

## بررسی دینامیک نانوکامیون فولرینی بر سطوح گرافنی

سیده مهسا مفیدی<sup>۱</sup>، حسین نجات پیشکناری\*<sup>۲</sup>، محمدرضا اجتهادی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده علوم و فناوری نانو، <sup>۲</sup> دانشکده مهندسی مکانیک، <sup>۳</sup> دانشکده فیزیک

دانشگاه صنعتی شریف، تهران

### چکیده

نانوماشین‌ها مولکول‌هایی هستند که با الهام از ماشین‌های مولکولی طبیعی، طراحی شده و قادر به حرکت و انتقال نانومقیاس هستند. در این مطالعه، نوع خاصی از نانوماشین‌ها با عنوان نانوکامیون، که دارای شاسی صلب و چهار چرخ فولرینی هستند را بررسی می‌کنیم. بررسی اثر ناهمواری سطحی زیرلایه گرافنی روی حرکت چرخشی و انتقالی نانوکامیون در دماهای مختلف به صورت دینامیک مولکولی تمام اتم انجام شد. افزایش ناهمواری زیرلایه گرافنی، باعث افزایش دامنه نوسانات حرکت عمودی مولکول نانوکامیون می‌شود که منجر به کاهش دمای جدایش و افزایش ضریب پخش حرکت انتقالی می‌شود. نانوکامیون در دماهای کمتر ۵۰ کلین ساکن است. سپس، حرکت با مکانیزم پرش‌های کوتاه‌برد آغاز می‌شود که با افزایش دما، دامنه آنها افزایش می‌یابد و در حدود ۴۰۰ کلین تبدیل به حرکت بلنددامنه می‌شود. حرکت چرخشی نانوکامیون حول محور عمودی با افزایش دما تقویت می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که چرخش نانوکامیون مستقل از حرکت انتقالی آن اتفاق می‌افتد.

**واژه‌های کلیدی:** ضریب پخش، گرافن، ماشین مولکولی، نانوکامیون، ناهمواری سطحی

ایمیل نویسنده مسئول: [nejat@sharif.edu](mailto:nejat@sharif.edu)

### ۱- مقدمه

ماشین‌های مولکولی با الهام از ماشین‌های مولکولی طبیعی برای انتقال در مقیاس نانو در انواع متفاوتی طراحی شده‌اند [۱]. نانوخودروها به عنوان نوع خاصی از ماشین‌های مولکولی که شبیه به خودروهای دنیای ماکروسکوپیکی دارای شاسی و چرخ هستند، برای حرکت روی سطوح ساخته شده‌اند [۲]. انواع متفاوتی از چرخ تا کنون برای نانوخودروها استفاده شده است مانند فولرین [۳]، پی‌کربورین [۴] و آدامانتین [۵]. نانوکامیون نوع خاصی از نانوخودرو است که طراحی آن به گونه ایست که شاسی آن در طول حرکت صلب باقی بماند. ماشین‌های مولکولی با انرژی حرارتی فعال می‌شوند و حرکت پخشی روی سطح نشان می‌دهند.

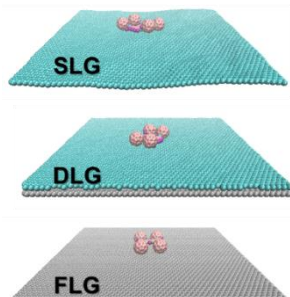
تاکنون بررسی‌های متفاوتی بر حرکت نانوخودروها روی زیرلایه طلا انجام گرفته است. برای مثال آکیموف و همکارانش اثر انتقال بار بین چرخ‌ها و زیرلایه را در حرکت نانوخودرو با سه و چهار چرخ را با معرفی سازوکار غلتش چرخ‌ها نشان داده‌اند [۶]. همچنین، تا کنون حرکت ماشین‌هایی با چرخ‌های فولرین [۷] و پی‌کربورین [۸] روی طلا با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی شده است. با وجود اینکه مطالعات پیشین بر حرکت سطحی، اطلاعات ارزشمندی را در مورد حرکت پخشی نانوخودروها و چرخ‌هایشان فراهم آورده‌اند، اما بیشتر آنها به حرکت بر زیرلایه‌های بدون انعطافی مانند فلزات [۹] و سیلیکا [۱۰] پرداخته‌اند.

تک لایه گرافن، دارای انعطاف سطحی است و می‌تواند ناهمواری‌هایی در راستای عمود بر سطح تا حد ۱ نانومتر ایجاد کند [۱۱]. سطح آن صاف نیست و ساختاری موجی دارد که

دینامیک بوده و با زمان جابجا می‌شوند [۱۲]. به خاطر ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی منحصر به فرد و کاربردهای گسترده [۱۳]، گرافن می‌تواند به عنوان انتخابی جهت زیرلایه برای کاربرد حرکت سطحی باشد [۱۴]. به همین علت تا کنون بررسی‌های متفاوتی از حرکت یک مولکول ایزوله به عنوان چرخ نانوخودرو یا کل مولکول نانوخودرو روی گرافن انجام شده است. گنجی و همکارانش [۱۵] به حرکت نانوخودرو با چرخ‌های پی‌کربورین روی گرافن پرداخته‌اند و حرکت فولرین نیز روی گرافن بررسی شده است [۱۶، ۱۷] که در مورد ویژگی‌های حرکت روی زیرلایه منعطفی مانند گرافن اطلاعات ارزشمندی فراهم آورده‌اند. ناهمواری‌های موجی گرافن می‌تواند در نحوه حرکت پخشی اثر بگذارد اما تا کنون به بررسی اثر ناهمواری‌ها در حرکت نانوخودروها پرداخته نشده است. در این مطالعه به دنبال پاسخ به این سوال هستیم که نقش ناهمواری‌های موجی گرافن روی دینامیک مولکول چگونه است. این اثر را با انجام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی تمام اتم در دماهای متفاوت بررسی می‌کنیم. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ابزاری موثر برای مطالعه مهاجرت سطحی است که نتایج دقیق‌تری نسبت به بررسی‌های جسم سخت و غیر تمام اتمی دارد. با استفاده از این ابزار، یک نانوکامیون با شاسی صلب و چهار چرخ فولرینی را در نظر می‌گیریم و حالت‌های متفاوتی از زیرلایه گرافنی را به گونه‌ای تعریف می‌کنیم که مقدار ناهمواری سطحی متفاوتی را در آنها ایجاد کنیم و بتوانیم اثر ناهمواری را در حرکت انتقالی و چرخشی نانوکامیون بررسی کنیم و به تحلیل نتایج آن بپردازیم.

