

## Ispitivanje efikasnosti grafena u zaštiti metala od atoma vodonika metodom molekularne dinamike

---

*U ovom radu je ispitana efikasnost grafena u zaštiti bakra od atoma vodonika. U ranijim istraživanjima proučavana je hemijska interakcija između atoma vodonika i grafena (Ito et al. 2008), dok je u ovom akcenat na ispitivanjima mogućnosti za praktičnu primenu grafena u zaštiti metala. Napravljena je numerička simulacija za modelovanje sistema koji se sastoji od atoma bakra, vodonika i strukture grafena. Sistem je posmatran za tri različite inicijalne temperature grafena i deset različitih inicijalnih kinetičkih energija atoma vodonika. Utvrđeni su uslovi pri kojima vodonik difunduje kroz grafen, pri kojima se adsorbuje, tj. zakači na njegovu površinu, i pri kojima se odbija od njega, u zavisnosti od navedenih parametara. Definisana je granična vrednost koeficijenta difuzije. Ukoliko je koeficijent difuzije manji od te vrednosti grafen se može smatrati efikasnom zaštitom. Dobijeni rezultati pokazuju da inicijalna energija vodonika određuje efikasnost grafena kao zaštite, dok je zavisnost od temperature grafena na ispitom opsegu slaba. Na manjim energijama grafen potpuno štiti bakar od atoma vodonika, dok sa povećanjem početne kinetičke energije vodonika nakon izvesnog praga ta efikasnost se smanjuje. Takođe, iznad određene vrednosti energije grafen je kao zaštita neprimenljiv, pošto svi atomi vodonika prodru do metalne pločice. Navedeni rezultati su za sistem posmatran u opštem slučaju, u kome su atomi vodonika slučajno raspoređeni i brzina im je usmerena u pravcu normale na metalnu pločicu. Istraživanje se može proširiti variranjem ovih parametara i određivanjem njihovog uticaja na vrednost koeficijenta difuzije.*

## Uvod

Grafen je dvodimenzionalna struktura ugljenika koji je organizovan u međusobno jako povezane šestočlane prstenove. Grafen predstavlja jedan sloj grafita. Skoro u potpunosti je providan, ali je istovremeno i veoma gust. Pored toga, elektricitet provodi jednakob dobro kao i bakar. Kao materijal, grafen ima izuzetno specifična svojstva. To je veliki kristal, koji je veoma čvrst, sto puta čvršći od čelika, a može se rastegnuti i do 20%. Grafen je istovremeno i najtanji i najjači poznati materijal.

Proviznost, čvrstina i gusto napakovani šestočlani prstenovi atoma ugljenika su dobri preduslovi da se grafen koristi kao zaštitni sloj površine nekog materijala od neželjenih atoma ili molekula gasova. Izloženost metala vodoniku može dovesti do promene njihove strukture, a pošto je vodonik svuda oko nas: u atmosferi, u svemiru i u Zemlji, potrebno je naći optimalno rešenje problema zaštite metala od kontakta sa njim.

Difuzija je kretanje molekula ili atoma iz oblasti više koncentracije u oblast niže koncentracije. Ovakvo kretanje se još naziva i kretanje niz koncentracioni gradijent. Gradijent je promena jedne fizičke veličine uslovljena promenom druge, u ovom slučaju promena koncentracije sa promenom položaja. U našem sistemu smatra se da je do difuzije vodonika kroz grafen došlo ako se u bilo kom trenutku simulacije atom vodonika nalazi ispod zadate granične vrednosti. Ta granična vrednost predstavlja procenjen položaj grafena.

Molekularna dinamika je metod kompjuterskih simulacija namenjen za proučavanje kretanja atoma i molekula (Allen 2004). Atomi i

---

*Milica Božanić (1999), Šabac, Sremska 7B/1, učenica 4. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu*

*Kristina Nikolić (1999), Požarevac, Stevana Sremca 14, učenica 4. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu*

*MENTORI:*

*Miljan Dašić, Institut za fiziku, Beograd*

*Igor Stanković, Institut za fiziku, Beograd*

molekuli interaguju u određenom vremenskom periodu, poštujući Njutnove zakone kretanja. Rešavanjem Njutnovih jednačina kretanja moguće je posmatrati vremensku evoluciju sistema. Molekularni sistemi se često sastoje od velikog broja čestica pri čemu svaki par čestica interaguje određenim potencijalom, te je često numerički veoma zahtevna. Taj problem se prevazilazi korišćenjem odgovarajućih računarskih resursa.

U ranijim istraživanjima (Ito *et al.* 2008) je pokazano da na različitim energijama grafen pokazuje različita svojstva: na nekim propušta vodonik, na nekim ga adsorbuje, a na nekim se vodonici odbijaju od grafena. U navedenom radu proučavano je kako jedan atom vodonika interaguje sa grafenom. Cilj našeg rada je da se ispitaju karakteristike grafena u praktičnoj primeni kao zaštitnog sloja bakra od vodonika, pri različitim temperaturama grafena i za različite početne energije vodonika.

