

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک اتمی و مولکولی

شبیه‌سازی حکاکی پلاسمایی گرافن با روش دینامیک مولکولی

نگارنده

مریم کاکویی

استاد راهنما

دکتر سمیه مهربابیان

مهر ماه ۹۹

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که همواره بهترین را برایم خواستند

وساختند.

شکر و قدردانی

پروردگارا، سپاس بی نهایت از آن توست که قدرت مطلق، آنچه دارم از بخشش و بزرگی توست و هر چه هست از آن توست.

سپاس ویژه از استاد راهنمای بزرگوارم سرکار خانم دکتر سمیه مهریان که زحمات راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند و با ارزشمندترین

راهنمایی ها را از جانب ایشان دریافت نموده ام. امیدوارم که زندگی آنان سراسر شادکامی و سرزندگی باشد.

با شکر خالصانه از تمامی اساتید، دوستان و کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این پایان نامه یاری رسانند.

تهدنامه

اینجانب مریم کاکویی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک پلاسما دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه شبیه‌سازی حکاکی پلاسمایی گرافن با روش دینامیک مولکولی تحت راهنمایی دکتر سمیه مهربان متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « *Shahrood University of Technology* » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده‌است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش، فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 بررسی می‌شود. صفحه گرافن تحت بمباران یون‌های اکسیژن قرار گرفته و شبیه‌سازی با روش دینامیک مولکولی با استفاده از نرم افزار لمپس انجام می‌شود. در این شبیه‌سازی، با هدف بررسی تاثیر انرژی یون‌های فرودی بر فرایند حکاکی صفحه گرافن، انرژی یون‌ها به ترتیب از ۳ تا ۱۲ eV تغییر داده می‌شود. همچنین شارذرات فرودی بین دو مقدار تغییر می‌یابد. نتایج حاصل، نشان می‌دهد که با افزایش انرژی یون‌های بمباران کننده از ۳ تا ۱۲ eV، تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه گرافن افزایش می‌یابد. میزان آسیب سطح گرافن را با تعریف پارامتر آسیب (D_b) به عنوان کسری از پیوندهای C-C شکسته در صفحه گرافن، تعیین کردیم. مقدار این پارامتر در انرژی و فلوهای مختلف برای صفحه گرافن، بین ۰ و ۱ بوده است. نتایج حاصل نشان داده که با افزایش انرژی یون‌های بمباران کننده از ۳ تا ۱۲ eV و همچنین افزایش شار یون‌ها از f_0 (ورود ۹ اتم اکسیژن) تا $2f_0$ (ورود ۱۸ اتم اکسیژن)، تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه گرافن افزایش پیدا کرده است. بیشترین مقدار پارامتر آسیب در فلو f_0 بین ۰ و ۰/۰۴ و برای فلو $2f_0$ بین ۰ و ۰/۰۶ بوده است. مقدار پارامتر آسیب بر حسب زمان، انرژی و فلو ذرات ورودی روند افزایشی داشته است. بررسی تابع توزیع شعاعی (RDF)، قبل و بعد از بمباران نشان می‌دهد که حکاکی موجب بی نظمی در ساختار گرافن شده است. نیز تعداد متوسط پیوندهای C-C در گرافن، با افزایش انرژی اتم‌های اکسیژن ورودی کاهش می‌یابد که خود نشانگر از بین رفتن پیوندهای کربن با افزایش انرژی است. همچنین، نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در انرژی ۳ eV آسیب وارد شده به صفحه گرافن ناچیز است. لازم بذکر است که در این شبیه‌سازی که در آن از میدان نیروی Reax استفاده شده است، شاهد تشکیل گونه‌های O_2 ، CO ، CO_2 ، C_2O_2 و CO_3 بوده‌ایم.

کلمات کلیدی: گرافن، حکاکی پلاسمایی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، میدان نیروی Reax.

