ISME2020-NC1113

بررسی تأثیر دما بر خواص مکانیکی گرافن نانوحفرهدار به روش دینامیک مولکولی

ایمان بیات'، محمود شریعتی ٔ

^۱ کارشناس ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد iman.bayat7@gmail.com ۲ استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد mshariati44@gmail.com

چکیدہ

گرافن با خواص ممتاز الکتریکی، مکانیکی، گرمایی و نوری، دگرشکلی از کربن به صورت یک ورق بسیار نازک است که در ساختار دست نخورده و بدون عیب آن، اتمهای کربن شبکهای ششضلعی به ضخامت تنها یک اتم تشکیل میدهند. ممکن است در ساختار گرافن یک یا چند نانوحفره وجود داشته باشد که وجود این نانوحفره (ها) خواص گرافن را دستخوش تغيير مىكند. گرافن نانوحفرەدار، نويدبخش آيندەاى درخشان در زمینه تصفیه و جداسازی همچون نمکزدایی از آب، جداسازی گازها و کانالهای یونی است. در این مقاله، اثر دما بر خواص مکانیکی گرافن نانوحفرهدار (دارای یک حفره یا آرایهای از حفرهها) به کمک شبیه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از نرمافزار LAMMPS مطالعه شدهاست. نتايج محاسبات نشان مي دهد كه استحكام كششي نهایی گرافن به دما وابسته است و در دماهای بیشتر از دمای اتاق کاهش می یابد. همچنین، مدول یانگ و کرنش نهایی با افرایش دما نسبت به دمای اتاق کاهش مییابند. بدین ترتیب، با شناخت تأثیر دما بر خواص مکانیکی مزبور می توان طراحی غشای گرافن نانوحفرهدار را بهبود ىخشىد.

واژههای کلیدی: گرافن، نانوحفره، دینامیک مولکولی، LAMMPS

مقدمه

گرافن [۱] دگرشکلی از کربن بهصورت یک ورق بسیار نازک است که از نخستین جداسازی آن کمی بیش از ده سال میگذرد. در ساختار دستنخورده و بدون عیب گرافن، اتمهای کربن شبکهای ششضلعی به ضخامت تنها یک اتم تشکیل میدهند. این ساختار بیهمتا همراه با خواص ممتاز الکتریکی، مکانیکی، گرمایی و نوری، گرافن را در کانون توجه محققان قرار دادهاست. گرافن با ویژگیهای یادشده مهیای کاربردهایی گوناگون در الکترونیک، مواد مرکب، حسگرها و سیستمهای ذخیرهسازی یا تبدیل انرژی است [۲–۵].

خواص مکانیکی گرافن به عنوان ناز کترین غشای موجود قابل توجهاند. برای مثال، سفتی کششی و استحکام کششی گرافن به ترتیب

از مرتبه ۲۳۵ و ۲۲۵ هستند [۴, ۴]. بهعلاوه، رسانایی گرمایی گرافن (۳. K) ۵۰۰۰ گزارش شدهاست [۶]. از سوی دیگر، وجود نانوحفره در ساختار گرافن خواص آن را دستخوش تغییر می کند. ممکن است ورق گرافن یک یا چند نانوحفره داشته باشد (شکل ۱). گرافن نانوحفرهدار¹، در خازنهای شیمیایی، حسگرهای گاز، توالیسنجی UNA [۷-۹] و غربالگری مولکولی^۲ [۱۰] به کار می رود. جداسازی گازها [۱۱]، جداسازی ایزوتوپهای هلیم از یکدیگر [۱۲, ۱۳] و نمکزدایی از آب [۵, ۱۴–۱۷] نمونههای غربالگری مولکولی به کمک غشاهای حفرهدار گرافن هستند.