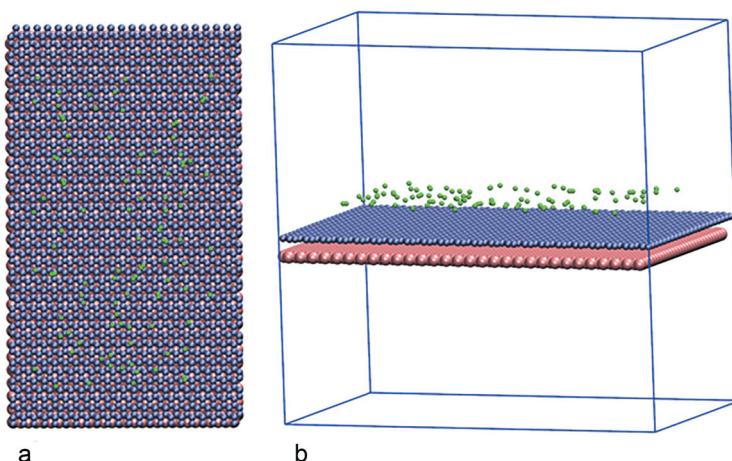
## Metod

Metod istraživanja u ovom radu je razvoj i izvršavanje numeričkih simulacija u programu za molekularnu dinamiku LAMMPS (Plimpton 1995). Rad u LAMMPS-u se sastoji iz tri povezane celine: preprocesiranja, procesiranja i postprocesiranja. U preprocesiranju se geometrijski generiše početna konfiguracija sistema (u odabranom programskom jeziku). Procesiranje je razvoj i izvršavanje LAMMPS skripte koja sadrži komande definisane LAMMPS sintaksom. Postprocesiranje je obrada izlaznih tekstualnih

fajlova LAMMPS simulacije (u odabranom programskom jeziku ili programskom paketu kao što je Matlab). Osim toga, postprocesiranje podrazumeva i vizuelizaciju sistema u programu VMD (Visual Molecular Dynamics). Težište rada u VMD-u je prikaz trajektorije sistema tokom celog vremena trajanja simulacije.

U okviru našeg rada, prvo su generisane strukture bakra, ugljenika i vodonika u programskom jeziku C++, a zatim su ti podaci iskorišćeni kao ulaz LAMMPS skripte. Napravljena je FCC (111) struktura bakra u obliku pločice dimenzija 30x30 atoma. Međuatomsko rastojanje atoma bakra je 2.556 Å (Francois *et al.* 2012). Na visini od 4.423 Å iznad bakarne pločice konstruisana je heksagonalna rešetka grafena sa međusobnim rastojanjem između atoma ugljenka od 1.450 Å (Pozzo *et al.* 2011).

U LAMMPS simulacijama sistem se sastoji od atoma čije su koordinate zadate u Dekartovom koordinatnom sistemu, i koji se nalaze unutar simulacione kutije koja ima zadate dimenzije duž  $x$ ,  $y$  i  $z$  ose. Duž svakog od tri pravca zadaje se da li je kutija fiksirana ili važe periodični granični uslovi, poznatiji kao PBC (periodic boundary conditions). Ukoliko je kutija u datom pravcu fiksirana, kada atom napusti kutiju duž tog pravca simulacija se prekida. Ukoliko je periodična, atom se preslikava i nastavlja kretanje istom brzinom, ali na suprotnom kraju kutije. Svrha periodičnih graničnih uslova je da simuliraju beskonačnost sistema duž pravca u kome oni važe, a ukoliko je sistem fiksiran duž određenog pravca, on je u tom pravcu konačan.



Slika 1. Početna konfiguracija sistema:  
a) odozgo, b) sa strane;  
ljubičasto-grafen,  
zeleno-vodonik, roze-bakar.

Figure 1. The initial system configuration: a) from above, b) from the side; violet-graphene, green-hydrogen, pink-copper.

Naša simulaciona kutija je formirana tako da je periodična duž  $x$  i  $y$  pravca, a fiksna duž  $z$  pravca. Periodični uslovi su podešeni prema grafenu, odnosno sistem je formiran tako da za grafen važe periodični uslovi na granicama. Iznad grafena, na visini od 8.423 Å postavljeno je 100 atoma vodonika sa proizvoljnim  $x$  i  $y$  koordinatama, u granicama za po 10% manjim od granica bakra i grafena u  $x$  i  $y$  pravcu.

Atomima vodonika dodeljena je početna brzina vertikalno naniže (ka grafenu i bakru). Brzine su dodeljivane tako da odgovaraju zadatim kinetičkim energijama od: 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30 i 50 eV. Ove vrednosti su izabrane da bi se sistem posmatrao pri energijama koje su različitog reda veličine. Zavisnost kinetičke energije atoma vodonika od brzine zadata je jednacnom:

$$E = \frac{1}{2} m V^2, \quad (1)$$

gde je  $E$  inicijalna kinetička energija,  $m$  masa jednog atoma vodonika i  $V$  brzina atoma vodonika.

ULAMMPS-u se definiše tip jedinica koje se koriste. Mi smo koristili jedinice pod nazivom „metal”, u kojima se dužina izražava u angstromima ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), a vreme u pikosekundama (ps). Iz formule (1) smo, uzimajući u obzir konverziju između odgovarajućih jedinica, izveli formulu za brzinu atoma vodonika:

$$V [\text{\AA}/\text{ps}] = \sqrt{\frac{2 \times 1.6 \times E [\text{eV}]}{1.66}} \times 100.$$

Takođe, sistem je posmatran za tri različite početne temperature grafena: 300, 800 i 2000 K. Odvojeno su razmatrani slučajevi kada sistem pustimo da se sam stabilizuje i kada uvedemo nvt termostat (Shinoda *et al.* 2004) koji treba temperaturu grafena da održava konstantnom.