## ۲- مدلسازی

که در آن نه ناهمواری سطحی و نه حرکت‌های دمای اتمها وجود ندارند.



شکل ۲. سه نوع سامانه مورد بررسی با زیرلایه‌های گرافنی با مقدار متفاوت ناهمواری سطحی. اتم‌های فیکس شده با رنگ خاکستری نشان داده شده‌اند. تک لایه گرافن (SLG) که در آن ناهمواری‌های بلندبرد دیده می‌شود، دولایه گرافنی (DLG) که لایه پایین فیکس شده و مقدار ناهمواری لایه بالایی را بسیار کم کرده است، تک لایه فیکس شده (FLG) که در آن تمامی اتم‌های زیرلایه ثابت بوده و کاملاً بدون حرکت است

زیرلایه به صورت صفحه‌ای مربعی  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  شامل ۵۷۴۴ اتم کربن در سامانه ۱ و ۳، و شامل ۱۱۴۸۸ اتم کربن در سامانه ۲ در نظر گرفته شده است. شرایط مرزی پریودیک در دو راستای  $x$  و  $y$  اعمال شده است تا امکان حرکت پخشی بدون مرز و محدودیت به نانوکامیون داده شود. برهمکنش‌های مولکولی توسط میدانهای نیرویی کلاسیک در پکیج لمپس<sup>۴</sup> توصیف شده است [۱۸]. از میدان نیروی ترسلف [۱۹] برای توصیف باندهای کووالانسی در گرافن و نانوکامیون استفاده شد و برای برهمکنش‌های غیریونی میان اتمها هم از پتانسیل لئارد-جونز (LJ6-12) بهره بردیم:

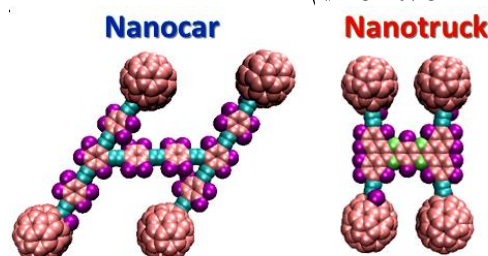
$$U_{ij} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad r < r_{cut} \quad (1)$$

شعاع قطع ( $r_{cut}$ ) پتانسیل را بر اساس ضابطه ( $r_{cut} > 2.5\sigma$ ) برابر ۱۲ آنگستروم در نظر گرفتیم. پارامترهای مورد استفاده برای برهمکنش‌های میان اتم‌های متفاوت در جدول ۱ آمده است [۲۰ تا ۲۲].

جدول ۱. پارامترهای لئارد-جونز برای برهمکنش نانوکامیون و زیرلایه کربنی [20-22]

| Atom pair | $\epsilon(\text{meV})$ | $\sigma(\text{\AA})$ |
|-----------|------------------------|----------------------|
| C-C       | 2.41                   | 3.4                  |
| H-H       | 1.449                  | 2.65                 |
| N-N       | 2.597                  | 3.416                |
| C-H       | 1.337                  | 2.81                 |
| N-C       | 2.501                  | 3.408                |
| N-H       | 1.973                  | 3.033                |

برای مطالعه حرکت نانوکامیون با چرخ‌های فولرین روی زیرلایه کربنی از دینامیک مولکولی تمام اتم بهره گرفتیم. نوع خاصی از نانو خودروهای فولرینی، نانوکامیون‌ها هستند که به علت وجود اتمهای نیتروژن در شاسی، ساختار شاسی آن به صورت صلب است. تفاوت دو نانو خودرو و نانوکامیون فولرینی که شیرایی و همکارانش [۳] ساخته‌اند در شکل ۱ نمایش داده شده است. ابعاد این نانوکامیون دارای  $3 \times 2 \text{ nm}^2$  است و ۳۰۴ اتم و ۴ گونه اتمی دارد که کربن حلقوی به رنگ نارنجی، کربن خطی به رنگ آبی، هیدروژن ارغوانی و نیتروژن با رنگ سبز مشخص است. وجود اتم نیتروژن در شاسی، عامل رفتار صلب آنست. در این بررسی بر روی حرکت نانوکامیون با شاسی صلب متمرکز می‌شویم تا ویژگی‌های حرکت پخشی آن را روی سطح گرافن از زوایای متفاوتی بررسی کنیم.



شکل ۱. نمایش اتمی نانو خودرو با شاسی انعطاف پذیر و نانوکامیون با شاسی صلب. چهار اتم نیتروژن به رنگ سبز در ساختار نانوکامیون مشخص شده است که عامل صلب بودن شاسی است.