شکل ۱: یک و چند نانوحفره در ورق گرافن (طول خط مقیاس در راست و چپ، بهترتیب nn ۱۰ و mm ۲ است) [۵]

چنانچه گرافن نانوحفرهدار برای تصفیه مواد به کار رود معمولاً فشار زیادی به آن وارد می شود؛ برای مثال، فشار کاری در شیرین کردن آب دریا تقریباً MPa ۵/۵ است. همچنین، عیب و شکست در ساختار گرافن عمدتاً استحکام آن را تضعیف می نماید. لیو و چن [۴] در مطالعهای، تغییر شکل غشای نانوحفرهدار گرافن تحت کشش را شبیه سازی کرده و برخی از خواص مکانیکی آن را به دست آوردهاند. مطابق [۴] ، مدول یانگ غشا تنها به تراکم نانوحفره ها وابسته است اما استحکام به اندازه، شکل و تراکم حفره ها بستگی دارد. عامل دیگری که انتظار می رود بر خواص مکانیکی گرافن نانوحفره ها وابسته است اما است. تا کنون مطالعات اندکی به بررسی تأثیر وجود حفره بر خواص مکانیکی ورق گرافن پرداخته اند. همچنین اثر دما در حضور حفره (ها)

¹ Nanoporous graphene

² Molecular sieving



شکل ۲: گرافن تکلایه با تک حفرهای با قطر Å ۴ (الف) و Å ۱۳ (ب) و با حفرههایی با قطر Å ۹ در آرایههای ۳ × ۳ (ج) و ۶ × ۶ (د)

تعريف مسأله

مطابق شکل ۲، سیستم مورد مطالعه یک ورق تکلایه گرافن با ابعاد تقریبی ۸۰ ۸۳ ۸۰ ۱۰ است که یک حفره در میانه آن واقع است یا آرایهای از حفرهها در آن قرار دارد. آرایه حفرهها ۳×۳، ۴×۴، ۵×۵ یا ۶×۶ است. گرافن بدون حفره با ابعاد یادشده دارای ۳۹۳۶ اتم است. برای ایجاد حفره، اتمهای درون دایرهای با قطر معین (که مرکز آن بر مرکز یک ششضلعی منطبق است) حذف شدهاند. با توجه به گسستگی توزیع اتمها در گرافن، نانوحفره مدور نیست و قطر متوسط آن مدنظر است. قطر تک حفره Å ۴ یا Å ۱۳ و قطر حفرهها در آرایه Å ۹ انتخاب شدهاست [۴].

ورق نانوحفرهدار گرافن در راستای زیگزاگنما یا صندلینما تحت کشش تکمحوری قرار میگیرد و بدین ترتیب، مدول یانگ، استحکام نهایی و کرنش نهایی آن تحت کشش محاسبه میشوند. دمایی که گرافن در آن تغییر شکل میدهد، علاوه بر دمای اتاق (۲۰۰ K)، برابر با ۲۰۰ ۲۰۰ ۲۰۰ و ۲۰۰ در نظر گرفته میشود. این گستره دمایی برای گرافن منطقی است [۱۸, ۱۸]. علاوه بر این، با آگاهی از تأثیر نرخ کرنش بر خواص مکانیکی گرافن [۱۸]، مقدار آن در همه مسائل ثابت فرض میشود. حل مسائل تشریح شده، با کمک شبیه سازی دینامیک مولکولی صورت می گیرد که در ادامه به جزئیات آن پرداخته شدهاست.

جزئيات راهحل

LAMMPS شبیه سازی های دینامیک مولکولی با استفاده از نرمافزار LAMMPS ([19] انجام می شوند. ابعاد جعبه شبیه سازی در راستاهای x ، y و z به ترتیب Å ۱۰۰ Å ۱۰۰ و Å ۲۰۰ در نظر گرفته می شود. ورق گرافن با ابعاد Å ۱۰۰ × Å ۱۰۰ پیش از شبیه سازی در میانه جعبه در صفحه f = z قرار دارد و بدون تغییر شکل است؛ در نتیجه، لبه های ورق دقیقاً در داخل جعبه قرار می گیرند.