Sistem je definisan tako da prostor između grafena i gornje granice simulacione kutije duž  $z$  ose predstavlja rezervoar vodonikovih atoma. Pod rezervoarom se podrazumeva uslov da je ukupan broj vodonikovih atoma konstantan. Dakle, vodonikov atom nakon reflektovanja od grafena neće napustiti simulacionu kutiju, već ostaje u sistemu i ima mogućnost da ponovo interaguje sa grafenom, pri čemu će se ponovo reflektovati ili se zakačiti za grafen. Praktično je ovo realizovano postavljanjem reflektujućeg zida na gornju površinu simulacione kutije. Vodo-

nikovi atomi se pri kontaktu sa datim zidom elastično odbijaju (ne promene energiju već samo promene smer brzine duž  $z$  ose) od reflektujućeg zida i vraćaju ka grafenu.

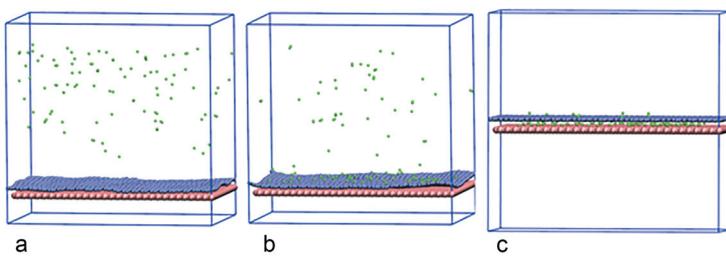
Očekivani ishod simulacije je da postoje tri načina da atom vodonika interaguje sa grafenom (Ito *et al.* 2008). Prvi je da će atom vodonika difundovati kroz grafen (čime grafen neće obaviti svoju zaštitnu ulogu), drugi je da će se atom vodonika adsorbovati za grafen (zakačiti) i treća moguća interakcija je da se atom vodonika reflektuje o grafen. Simulacija traje dovoljno dugo da se sistem termodynamički stabilizuje, a onda se koeficijenti svakog od tri ishoda odrede za svaki od sistema.

Interakcije između atoma opisane su datim potencijalima. Jedan od modela koji aproksimira interakciju između dva neutralna atoma ili molekula je Lenard-Džonsov potencijal. Ovaj model podrazumeva da između dve neutralne čestice postoji privlačna i odbojna sila. Na velikim rastojanjima sila je privlačna i ona je posledica pokretljivosti nanelektrisanja, zbog čega neutralne čestice jedna drugoj indukuju dipole koji se međusobno privlače. Na malim rastojanjima čestice se odbijaju i to je posledica prekrivanja nanelektrisanja različitih čestica. Lenard-Džonsov potencijal se računa po formuli:

$$V_r = 4 \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

gde je  $\varepsilon$  dubina potencijalne jame,  $\sigma$  radijus čestice predstavljene kao čvrsta sfera i  $r$  rastojanje između čestica. Posmatranjem uticaja članova formule na ukupnu međusobnu interakciju primiče se da  $(\sigma/r)^{12}$  predstavlja kratkodometni odbojni član, dok  $(\sigma/r)^6$  predstavlja dugodometni privlačni član.

Za interakcije između atoma ugljenika u grafenu korišćen je Tersoffov potencijal koji je karakterističan za ugljenične i silicijumske veze. Za međusobne interakcije atoma vodonika, kao i za interakcije atoma vodonika i grafena, korišćen je AIREBO potencijal koji je specijalizovan za vodonične i ugljenične veze. Korišćene vrednosti parametara za ove potencijale uzete su iz fajlova koji su napravljeni tako da odgovaraju vrednostima parametara navedenim u literaturi (Tersoff 1988; Stuart *et al.* 2000). Za ostale interakcije (između atoma bakra međusobno, između atoma bakra i ugljenika, kao i između atoma bakra i vo-



Slika 2. Mogući ishodi:  
a) svi atomi vodonika su se reflektovali, b) neki atomi su se adsorbovali, c) većina atoma vodonika je difundovala kroz grafen.

Figure 2. Possible outcomes:  
a) all hydrogen atoms were reflected,  
b) some hydrogen atoms were adsorbed,  
c) most hydrogen atoms diffused through graphene.

donika) korišćen je Lenard-Džonsov potencijal. Za parametre  $\sigma$  i  $\epsilon$  uzete su vrednosti iz literature (Sidorenkov *et al.* 2016).

Vremenska dužina simulacije je 5 ps, pri čemu ima ukupno milion vremenskih koraka, svaki u trajanju od po  $5 \cdot 10^{-6}$  ps. Uzeli smo tačno 100 atoma vodonika, tako da prebrojavanjem broja atoma koji učestvuju u jednom od tri navedena procesa, direktno određujemo procenat datog ishoda (refleksija, adsorpcija i difuzija). U simulacijama molekularne dinamike koje uključuju gasove, mora se zadati veoma mali vremenski korak, pošto se atomi gase slobodno kreću i prelaze velika rastojanja. Zadavanje broja atoma vodonika za red veličine više (1000 atoma) znatno produžava trajanje simulacije, dok je 10 atoma malo za dobru procenu, a sa 100 atoma se može steći jasan uvid u odnos tri moguća ishoda interakcije vodonika i grafena.