برای آنکه قادر باشیم مقدار ناهمواری‌های سطحی را تغییر داده و اثر آن را به صورت سامانه‌اتیک بررسی کنیم، سه نوع زیرلایه همانطور که در شکل ۲ آمده است تعریف می‌کنیم:

(۱) این سامانه از یک مولکول نانوکامیون روی تک لایه گرافنی<sup>۱</sup> تشکیل شده است. تمامی اتم‌های گرافن امکان حرکت دارند که این حرکت آزادانه باعث ایجاد ناهمواری‌های بلند برد سطحی می‌شود. این سامانه طراحی شده است تا بیشترین اثر مقدار ناهمواری سطحی را ایجاد کند.

(۲) این سامانه از یک مولکول نانوکامیون روی دولایه گرافنی<sup>۲</sup> (گرافیت) تشکیل شده است. لایه پایینی فیکس شده است در حالی که روی لایه بالایی قیدی به کار نرفته است. ترموستات (حمام دمای) روی اتمهای فیکس شده اعمال نمی‌شود اما آنها همچنان در برهمکنش‌های اتمی و محاسبات انرژی پتانسیل در نظر گرفته می‌شوند. این طراحی به این منظور صورت گرفته است تا اثر ناهمواری سطح بالایی را به خاطر برهمکنش‌های بین لایه‌ای کاهش دهد.

(۳) این سامانه از یک مولکول نانوکامیون بر تک لایه فیکس شده گرافن<sup>۳</sup> تشکیل شده است. این طراحی حالتی فرضی است

<sup>1</sup> Single-Layer Graphene (SLG)

<sup>2</sup> Double-Layer Graphene (DLG)

<sup>3</sup> Frozen Layer Graphene (FLG)

<sup>4</sup> LAMMPS

دمای مورد نظر، شبیه‌سازی تکرار شد و بازه ۲۵ کلوین بالاتر و پایین‌تر آن هم بررسی شد تا پهنای خطای بررسی باشد. نتایج آن در جدول ۲ آمده است. نتایج خود را با نتایج جدایش تک مولکول فولرین مقایسه کردیم. ناهمواری سطحی تک لایه گرافن، دمای جدایش نانوکامیون را، شبیه روندی که قبلاً در مورد یک مولکول فولرین دیده شده بود، کاهش داده است. البته این اثر، به علت سنگین‌تر بودن نانوکامیون و افزایش برهمکنش کمتر است. همچنین، تعداد بیشتر اتمهای نانوکامیون، سبب افزایش قابل توجه دمای جدایش می‌شود که یکی از مزایای پایداری سطحی طراحی نانو خودروها به حساب می‌آید.

| جدول ۲. دمای جدایش مولکول از سطح برای سه نوع زیرلایه |         |         |         |
|------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| Substrate type                                       | SLG     | DLG     | FLG     |
| Nanotruck                                            | 1575±25 | 1700±25 | 1700±25 |
| C <sub>60</sub> [۲۵]                                 | 550±25  | 650±25  | 850±25  |

برخلاف این تصور که انعطاف بیشتر زیرلایه و بیشتر بودن خمش‌ها می‌تواند سبب افزایش برهمکنش مولکول شده و سازوکار قفل و کلید مانع از افزایش احتمال جدایش در دماهای کمتر شود، اما توجه به این نکته لازم است که ناهمواری‌های سطحی گرافن، دینامیک بوده و مکانشان با زمان تغییر می‌کند که باعث ایجاد ضربه‌هایی به مولکول از طرف سطح می‌شود و احتمال جدایش را بالا می‌برد.

### ۳-۲- حرکت پخشی افقی

در این بخش، به حرکت مولکول در راستای افق و بر سطح می‌پردازیم. شکل ۴ مسیر حرکت نانوکار را بر تک لایه گرافنی در دماهای متفاوت نشان می‌دهد. طبق انتظار، با افزایش دما، حرکت افزایش می‌یابد. همانطور که دیده می‌شود، در دمای ۵ و ۱۰ کلوین نانوکامیون کاملاً بی حرکت است و در ۳۰ کلوین شروع به حرکت می‌کند اما دامنه این حرکت با توجه به ابعاد نانوکامیون قابل مشاهده نیست. دمای آغاز حرکت را ۵۰ کلوین در نظر می‌گیریم. در این دما مولکول با پرش‌های تصادفی به محل‌های مجاور می‌رود و تعداد این پرش‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد تا در حدود ۴۰۰ کلوین رژیم حرکت به حالت نیمه بالستیک در می‌آید و حرکت آزادانه‌تر می‌شود.

دینامیک مولکولی برای هر سامانه تا ۴۰ نانوثانیه با استفاده از الگوریتم ورله محاسبه شد و گام زمانی را ۱ فمتوثانیه در نظر گرفتیم. از ترموستات نوس-هوفر برای کنترل دما استفاده کردیم و شبیه‌سازی را برای دماهای متفاوت از ۵ تا ۱۰۰۰ کلوین تکرار کردیم. برای کمی کردن حرکت انتقالی، مجذور متوسط جابجایی<sup>۵</sup> را محاسبه می‌کنیم. این کمیت نشان‌دهنده مقدار تحرک مولکول را بر اثر حرکت تصادفی است و از روی آن می‌توان ضریب پخش را محاسبه کرد.

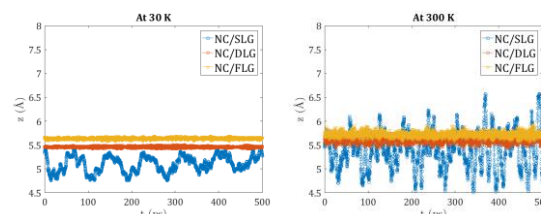
$$MSD(t) = \langle (x(t) - x(0))^2 + (y(t) - y(0))^2 \rangle = 4Dt^\alpha \quad (2)$$

x و y مختصات مرکز جرم مولکول، D ضریب پخش و  $\alpha$  ضریب انومالی پخش است که در رژیم حرکتی نرمال برابر با یک است. علامت براکت نشان‌دهنده میانگین گیری آنسامبل هست که در این مطالعه برای ۶۰ مسیر متفاوت با طول زمانی ۶۶۰ پیکوثانیه طبق روش ارنست انجام شد [۲۳].