شرایط مرزی در هر سه راستای x ، y و z تناوبی در نظر گرفته می شوند؛ بدین ترتیب، ورق گرافن بسیار بزرگ فرض می شود و اثر تمرکز تنش در لبه های آن از بین می رود. در صورت وجود تک حفره

در ورق، به دلیل ابعاد بزرگ ورق در مقایسه با اندازه حفره، فاصله حفره از تصاویر آن به میزانی است که فرض وجود یک حفره در ورقی بسیار بزرگ برقرار بماند. در صورت وجود آرایهای از حفرهها در ورق، رفتار یک ورق بسیار بزرگ با آرایهای از حفرهها شبیهسازی خواهد شد. همچنین، لازم است شرایط مرزی در راستای هر یک از محورهای مختصات تناوبی باشد تا بتوان مؤلفه متناظر با آن را در تانسور تنش سیستم کنترل کرد. سرانجام، برای اجتناب از برهم کنشهای غیرواقعی بین اتمی، میان ورق گرافن و تصاویر آن (با توجه به ابعاد ورق) Å ۲۰۰ فاصله خلاً در نظر گرفته می شود.

برهم کنش اتمهای کربن با پتانسیل بین مولکولی تطبیقی ^۱ توصیف می گردد و برای کم کردن هزینه محاسبات، از برهم کنشهای واندروالس چشم پوشی می شود. همچنین، برای جلوگیری از بروز رفتار غیرفیزیکی و برای دستیابی به نتایج ساز گار با نظریه تابعی چگالی، شعاع برش^۲ در تابع بر گزیننده ^۲ پتانسیل مزبور باید در محدوده Å ۲۰۰–۱/۹۲ باشد. در پژوهش حاضر این مقدار برابر Å ۲/۰ انتخاب شده است [۴].

شبیهسازی رفتار گرافن در آزمون کشش تکمحوری دو مرحله دارد: (الف) واهلش¹ سیستم به مدت rops ۲۰ با گام زمانی fs و (ب) ایجاد تغییر شکل در ورق با نرخ کرنش ثابت و گام زمانی fs ۲ تا رخ دادن شکست [۲۸, ۱۹]. در مطالعهای مشابه درباره خواص مکانیکی سیلیسین [۲۰]، یک مرحله نیز برای کمینهسازی انرژی سیستم وجود دارد که در این پژوهش از آن چشمپوشی میشود. واهلش سیستم سبب میشود تنش در درون ورق از بین برود [۱۹] و سیستم به یک حالت میشود تنش صفر نزدیک شود [۲۰]. این مرحله از شبیهسازی برای رسم منحنی تنش-کرنش مهندسی در پایان شبیهسازی بسیار با اهمیت است؛ چراکه مطلوب است نمودار یادشده از نقطه مبدأ، یعنی به ازای تنش و کرنش صفر آغاز شود.

ایجاد تغییر شکل در ورق به چند روش امکانپذیر است: اعمال نیروی خارجی کنترلشده به لبههای ورق، جابهجا کردن لبهها به صورت کنترلشده و بزرگتر کردن جعبه شبیهسازی در یک بعد و نگاشت مکان همه اتمها به موقعیت جدید. به دلیل اینکه آخرین روش مزبور در نرمافزار LAMMPS به سادگی پیاده می شود تغییر شکل ورق

¹ Adaptive intermolecular reactive empirical bond-order (AIREBO) potential

² Cutoff distance

³ Switching function

⁴ Relaxation

۱۲و۱۳ آذر ۱۳۹۹

به همان ترتیب، با تغییر اندازه جعبه در راستای کشش صورت می گیرد. نرخ کرنش مهندسی برابر با ۰/۰۰۱ ps⁻¹ انتخاب می گردد [۱۸] و اندازه جعبه پس از هر ۱۰۰ گام زمانی یک بار تغییر می کند تا سیستم فرصت نزدیک شدن به حالت تعادل جدید را داشته باشد.