Tokom čitavog vremenskog trajanja simulacije praćeni su termodinamički parametri sistema: pritisak u sistemu, temperatura grafena i vodonika, kinetička energija grafena i vodonika, kao i potencijalna energija sistema. Na taj način utvrđujemo dinamiku sistema i povezujemo vremensku zavisnost ovih parametara sa trajektorijom sistema u VMD-u.

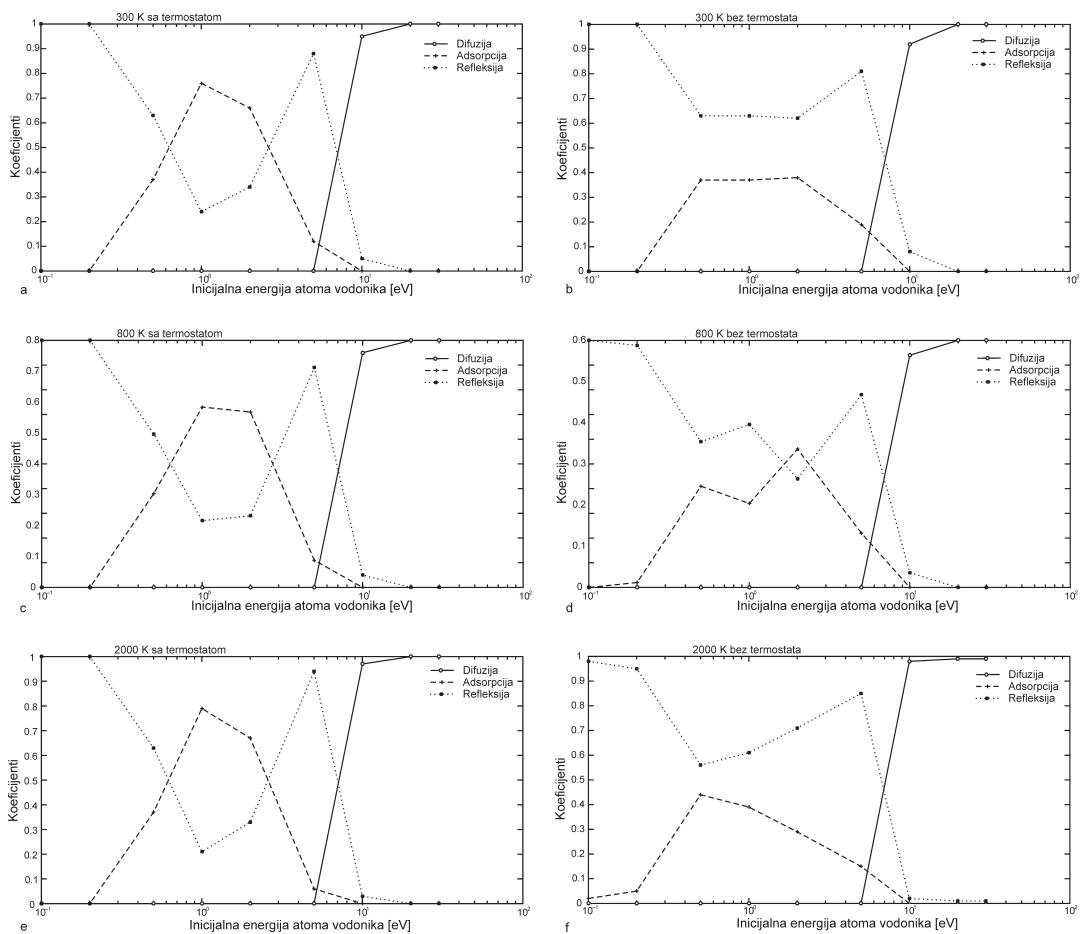
U toku postprocesiranja, u programskom paketu Matlab nacrtani su grafici zavisnosti gore navedenih veličina od vremena. Takođe su izračunati koeficijenti difuzije, adsorpcije i refleksije i prikazani u zavisnosti od inicijalne energije koja se dodeljuje svakom od atoma vodonika. Dati koeficijenti su računati kao količnik broja atoma vodonika koji su difundovali/adsorbovali/reflektovali i ukupnog broja atoma vodonika u sistemu. Grafen se smatra dobrom zaštitom ako kroz njega prođe manje od 50% atoma vodonika, odnosno ako je koeficijent difuzije manji od 0.5.

## Rezultati i diskusija

Na slici 3 prikazane su zavisnosti koeficijenata od inicijalnih energija vodonika za dva slučaja. U jednom slučaju se na grafen ne primjenjuje termostat, nego mu se dodeli inicijalna temperatura i ostavi se da se relaksira, dok se u drugom slučaju primeni termostat čija je uloga da održava temperaturu grafena približno konstantnom.

Slike 3 se vidi da se difuzija dešava samo za određene početne energije atoma vodonika, odnosno postoji prag koji početna energija treba da pređe da bi atomi prošli kroz grafen. Slični zaključci se ne mogu doneti za druga dva koeficijenta, gde postoje intervali energije u kojima vrednosti koeficijenata rastu i opadaju. Grafici sa termostatom se znatno razlikuju od onih bez termostata za koeficijent adsorpcije i refleksije, jer uključivanje termostata u simulaciju utiče na energiju grafena, od koje zavisi njegova interakcija sa vodonikom. Iz tog razloga imamo razliku u rezultatima za dva slučaja. Slika 4 predstavlja zavisnosti svakog koeficijenta posebno, od inicijalne energije za sve tri temperature grafena.