### ۳-تجزیه و تحلیل نتایج

#### ۳-۱- حرکت عمودی

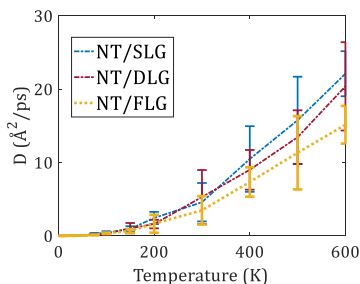
حرکت مولکول در جهت عمودی می‌تواند به غلیبه بر سدهای انرژی ناشی از برهمکنش با سطح کمک کند و باعث آسان شدن جابجایی مولکول در راستای افقی شود. آنالیز سطوح انرژی [۱۶،۲۴] نشان می‌دهد که هر چه مولکول فاصله بیشتری از سطح بگیرد، برهمکنش ضعیف‌تر شده و امکان غلبه بر سد انرژی برای حرکت روی سطح در دمای پایین‌تر افزایش می‌یابد. شکل ۳ نشان دهنده تغییرات ارتفاع مرکز جرم مولکول نانوکامیون روی سطح است در دو دمای متفاوت است. همانطور که انتظار می‌رود، در دمای پایین، در فاصله تعادلی ۵.۵ Å از سطح می‌ماند اما در همین دما، اثرات ناهمواری سطحی در تک لایه گرافنی را می‌توان در نوسانات ارتفاع مولکول مشاهده کرد. این اثرات با افزایش دما تقویت شده و دامنه تغییرات بزرگتری پیدا می‌کند.



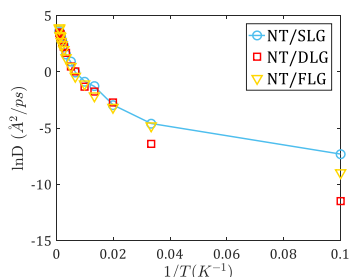
شکل ۳. مختصات عمودی مولکول روی سطح که نشان‌دهنده تفاوت مقدار ناهمواری برای سه زیرلایه انتخابی است، در دمای پایین و بالا

نوسانات بیشتر ارتفاع، می‌تواند به جدایش مولکول از سطح منجر شود. برای بررسی دمای جدایش، شبیه‌سازی‌ها در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ کلوین انجام شد تا مشاهده کنیم در طول ۴۰ نانوثانیه شبیه‌سازی در چه دمایی جدایش اتفاق می‌افتد. در

<sup>5</sup> Mean Square Displacement



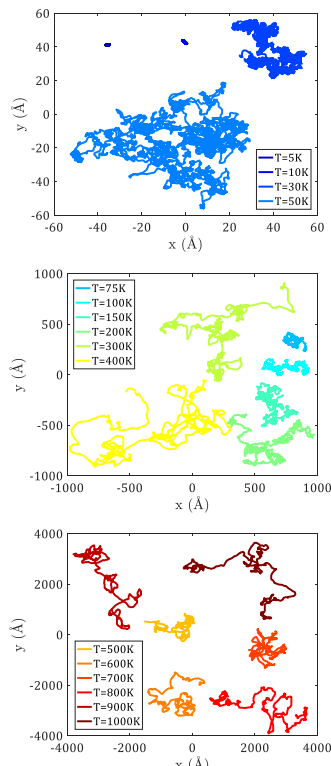
شکل ۶. مقایسه ضریب پخش برای حرکت نانوکامیون روی زیرلایه هایی با ناهمواری متفاوت؛ با افزایش ناهمواری ضریب پخش افزایش می‌یابد.



شکل ۷. نمودار آرنیوس حرکت نانوکامیون روی زیرلایه های متفاوت. سه قسمت دمای پایین، دمای متوسط و دمای بالا با شیب متفاوت نمایشگر تغییر نوع حرکت با تغییر دماست.

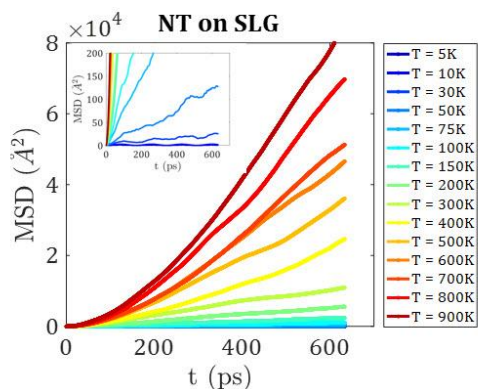
برای کمی کردن تغییرات مشاهده شده، ضریب پخش را با استفاده از معادله ۲ محاسبه می‌کنیم. برای تمامی سامانه‌ها ضریب پخش محاسبه شده و نتایج تغییرات ضریب پخش با دما برای حرکت روی هر سه نوع زیرلایه در شکل ۶ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که افزایش ناهمواری های سطحی باعث افزایش ضریب پخش و حرکت بیشتر نانوکامیون می‌شود.

