 2015.
- [70] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejón, “Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 19, p. 12678, 1999.
- [71] H. Bu, Y. Chen, M. Zou, H. Yi, K. Bi, and Z. Ni, “Atomistic simulations of mechanical properties of graphene nanoribbons,” *Physics Letters A*, vol. 373, no. 37, pp. 3359–3362, 2009.
- [72] Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, and Y. Chen, “Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 5, pp. 1301–1306, 2010.
- [73] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.
- [74] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 1, p. 015012, 2009.
- [75] P. H. Hünenberger, “Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations,” *Advanced Computer Simulation: Approaches for Soft Matter Sciences I*, pp. 105–149, 2005.
- [76] E. Saavedra Flores, R. Ajaj, S. Adhikari, I. Dayyani, M. Friswell, and R. Castro-Triguero, “Hyperelastic tension of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 6, 2015.
- [77] J.-W. Jiang, T. Chang, X. Guo, and H. S. Park, “Intrinsic negative poisson’s ratio for single-layer graphene,” *Nano Letters*, vol. 16, no. 8, pp. 5286–5290, 2016.
- [78] Z. Qin, G. Qin, and M. Hu, “Origin of anisotropic negative poisson’s ratio in graphene,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 22, pp. 10 365–10 370, 2018.
- [79] J. A. Lemkul, J. Huang, B. Roux, and A. D. MacKerell Jr, “An empirical polarizable force field based on the classical drude oscillator model: development history and recent applications,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 9, pp. 4983–5013, 2016.