Pravilnost koju uočavamo za sve grafike jeste da za male početne energije atomi vodonika nemaju dovoljnu energiju ni da prođu niti da se adsorbuju (zakače) za grafen, i zbog toga se oni odbijaju od grafena i koeficijent refleksije je jako visok, dok su koeficijenti adsorpcije i difuzije jako mali ili jednaki nuli. Sa blagim povećanjem energije vodonika javlja se adsorpcija i tada su atomi vodonika u najvećoj meri zakačeni za grafen određeni vremenski period jer nemaju dovoljno energije da se otkače od grafena (zbog mogućnosti da za sebe veže atome vodonika, grafen se može koristiti za njihovo skladištenje i čuvanje). Koeficijent adsorpcije dostiže svoj maksimum, koeficijent refleksije minimum, dok je



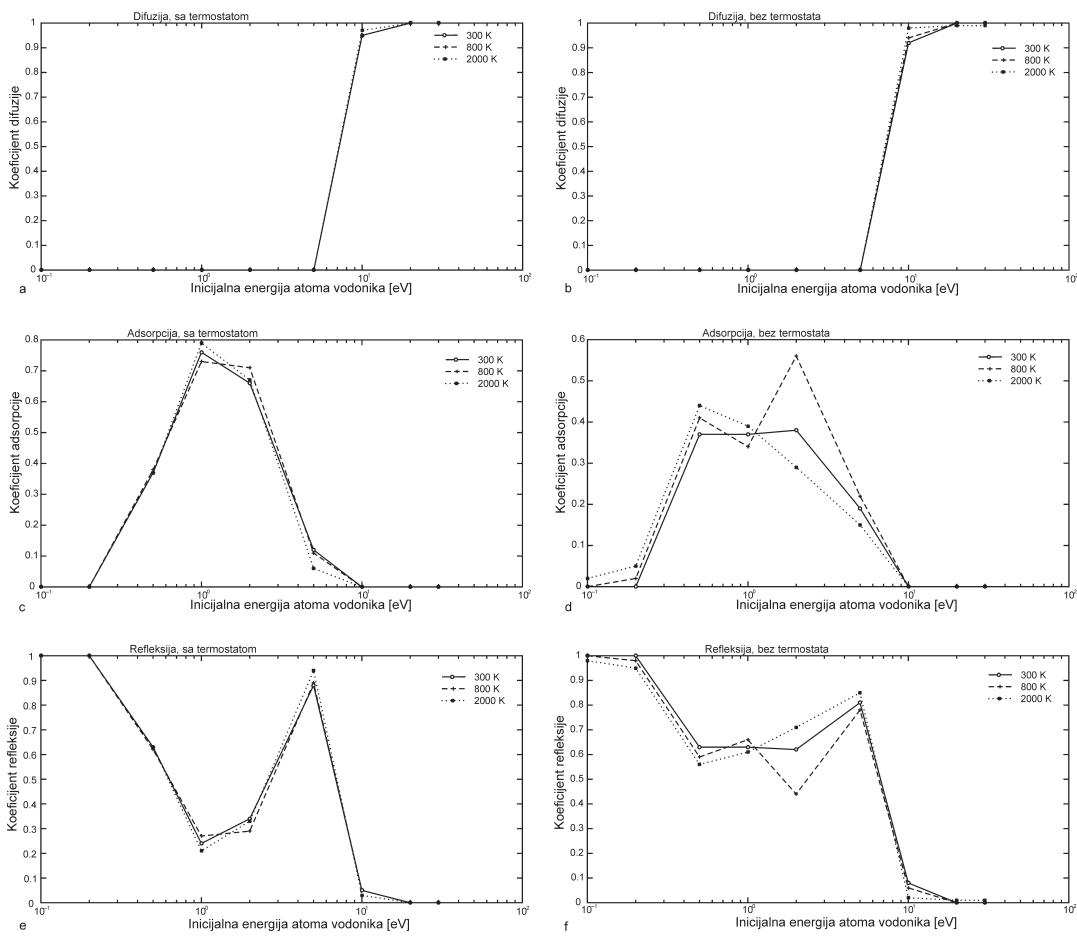
Slika 3. Grafici zavisnosti koeficijenata difuzije, adsorpcije i refleksije od početne energije vodonika: sa termostatom na 300 K (a), 800 K (c), 2000 K (e); bez termostata na 300 K (b), 800 K (d), 2000 K (f).

Figure 3. Graphs of the dependence of the coefficients of diffusion, adsorption and reflection on the initial hydrogen energy: with the thermostat at 300 K (a), 800 K (c), 2000 K (e); without the thermostat at 300 K (b), 800K, (d) 2000 K (f).

koeficijent difuzije i dalje nula. Zatim uočavamo da koeficijent adsorpcije počinje da opada dok ne dostigne nulu, a koeficijent refleksije da raste do svog lokalnog maksimuma. Pri višim energijama vodonika dolazi do njegovog prolaza kroz grafen tako da većina atoma prođe, a ostatak se reflektuje. U tom slučaju grafen nema dovoljno energije da za sebe veže nijedan atom vodonika, te je koeficijent adsorpcije nula. Koeficijent difuzije naglo raste i njegova vrednost dostiže maksimalnu, odnosno 1. Na slici 4a primećujemo da za

sve temperature postoji isti prag, odnosno da je izraženiji uticaj početne energije vodonika nego temperature sistema na difuziju. Taj prag je procenjen na  $8 \pm 3$  eV.