از نمودار آرنیوس (شکل ۷) برای محاسبه انرژی فعالسازی استفاده می‌کنیم. همانطور که برای هر سه نوع زیرلایه دیده می‌شود، نمودار آرنیوس با دما تغییر شیب می‌دهد که نشان‌دهنده تغییر رژیم حرکت از حالت ساکن در دمای پایین به حالت پرش به نقاط مجاور در دماهای متوسط و سپس به حرکت شبه بالستیک در دماهای بالاست. افزایش مقدار انرژی فعالسازی با افزایش دما نشان دهنده اثر آنتروپیک انرژی آزاد هلمهولتز است که تعیین کننده سد انرژی است. از روی شیب قسمت دمای پایین، انرژی فعالسازی برای تک لایه گرافن 3.51 meV، دولایه ای 6.57 meV، و تک لایه فیکس شده 5.97 meV است. وجود ناهمواری سطحی، باعث کم شدن سد انرژی فعالسازی شده است. دمای معادل انرژی فعالسازی سامانه نانوکامیون و تک لایه گرافن، برابر ۴۰ کلین است که با مشاهدات ما در مورد دمای آغاز حرکت در ۳۰ الی ۵۰ کلین مطابقت دارد. وجود ناهمواری سطحی، دمای آغاز حرکت نانوکامیون بر زیرلایه را کاهش می‌دهد.



شکل ۴. مسیر حرکت نانوکامیون روی تک لایه گرافنی در دماهای متفاوت از ۵ تا ۱۰۰۰ کلین

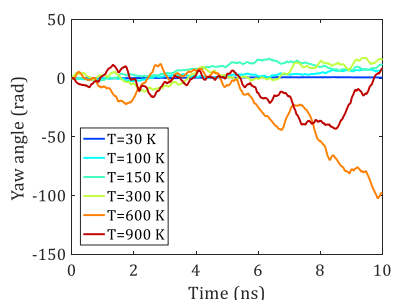
نمودار متوسط مجذور جابجایی بر حسب زمان را برای این مسیرهای حرکتی، در شکل ۵ نشان داده‌ایم. در نمودار داخلی شکل ۵، که بزرگنمایی شده، می‌توان دمای شروع حرکت را در ۵۰ کلین مشاهده کرد. با افزایش دما، شیب نمودار که رابطه مستقیمی با ضریب پخش دارد افزایش می‌یابد. در دماهای بالا نمودار از حالت خطی به شکل توانی درمی‌آید که نشان‌دهنده افزایش ضریب  $\alpha$  به مقادیر بالاتر از یک است. این به خاطر آنست که انرژی جنبشی زیاد مولکول توانسته بر سد انرژی برهمکنش مولکول-سطح غلبه کند و اثر ساختار سطحی را در حرکت کاهش دهد.



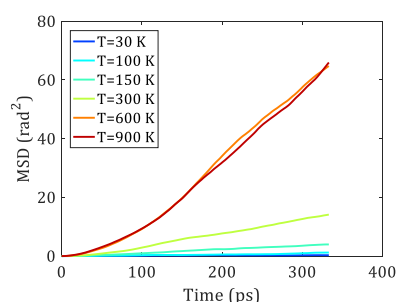
شکل ۵. نمودار متوسط مجذور جابجایی در طول زمان برای حرکت نانوکامیون بر تک لایه گرافنی

### ۳-۳- حرکت چرخشی

چرخش نانوکامیون با تغییرات زمانی مولفه‌های سرعت زاویه‌ای در طول مسیر تعریف می‌شود. ما روی چرخش مولکول در مرکز جرمش حول محور افقی  $W_x$  و حول محور عمودی  $W_y$  متمرکز می‌شویم. شکل ۸ زاویه چرخش را براساس انتگرال گیری تجمعی از سرعت زاویه‌ای حول راستای عمودی و افقی را نشان می‌دهد. در دمای کم، چرخشی حول محور افقی مشاهده نمی‌شود که این به خاطر طراحی نانوکامیون و قرار گرفتن آن با چهار چرخ است که برهمکنش چرخ‌ها مانع چرخش آن حول محور افقی می‌شود. در دمای بالا، افزایش ناهمواری سطحی و همین‌طور افزایش انرژی جنبشی نانوکامیون که امکان غلبه راحت‌تر به انرژی پتانسیل برهمکنش با سطح را فراهم می‌آورد، موجب نوسانات چرخشی حول محور افقی می‌شود که این مقدار در برابر مقدار چرخش نانوکامیون حول محور عمودی قابل صرف نظر است. حرکت چرخشی حول محور  $z$  در دمای کم دیده می‌شود که با افزایش دما به شدت تقویت شده و نانوکامیون پس از غلبه بر سد انرژی پتانسیل چرخشی به راحتی حول محور عمود چرخش می‌کند.

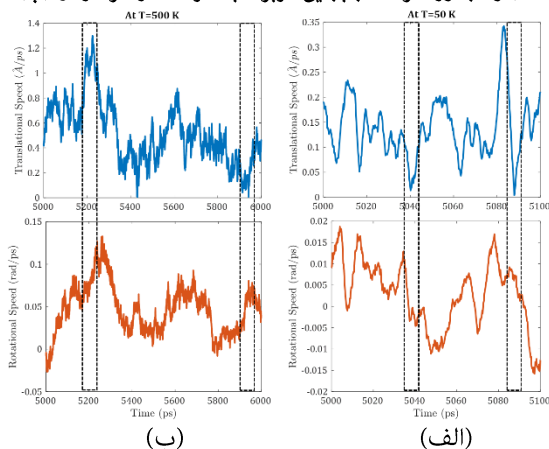


(الف)



(ب)

شکل ۹. نمودار چرخش نانوکامیون حول محور  $z$  در دماهای متفاوت (الف) و مجذور متوسط جابجایی مربوط به هر دما در طول زمان (ب)