هر دو مرحله شبیه سازی در هنگرد هم دما - هم فشار ⁽ اجرا می شوند. در مرحله واهلش، سیستم به تعادل گرمایی می رسد و سپس، انحراف دمای آن از یک مقدار ثابت و از پیش تعیین شده اندک خواهد بود. همچنین، مؤلفه های تنش محوری ورق در هر سه راستای محورهای مختصات، نزدیک به صفر کنترل می شوند؛ از این رو در مرحله تغییر شکل، تنش محوری در راستای کشش از مقداری نزدیک به صفر شروع به تغییر می کند. در هنگام تغییر شکل نیز مؤلفه های تنش محوری در دو راستای عمود بر راستای کشش، نزدیک به صفر کنترل می شوند تا فرض تک محوری بودن تنش برقرار بماند.

نتايج و جمعبندي

آنچه نرمافزار محاسبه می کند، مقدار تنش مهندسی برای ورق گرافن نیست؛ بلکه تانسور تنش متناظر با هر اتم است که طبق رابطه (۱) بهدست می آید [۲۱].

$$\begin{split} S_{ab} &= -\left[mv_{a}v_{b} + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_{p}}(r_{1a}F_{1b} + r_{2a}F_{2b}) \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_{b}}(r_{1a}F_{1b} + r_{2a}F_{2b}) \\ &+ \frac{1}{3}\sum_{n=1}^{N_{a}}(r_{1a}F_{1b} + r_{2a}F_{2b} + r_{3a}F_{3b}) \\ &+ \frac{1}{4}\sum_{n=1}^{N_{d}}(r_{1a}F_{1b} + r_{2a}F_{2b} + r_{3a}F_{3b} + r_{4a}F_{4b}) \\ &+ \frac{1}{4}\sum_{n=1}^{N_{i}}(r_{1a}F_{1b} + r_{2a}F_{2b} + r_{3a}F_{3b} + r_{4a}F_{4b}) \\ &+ Kspace(r_{ia}, F_{ib}) + \sum_{n=1}^{N_{f}}r_{ia}F_{ib} \end{bmatrix} \end{split}$$
(1)

در این رابطه a و d میتوانند x، y و z را اختیار کنند تا شش مؤلفه تانسور تنش را تشیکل دهند. جملههای سمت راست این معادله هر یک مفهومی فیزیکی دارند؛ اما برای کاستن از هزینه محاسبات، تنها دو جمله نخست محاسبه میشوند. نخستین جمله سهم انرژی جنبشی برای اتم i است. جمله دوم نشاندهنده انرژی برهمکنشهای دوبهدو است که در آن n روی n_p همسایه اتم i تغییر میکند، r_1 و r_2 مکان دو اتم دخیل در برهمکنش است و F_1 و F_2 نیروی ناشی از برهمکنش وارد بر دو اتم است.

مقدار تنش مهندسی در راستای کشش ورق بدین شکل حاصل می شود (به فرض، اگر σ_{xx} مدنظر باشد) که مقادیر S_{xx} روی همه اتمها جمع زده می شود و در پایان هر گام زمانی، میانگین آن در خروجی برنامه چاپ می شود (معدل گیری مکانی). از مقادیر میانگین مکانی در پایان هر ۵۰۰ گام زمانی معدل گیری می شود (معدل گیری زمانی). مقدار به دست آمده در مرحله قبل بر حسب واحد فشار × حجم است و برای تبدیل به مقداری با واحد تنش، بر حجم یک اتم تقسیم می شود. خارج قسمت برابر با تنش مهندسی در راستای کشش (σ_{xx}) است.