Na graficima (slika 5) prikazani su termodinamički parametri sistema za dva slučaja (sa i bez termostata primjenjenog na grafen). Na sledećim graficima (slika 6) prikazani su termodinamički parametri sistema za različite početne energije atoma vodonika i na istoj temperaturi.



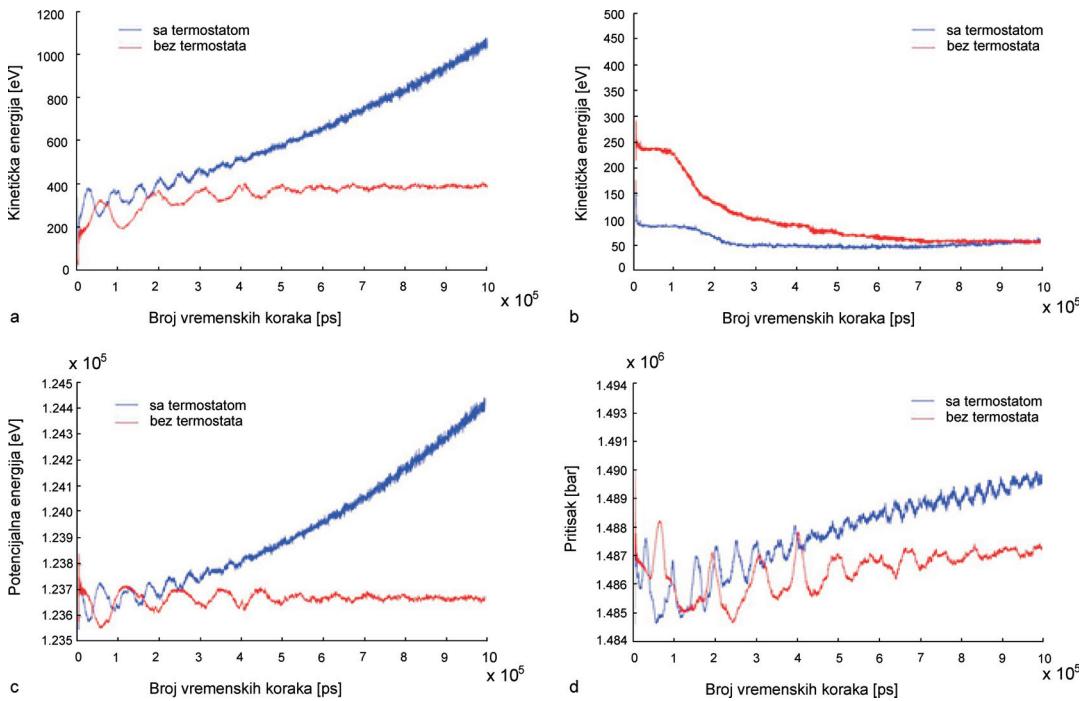
Slika 4. Zvisnosti koeficijenata od inicijalne energije atoma vodonika u slučaju: a) difuzije sa termostatom, c) adsorpcije sa termostatom e) refleksije sa termostatom; b) difuzije bez termostata, d) adsorpcije bez termostata, f) refleksije bez termostata.

Figure 4. The dependence of the coefficients on the initial energy of the hydrogen atoms in the case of: a) diffusion with thermostat, c) adsorption with thermostat, e) reflection with thermostat; b) diffusion without thermostat, d) adsorption without thermostat, f) reflection without thermostat.

Dati rezultati su za slučaj kada se ne koristi termostat za grafen.

Iz priloženih grafika (slike 5 i 6) zaključujemo da se sistem stabilizuje po svim parametrima kada ne koristimo termostat i taj slučaj je približniji realnom. To je u skladu sa ranijim istraživanjem (Ito *et al.* 2008) u kome se definiše temperatura grafena kao inicijalna i ne primenjuje se termostat. Sa druge strane, ako želimo da inicijalnu temperaturu grafena održavamo konstantnom i uvedemo termostat, pritisak i po-

tencijalna energija rastu. Objašnjenje toga je u načinu na koji radi termostat i u tome što je vremenski interval simulacije previše kratak da bi termostat uspeo da stabilizuje temperaturu grafena. Takođe, temperatura grafena se ne može lako održati konstantnom na nivou inicijalne, pošto se on značajno zagreva usled interakcije sa vodonikovim atomima. Prema tome, ispitali smo mogućnosti održavanja inicijalne temperature grafena termostatom i zaključili da je neodgovarajuća za naš sistem. Rezultati u slučaju bez



Slika 5. Prikaz zavisnosti termodinamičkih parametara od broja koraka simulacije na 300 K sa inicijalnom energijom vodonika 5 eV: a) kinetička energija grafena, b) kinetička energija vodonika, c) potencijalna energija sistema, d) pritisak.