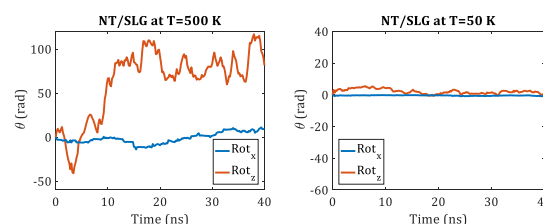


(ب)

(الف)

شکل ۱۰. تغییرات سرعت خطی نانوکامیون در حرکت انتقالی (آبی رنگ) و تغییرات سرعت چرخشی حول محور عمودی (قرمز رنگ) در دمای پایین (الف) و بالا (ب)

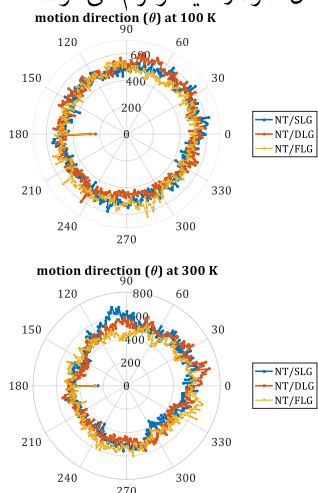
برای آنکه ببینیم بین حرکت چرخشی و حرکت انتقالی رابطه‌ای برقرار است، در یک گستره زمانی خاص به نمودارهای تغییرات سرعت انتقالی و زاویه‌ای در شکل ۱۰ توجه می‌کنیم. همانطور که در شکل با خطوط مشکی مشخص شده است، نقاطی وجود دارد که سرعت چرخشی مقادیر یکسانی دارد اما سرعت انتقالی مقادیر بیشینه و کمینه خود را دارد. این روند نشان می‌دهد که رابطه‌ای میان حرکت چرخشی عمودی و حرکت انتقالی نانوکامیون بر سطح وجود ندارد. این روند هم برای دماهای بالا و هم برای دماهای کم مشاهده شده است.



شکل ۸. نمودار چرخش مرکز جرم نانوکامیون حول محور عمودی (قرمز رنگ) و حول محور افقی (آبی رنگ) در دمای پایین و دمای بالا

برای مشاهده بهتر تغییرات چرخش عمودی نانوکامیون با دما، در شکل ۹ مقدار چرخش و همین‌طور نمودار متوسط مجذور جابجایی زاویه چرخش، آمده است. در دماهای بالاتر از ۱۵۰ کلون مولکول آزادانه روی سطح می‌چرخد و می‌تواند چرخش کامل ۳۶۰ درجه‌ای داشته باشد. حرکت چرخشی عمودی در هر سه سامانه دیده شد و مقدار ناهمواری سطحی تفاوت عمده‌ای در این نوع حرکت ایجاد نکرد. در طی شبیه‌سازی، سائز معمول ناهمواری سطحی بر تک لایه گرافن، حدود ۲.۵ nm در دمای اتاق است. ناهمواری‌هایی با این بزرگی، با احتمال ناچیزی می‌توانند در دینامیک چرخشی مولکول نانوکامیون اثر بگذارند.

تمایل، به خاطر پروازهای لوی<sup>۶</sup> [۲۶] در دمای بالاست که طی آن، وابستگی حرکت مولکول به زیرلایه در زمانهای کوتاهی از حرکت قطع شده و مولکول در یک جهت پیش می‌رود. این روند در مورد جهت‌گیری شاسی برعکس است. همانطور که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، با افزایش دما، نمودار هیستوگرام جهت شاسی یکنواخت‌تر می‌شود. این مشاهده را می‌توان به افزایش چرخش عمودی نانوکامیون با افزایش دما مرتبط دانست که در قسمت قبل بحث شد. با افزایش دما و افزایش انرژی جنبشی مولکول، امکان غلبه بر سد انرژی پتانسیل بیشتر شده و مولکول آزادانه‌تر می‌چرخد و شاسی جهت های متفاوت تری را می‌پیماید. در حالی که در دمای پایین، مولکول عمدتاً در تله انرژی به دام افتاده است و چرخش محدودی دارد و بیشتر زمانها در راستاهای ثابتی باقی می‌ماند که این باعث غیریکنواخت شدن نمودار هیستوگرام می‌شود.



شکل ۱۳. هیستوگرام قطبی جهت حرکت انتقالی نانوکامیون در دمای ۱۰۰ و ۳۰۰ کلوین برای مقدار ناهموازی های متفاوت

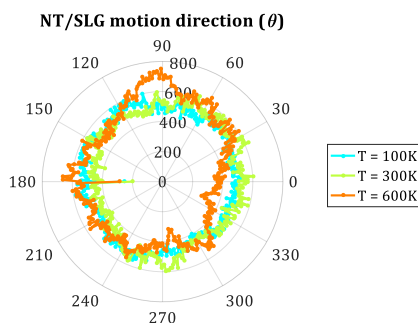
برای آنکه اثر ناهموازی زیرلایه را در جهت‌گیری حرکت بررسی کنیم، هیستوگرام جهت حرکت را برای هر سه نوع زیرلایه در دو دما در شکل ۱۳ نمایش داده ایم. در دمای پایین، وجود ناهموازی اثری در جهت حرکت ندارد اما در دمای بالا که حرکت های پرواز لوی فعال می‌شود، وجود ناهموازی به غیریکنواخت شدن هیستوگرام جهت حرکت کمک می‌کند و باعث تمایل بیشتر مولکول به جهت‌گیری ترجیحی روی زیرلایه می‌شود.