برای محاسبه حجم یک اتم، ورق گرافن به شکل مکعب مستطیلی فرض میشود که طول کوتاهترین یال آن (ضخامت گرافن) Å ۳/۴ است و دو یال دیگر آن هماندازه و به طول Å ۱۰ هستند [۱۹]. از تقسیم این حجم بر تعداد اتمهای ورق در هر مسئله، حجم یک اتم به دست میآید.

در محاسبه مدول یانگ با توجه به ناحیه خطی به ازای کرنشهای کوچکتر از ۲۰۰۵ محاسبه میشود. در برخی از موارد، بهدلیل نوسانهای نامنظم نمودار بهازای کرنشهای نزدیک به صفر، مدول یانگ در بازهای از کرنشها محاسبه میشود که شامل این نوسانها نباشد [۲۰]. همچنین، استحکام نهایی بیشترین مقدار تنش کششی، دقیقاً پیش از وقوع شکست فرض شدهاست و کرنش متناظر با آن کرنش نهایی است [۲۰, ۲۰].



شکل ۳: تغییرات مدول یانگ (الف)، استحکام نهایی (ب) و کرنش نهایی (ج) با دما در راستای صندلینما، برای سیستمی با نانوحفره به قطر Å ۴ در میانه

- [7] Heerema, S. J., and Dekker, C., 2016. "Graphene nanodevices for DNA sequencing". *Nature Nanotechnology*, 11, pp. 127-136, doi: 10.1038/nnano.2015.307.
- [8] Kulkarni, M., and Mukherjee, A., 2016. "Ionic liquid prolongs DNA translocation through graphene nanopores". *RSC Advances*, 6(51), pp. 46019-46029, doi: 10.1039/C6RA07017E.
- [9] Wells, D. B., Belkin, M., Comer, J., and Aksimentiev, A., 2012. "Assessing graphene nanopores for sequencing DNA". *Nano Letters*, 12(8), pp. 4117-4123, doi: 10.1021/nl301655d.
- [10] Koenig, S. P., Wang, L., Pellegrino, J., and Bunch, J. S., 2012. "Selective molecular sieving through porous graphene". *Nature Nanotechnology*, 7, pp. 728-732, doi: 10.1038/nnano.2012.162.
- [11] Jiang, D. E., Cooper, V. R., and Dai, S., 2009. "Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation". *Nano Letters*, 9(12), pp. 4019-4024, doi: 10.1021/nl9021946.
- [12] Hauser, A. W., Schrier, J., and Schwerdtfeger, P., 2012. "Helium tunneling through nitrogen-functionalized graphene pores: pressure- and temperature-driven approaches to isotope separation". *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(19), pp. 10819-10827, doi: 10.1021/jp302498d.
- [13] Hauser, A. W., and Schwerdtfeger, P., 2012. "Nanoporous graphene membranes for efficient ³He/⁴He separation". *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(2), pp. 209-213, doi: 10.1021/jz201504k.
- [14] Cohen-Tanugi, D., and Grossman, J. C., 2014. "Mechanical strength of nanoporous graphene as a desalination membrane". *Nano Letters*, 14(11), pp. 6171-6178, doi: 10.1021/nl502399y.
- [15] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J., 2008. "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene". *Science*, 321(5887), pp. 385-388, doi: 10.1126/science.1157996.
- [16] Plimpton, S., 1995. "Fast parallel algorithms for shortrange molecular dynamics". *Journal of Computational Physics*, 117(1), pp. 1-19, doi: 10.1006/jcph.1995.1039.
- [17] Pop, E., Varshney, V., and Roy, A. K., 2012. "Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications". *MRS Bulletin*, 37(12), pp. 1273-1281, doi: 10.1557/mrs.2012.203.
- [18] Zhao, H., and Aluru, N. R., 2010. "Temperature and strainrate dependent fracture strength of graphene". *Journal of Applied Physics*, 108(6), p. 064321, doi: 10.1063/1.3488620.
- [19] He, L., Guo, S., Lei, J., Sha, Z., and Liu, Z., 2014. "The effect of Stone–Thrower–Wales defects on mechanical properties of graphene sheets – A molecular dynamics study". *Carbon*, 75, pp. 124-132, doi: 10.1016/j.carbon.2014.03.044.
- [20] Roman, R. E., and Cranford, S. W., 2014. "Mechanical properties of silicene". *Computational Materials Science*, 82, pp. 50-55, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.09.030.
- [21] lammps.sandia.gov Sandia National Laboratories, 2018. "LAMMPS documentation". https://lammps.sandia.gov/doc/Manual.html.