Figure 5. Dependence of thermodynamic parameters on the number of simulation steps at 300 K, with (blue) and without (red) a thermostat, with initial hydrogen energy 5 eV: a) kinetic energy of graphene, b) kinetic energy of hydrogen, c) potential energy of the system, d) pressure.

termostata pokazuju da su se termodinamički parametri dovoljno stabilizovali, pa prema tome dužina trajanja simulacije od 5 ps je dovoljna za jasan uvid u ponašanje sistema.

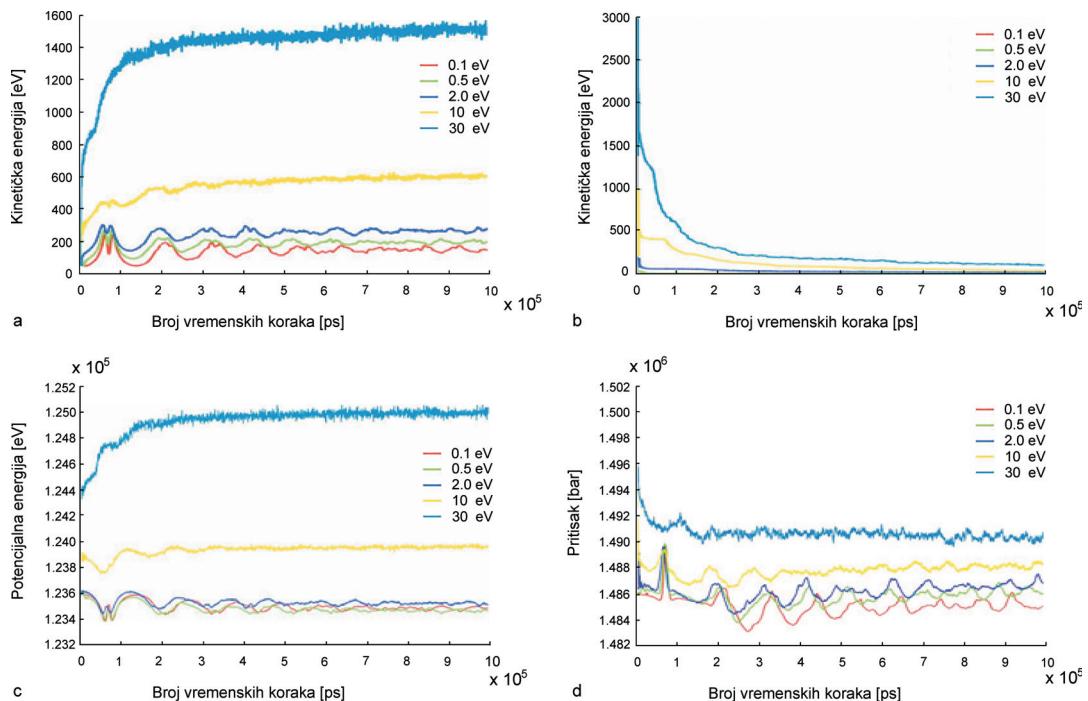
## Zaključak

U ovom radu je posmatrano ponašanje sistema koji se sastoji od bakarne pločice, grafena i 100 atoma vodonika. Cilj je bio ispitati mogućnosti za primenu grafena kao zaštite bakarne pločice od vodonika. U tu svrhu razvijene su simulacije molekularne dinamike u LAMMPS-u. Parametri u zavisnosti od kojih smo ispitivali efikasnost grafena jesu inicijalna kinetička energija atoma vodonika i temperatura grafena. Uzeto je 10 različitih vrednosti energije i 3 različite temperature, dakle imamo ukupno 30 simulacija.

Simulacije su izvršene na PARADOX superračunaru Instituta za fiziku u Beogradu, pri čemu je svaka od 30 simulacija izvršena na po jednom nodu superračunara, a svaki nod ima po 16 procesora.

Razmatrana je upotreba termostata za održavanje inicijalne temperature grafena, kao i slučaj bez datog termostata. Zaključak je da ne treba primeniti termostat i da se sistem za vreme trajanja simulacije od 5 ps stabilizuje u dovoljnoj meri. Takođe, inicijalna kinetička energija vodonika ključno određuje efikasnost grafena, dok je njegova temperatura parametar daleko manjeg uticaja.

Grafen je odlična zaštita metala od vodonika kada atomi vodonika imaju male početne energije. Postoji prag koji početna energija vodonika mora da pređe da bi došlo do difuzije i taj prag je na  $8 \pm 3$  eV. Na nekim inicijalnim energijama



Slika 6. Zavisnost termodinamičkih parametara od vremena za različite početne energije atoma vodonika: a) kinetička energija grafena, b) kinetička energija vodonika, c) potencijalna energija sistema, d) pritisak. Sve simulacije su za početnu temperaturu grafena od 800 K.

Figure 6. Dependence of thermodynamic parameters with time for different initial energies of hydrogen atoms: a) kinetic energy of graphene, b) kinetic energy of hydrogen, c) potential energy of the system, d) pressure. All simulations are for an initial graphene temperature of 800 K.

vodonika manjim od praga difuzije, za koje je koeficijent adsorpcije najveći, grafen se može koristiti za skladištenje atoma vodonika. Prema tome, u slučaju visoke refklesije grafen se može koristiti kao zaštita metala, a u slučaju visoke adsorpcije može se koristiti za skladištenje atoma vodonika.