### ۵-۳- حرکت چرخهای نانوکامیون

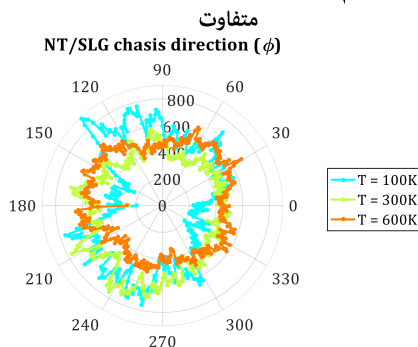
برای بررسی حرکت چرخشی چرخهای نانوکامیون حول محورش، ضریب پخش برای حرکت زاویه‌ای چهارچرخ فولرینی نانوکامیون را به همان ترتیبی که پیشتر عنوان شد، از متوسط مجذور جابجایی چرخش چرخها محاسبه می‌کنیم. همانطور که در شکل

### ۴-۳- جهت‌گیری حرکت

ساختار کریستالی گرافن به صورت هگزاگونال (شش ضلعی) است. در این بخش می‌خواهیم بررسی کنیم که حرکت نانوکامیون نسبت به تقارن شش ضلعی زیرلایه به سمت زاویه ای خاص تمایل دارد یا خیر. به عبارتی می‌خواهیم بررسی کنیم که با توجه به ساختار زیرلایه و سطوح انرژی پتانسیل برهمکنش ها، در دماهای متفاوت تمایلی به حرکت در یک یا چند راستای خاص دیده می‌شود یا خیر. برای این منظور از نمودار های هیستوگرام قطبی استفاده کرده که در آن جهت حرکت نانوکامیون نسبت به محور x را  $\theta$  نامیده و تعداد حالاتی را که در بازه‌ی یک درجه، که از تقسیم کل دامنه جهت حرکت به ۳۶۰ درجه بدست آمده، قرار دارد را شمارش کرده و در شکل ۱۱ نشان داده ایم. همین کار را برای جهت شاسی انجام دادیم و زاویه شاسی با محور x را در هر گام زمانی  $\phi$  نامیدیم و تعداد هر بازه‌ی یک درجه ای را در کل زمان شبیه‌سازی شمارش کرده و در شکل ۱۲ نشان دادیم.



شکل ۱۱. هیستوگرام قطبی جهت حرکت انتقالی نانوکامیون در دماهای متفاوت

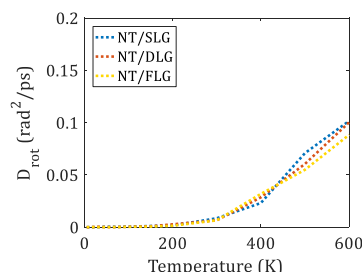


شکل ۱۲. هیستوگرام قطبی جهت شاسی نانوکامیون در دماهای متفاوت

جهت حرکت نانوکامیون در دماهای کم به صورت تقریباً یکنواخت در سطحی زیرلایه توزیع شده است و هیچ جهت مرجعی برای حرکت دیده نمی‌شود. با افزایش دما، نمودار هیستوگرام از حالت یکنواخت خارج شده و همانطور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، در ۶۰۰ کلوین تمایل حرکت مولکول در جهت ۹۰ درجه نسبت به راستای x بیشتر شده است. این

<sup>6</sup> Levy Flights

۱۲ می‌بینیم، وجود ناهمواری تاثیر چنانی در حرکت چرخشی چرخهای نانوکامیون ندارد.

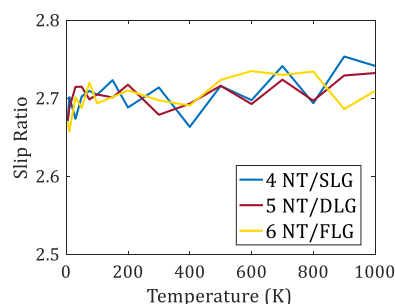


شکل ۱۱. مقایسه ضریب پخش برای چرخش چرخهای نانوکامیون روی زیرلایه هایی با ناهمواری متفاوت

همچنین، مشاهده می‌شود که ضریب پخش در حرکت چرخها مقدار کمی دارد و این نشان دهنده آنست که چرخها به ندرت یک دور کامل می‌چرخند و تنها نوساناتی را نشان می‌دهند. توجه به این نکته معلوم می‌کند که سازوکار غالب در حرکت افقی نانوکامیون، سر خوردن است و بخش کمی از حرکت مربوط به غلتش و حرکت چرخهای نانوکامیون روی زیرلایه است. برای بررسی دقیق تر و کمی این مطلب از نسبت لغزش استفاده می‌کنیم:

$$\text{Slip ratio} = \left| \frac{\omega_w \times r_w - \overline{V_w}}{\overline{V_w}} \right| \quad (3)$$

در این معادله،  $\omega_w$  سرعت زاویه‌ای چرخش چرخ حول محورش،  $r_w$  شعاع چرخ فولرینی که برابر  $3.5\text{\AA}$  است و  $\overline{V_w}$  سرعت خطی چرخ است. اگر این کسر صفر شود نشان می‌دهد که حرکت کاملاً بودن لغزش و غلتشی است و هر چه از صفر فاصله بگیرد بیانگر افزایش اثر لغزش و سر خوردن در حرکت است. همانطور که شکل ۱۵ نشان می‌دهد، کسر لغزش برای ناهمواریهای متفاوت و دماهای متفاوت تقریباً ثابت و حدود ۲٫۷ است که سازوکار لغزش را در حرکت نانوکامیون برای هر سه نوع زیرلایه تایید می‌کند.