برای حل هر مسئله، سه شبیه سازی مستقل با سرعت های اولیه متفاوت برای اتم ها اجرا می شود و مقادیر میانگین مدول یانگ، استحکام نهایی و کرنش نهایی گزارش می شوند [۱۸]. در نرم افزار LAMMPS، سرعت های اولیه به صورت تصادفی به اتم های متحرک اختصاص داده می شوند به گونه ای که دمای اولیه سیستم بر ابر با دمای ثابت مورد نظر در شبیه سازی باشد.

مطابق شکل ۳، انتظار میرود که مدول یانگ، استحکام نهایی و کرنش نهایی ورقی با یک نانوحفره به قطر Å ۴ در میانه و تحت کشش در راستای صندلینما با افزایش دما کاهش یابد. با وجود این، تغییرات مدول یانگ و کرنش نهایی با دما یکنوا نیست. این بینظمی با افزایش قطر نانوحفره بیشتر میشود. با هدف رفع این مشکل، تعداد شبیه سازی های مستقل برای چند مسأله معین افزایش داده شد و برای حل چند مسأله دیگر، تعداد گامهای مرحله واهلش افزوده یا کاسته شد. افزایش تعداد شبیه سازی ها در یک مورد، نتایج را بهبود داد و مشخص شد که تعداد گامهای مرحله واهلش نیز بر نتایج تأثیر گذار است.

چنان که در نمودارهای شکل ۳ ملاحظه می شود، به ازای دماهای بیشتر از دمای اتاق تا ۲۰۰۰، مدول یانگ، استحکام نهایی و کرنش نهایی با افزایش دما کاهش می یابند. بنابراین، پیش بینی می شود غشای نانوحفره دار گرافن در دماهای زیاد استحکام کمتری داشته باشد و شکست آن به انرژی کمتری نیاز داشته باشد. این یافته ای مهم است که ضرورت طراحی صحیح یا تقویت غشای حفره دار گرافن را برای کاربردهای مفید آن آشکار می سازد.

مراجع

- Geim, A. K., and Novoselov, K. S., 2007. "The rise of graphene". *Nature Materials*, 6, pp. 183-191, doi: 10.1038/nmat1849.
- Heidarhaei, M., Shariati, M., and Eipakchi, H., 2018. "Effect of interfacial debonding on stress transfer in graphene reinforced polymer nanocomposites". *International Journal of Damage Mechanics*, 27(7), pp. 1105-1127, doi: 10.1177/1056789517724857.
- [3] Huang, X., et al., 2012. "Functional nanoporous graphene foams with controlled pore sizes". *Advanced Materials*, 24(32), pp. 4419-4423, doi: 10.1002/adma.201201680.
- [4] Liu, Y., and Chen, X., 2014. "Mechanical properties of nanoporous graphene membrane". *Journal of Applied Physics*, 115(3), p. 034303, doi: 10.1063/1.4862312.
- [5] Yuan, W., Chen, J., and Shi, G., 2014. "Nanoporous graphene materials". *Materials Today*, 17(2), pp. 77-85, doi: 10.1016/j.mattod.2014.01.021.
- [6] Park, S., and Ruoff, R. S., 2009. "Chemical methods for the production of graphenes". *Nature Nanotechnology*, 4, pp. 217-224, doi: 10.1038/nnano.2009.58.