Istraživanje se može unaprediti posmatraњem atoma vodonika koji imaju brzinu usmerenu pod datim uglom u odnosu na ravan metalne pločice. Osim toga, zanimljivo je detaljno ispitati kako lokacija na kojoj atom vodonika pada na grafen utiče na njegovu interakciju sa atomima ugljenika u grafenu.

**Zahvalnost.** Zahvaljujemo se svojim mentorma Miljanu Dašiću i Igoru Stankoviću, članovima Laboratorije za primenu računara u nauci Institut za fiziku Univerziteta u Beogradu. Ta-

kođe, zahvaljujemo se rukovodiocu seminara fizike Vladanu Pavloviću sa Prirodnno-Matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu. Pomenutim saradnicima IS Petnica i rukovodiocu našeg seminara zahvalni smo na korisnim savetima i pomoći prilikom organizacije i realizacije ovog rada.

Ovo istraživanje je delom izvedeno kao deo obrazovnih aktivnosti u okviru Horizon 2020 projekta DAFNEOX podržanog od strane Evropske komisije (br. ugovora 645658).

## Literatura

Allen M. P. 2004. Introduction to Molecular Dynamics Simulation. U *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins* (ur. N. Attig et

- al.*). Jülich: John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, Vol. 23.
- Francois D., Pineau A., Zaoui A. 2012. *Mechanical behavior of materials*. Springer
- Ito A., Nakamura H., Takayama A. 2008. Molecular dynamics simulation of the chemical interaction between hydrogen atom and graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, **77** (11): 4602.
- Plimpton S. 1995. Fast parallel algorithms for sort-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, **117**: 1.
- Pozzo M., Alfe D., Lacovig P., Philip H., Lizzit S., Alessandro B. 2011. Thermal expansion of supported and freestanding graphene: lattice constant versus interatomic distance. *Physical Review Letters*, **106** (13): 5501.
- Shinoda W., Shiga M., Mikami M. 2004. Rapid Estimation of Elastic Constants by Molecular Dynamics Simulation under Constant Stress. *Physical Review B*, **69**: 134103.
- Sidorenkov A. V., Kolesnikov S. V., Saletsky A. M. 2016. Molecular dynamics simulation of graphene on Cu(111) with different Lennard-Jones parameters. *The European Physical Journal B*, **89**: 220.
- Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. 2000. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, **112**: 6472.
- Tersoff J. 1988. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, **37**: 6991.

Milica Božanić and Kristina Nikolić

## Examining the Efficiency of Graphene in the Protection of Copper from Hydrogen Atoms Using the Methods of Molecular Dynamics

In this paper the efficiency of graphene in the protection of copper from hydrogen atoms is examined. In earlier research, the chemical interaction between hydrogen atoms and graphene

atoms (Ito *et al.* 2008) was studied, while in this paper the emphasis is on investigating the possibilities for the practical application of graphene to protect metal. Namely, we are interested in the protective role of graphene in the case when it is placed between a metal plate and the given hydrogen atom reservoir, where the graphene serves as a physical barrier preventing the contact of hydrogen and metals. The hydrogen atoms get an initial velocity that is normal at the plane of the metal plate and directed toward it. A numerical simulation was created for modeling a system consisting of a copper plate in the form of a one-layer FCC (111) crystal lattice, one layer of an ideal hexagonal lattice and 100 hydrogen atoms, randomly distributed at the same height above the graphene. Thus, the system consists of atoms of three different types (copper, carbon and hydrogen). For all combinations of interatomic interactions, appropriate potentials were used.

The system was observed for three different initial graphene temperatures and ten different initial kinetic energies of hydrogen atoms. Conditions have been determined in which the hydrogen diffuses through the graphene, where it gets adsorbed (or hooked) to the graphene surface and where it is rejected by the graphene surface, depending on the parameters indicated. The time dependence of the relevant thermodynamic parameters of the system (temperature, pressure, kinetic and potential energy) was monitored in order to gain insight into the dynamics of the system.

The dependence of the diffusion, adsorption and reflection coefficients on the initial kinetic energy of the hydrogen atoms was studied, and it was concluded that there is a threshold energy in which diffusion occurs (Figure 3a), while for the other two coefficients there is no such regularity. The given coefficients are defined as the ratio of the number of hydrogen atoms that have been diffused, adsorbed or reflected, and their total number.

The limit value of the diffusion coefficient is defined. If the diffusion coefficient is less than that, the graphene can be considered as an effective protection. In the paper, for each graphene temperature, the range of the initial energy of the hydrogen atoms is determined, on which the diffusion coefficient is lower than the limit value. The obtained results show that the initial hydrogen energy determines the efficiency of the

graphene as protection, while the dependence on the graphene temperature on the tested range is poor. At lower energies, the graphene completely protects copper from hydrogen atoms, while with increasing the initial kinetic energy of hydrogen after a certain threshold this efficiency decreases. Also, above a certain energy value, graphene as a protection is not applicable because all hydrogen atoms penetrate the metal plate.

These results are observed for the system in the general case in which hydrogen atoms are randomly distributed and their speed is directed in the direction normal to the metal plate. The research can be expanded by observing hydrogen atoms that have a velocity directed at a given angle or by determining how the location at which the hydrogen atom falls on the graphite lattice affects the diffusion.