شکل ۱۲. نمودار نسبت لغزش متوسط چرخهای نانوکامیون

#### ۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، نشان دادیم که ناهمواریهای سطحی گرافن، تاثیر قابل توجهی روی فاصله عمودی نانوکامیون و زیرلایه دارد که در نتیجه آن دمای جدایش مولکول از سطح از ۱۷۰۰ کلوین به ۱۵۷۵ کاهش می‌یابد. در حرکت پخشی نانوکامیون بر زیرلایه های کربنی، وجود ناهمواری، انرژی فعالسازی شروع حرکت را

کاهش می‌دهد. پس از شروع حرکت در دمای ۵۰ کلوین، دو رژیم حرکتی را مشاهده کردیم. تا دمای ۴۰۰ کلوین پرش های کوتاه برد اتفاق می‌افتد و در دماهای بالاتر حرکت بلند برد دیده می‌شود. وجود ناهمواری سطحی سبب تقویت حرکت و افزایش ضریب پخش افقی شد. به علت طراحی نانوکامیون با چهار چرخ و شاسی صلب، امکان چرخش حول محور افقی در دماهای کم وجود ندارد و شبیه‌سازی‌ها هم چرخشی حول محور افقی در دمای پایین نشان نداد. حرکت چرخشی عمده نانوکامیون حول محور عمودی است که با افزایش دما افزایش قابل ملاحظه ای نشان داد. اگرچه که هم حرکت انتقالی و هم حرکت چرخشی حول محور عمودی، با افزایش دما، تقویت شدند، اما بررسی‌ها نشان داد که هیچ رابطه هم‌بسته ای میان حرکت چرخشی و انتقالی وجود ندارد و مستقل از هم اتفاق می‌افتند. تاثیر دیگر ناهمواری سطحی، در افزایش اثر پرواز لوی و تقویت جهت‌گیری نانوکامیون در حرکت بر زیرلایه بود. طبق بررسی حرکت چرخها و کسر لغزش نانوکامیون، سر خوردن، سازوکار اصلی حرکت به حساب می‌آید و غلتش سهم کمتری در حرکت پخشی نانوکامیون داشت.

#### ۵. منابع

- [1] J.M. Abendroth, O.S. Bushuyev, P.S. Weiss, and C.J. Barrett, *ACS Nano*, 9, 7746–7768, (2015).
- [2] Y. Shirai, A.J. Osgood, Y. Zhao, K.F. Kelly, and J.M. Tour, *Nano Lett*, 5, 2330–2334, (2005).
- [3] Y. Shirai, A.J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L.B. Alemany, T. Sasaki, and J.-F. Morin, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4854–4864, (2006).
- [4] G. Vives, J. Kang, K.F. Kelly, and J.M. Tour, *Org. Lett.*, 11, 5602–5605, (2009).
- [5] T. Jin, V. García-López, S. Kuwahara, P.-T. Chiang, J.M. Tour, and G. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 122, 19025–19036, (2018).
- [6] A.V. Akimov and A.B. Kolomeisky, *J. Phys. Chem. C*, 116, 22595–22601 (2012).
- [7] A. Nemati, H. Nejat Pishkenari, A. Meghdari, and S.S. Ge, *J. Phys. Chem. C*, 123, 26018–26030, (2019).
- [8] S.M. Hosseini Lavasani, H. Nejat Pishkenari, and A. Meghdari, *J. Phys. Chem. C*, 123, 4805–4824, (2019).
- [9] J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M.C. Jimenez-Molero, and J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 34, 477–487, (2001).
- [10] T. Jin, V. García-López, P.-T. Chiang, S. Kuwahara, J.M. Tour, and G. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 123, 3011–3018, (2019).
- [11] Y. Li, X. Liu, C. Chen, J. Duchamp, R. Huang, T.-F. Chung, M. Young, T. Chahal, Y.P. Chen, J.R. Heflin, H.C. Dorn, and C. Tao, *Carbon*, 145, 549–555, (2019).

- [12] P. Xu, M. Neek-Amal, S.D. Barber, J.K. Schoelz, M.L. Ackerman, P.M. Thibado, A. Sadeghi, and F.M. Peeters, *Nat. Commun.*, 5, 3720–3726, (2014).
- [13] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, and S. Roth, *Nature*, 446, 60–63, (2007).
- [14] M. Ozmaian, A. Fathizadeh, M. Jalalvand, M.R. Ejtehadi, and S.M.V. Allaei, *Sci. Rep.*, 6, 21911–21919, (2016).
- [15] D.M. Ganji, G.M. Ahangari, and S.M. Emami, *Mater. Chem. Phys.*, 148, 435–443, (2014).
- [16] A.V. Savin and Y.S. Kivshar, *Sci. Rep.*, 2, 10121–10128, (2012).
- [17] A. Lohrasebi, M. Neek-Amal, and M.R. Ejtehadi, *Phys. Rev. E*, 83, 0426011–0426014, (2011).
- [18] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1–19, (1995).
- [19] J. Tersoff, *Phys. Rev. B*, 39, 5566–5568 (1989).
- [20] H. Rafii-Tabar, *Phys. Rep.*, 390, 235–452 (2004).
- [21] T. Werder, J.H. Walther, R.L. Jaffe, T. Halicioglu, and P. Koumoutsakos, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1345–1352, (2003).
- [22] J. Shi, K. Cai, L.-N. Liu, and Q.-H. Qin, *Sci. Rep.*, 7, 12951, (2017).
- [23] D. Ernst and J. Köhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 845–849, (2013).
- [24] S.M. Hosseini Lavasani, H. Nejat Pishkenari, and A. Meghdari, *J. Phys. Chem. C*, 120, 14048–14058, (2016).
- [25] S.M. Mofidi, H. Nejat Pishkenari, M.R. Ejtehadi, and A.V. Akimov, *J. Phys. Chem. C*, 123, 20026–20036, (2019).
- [26] W.D. Luedtke and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 3835–3838, (1999).