لیست مقاله مستخرج شده از پایان نامه

کاکویی، مریم؛ مهربان، سمیه، ۱۳۹۸، بررسی حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، هفتمین کنفرانس مهندسی و فیزیک پلاسما، شاهرود

فهرست

فصل اول: مقدمه و کلیات

۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ کربن و گرافن.....	۴
۳-۱ حکاکی.....	۷
۱-۳-۱ حکاکی فیزیکی.....	۷
۲-۳-۱ حکاکی شیمیایی.....	۷
۳-۳-۱ حکاکی مرطوب.....	۹
۴-۳-۱ حکاکی خشک.....	۹
۴-۱ بیشینه تحقیق.....	۱۳

فصل دوم: گرافن

۱-۲ مقدمه.....	۱۶
۲-۲ کربن.....	۱۶
۳-۲ آلوتروپ‌های کربن.....	۱۷

۱۸	 ۱-۳-۲ کربن آمورف
۱۸	 ۲-۳-۲ گرافیت
۱۹	 ۳-۳-۲ الماس
۲۰	 ۴-۳-۲ فولرن
۲۱	 ۵-۳-۲ نانو لوله های کربنی (CNT)
۲۲	 ۶-۳-۲ گرافن
۲۹	 ۷-۳-۲ خواص گرافن
۳۱	 ۸-۳-۲ کاربردهای گرافن

فصل سوم: مبانی شبیه سازی دینامیک مولکولی

۳۴	 مقدمه
۳۴	 ۱-۳ شبیه سازی مولکولی
۳۵	 ۲-۳ شبیه سازی دینامیک مولکولی
۳۷	 ۱-۲-۳ تاریخچه
۳۸	 ۲-۲-۳ مزایا و معایب شبیه سازی دینامیک مولکولی
۳۹	 ۳-۳ هنگرد ها

۴-۳ ثابت نگه داشتن دما.....	۴۱
۵-۳ پتانسیل‌های بین ذره‌ای.....	۴۲
۶-۳ میدان نیروی Reaxff.....	۴۳
۶-۳-۱ توابع پتانسیل میدان نیروی واکنشی.....	۴۴
۷-۳ انتگرال‌گیری عددی معادلات حرکت.....	۵۵
۸-۳ شرایط مرزی متناوب.....	۵۸
۹-۳ نرم افزار لمپس.....	۶۰

فصل چهارم: نتایج و بحث

۱-۴ مقدمه.....	۶۴
۲-۴ مراحل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.....	۶۴
۱-۲-۴ ساختار کلی شبیه‌سازی.....	۶۴
۲-۲-۴ مراحل شبیه‌سازی.....	۶۷
۳-۴ بررسی تعادل.....	۶۸
۱-۳-۴ بررسی به تعادل رسیدن سامانه از طریق بررسی نمودار انرژی بر حسب زمان.....	۶۸
۴-۴ نتایج شبیه‌سازی.....	۷۰

۷۱	۱-۴-۴ حكاكى گرافن
۸۷	۲-۴-۴ تابع توزیع شعاعی
۹۶	۳-۴-۴ پارامتر آسیب
۱۰۰	۴-۴-۴ تعداد پیوند متوسط $C-C$
۱۰۲	۵-۴-۴ گونه‌های تشکیل شده
۱۰۵	۵-۴-۵ نتیجه گیری

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱۰۸	۱-۵ نتیجه گیری
۱۰۸	۲-۵ پیشنهادات
۱۰۹	مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: غشای گرافن با منافذ نانومتری. ۳
- شکل ۲-۱: دو ساختار مختلف کربنی، گرافیت (سمت راست) و الماس (سمت چپ). ۵
- شکل ۳-۱: شماتیک حکاکی همسانگرد و ناهمسانگرد. ۸
- شکل ۴-۱: مکانیسم حکاکی خشک در حکاکی یون واکنشی. ۱۰
- شکل ۵-۱: نمایی از فرآیند حکاکی پلاسمایی. ۱۲
- شکل ۱-۲: انواع آلوتروپ‌های کربن. ۱۷
- شکل ۲-۲: ساختار کربن آمورف. ۱۸
- شکل ۳-۲: ساختار گرافیت. ۱۹
- شکل ۴-۲: ساختار الماس. ۲۰
- شکل ۵-۲: ساختار فولرن. ۲۱
- شکل ۶-۲: ساختار نانولوله کربنی. ۲۲
- شکل ۷-۲: ساختارهای کربنی. ۲۴
- شکل ۸-۲: ساختار گرافن. ۲۵
- شکل ۹-۲: شکل (راست) تصویر گرافن واقعی، (چپ) تصویر گرافن ایده آل. ۲۶
- شکل ۱-۳: نمایش دوبعدی از شرایط مرزی دوره‌ای برای یک سلول اصلی مکعب (خاکستری). ۵۹
- شکل ۱-۴: ساختار اولیه گرافن قرار داده شده روی زیرلایه SiO_2 ۶۶
- شکل ۲-۴: (الف) زیرلایه، (ب) گرافن اولیه، (ج) جعبه شبیه‌سازی. ۶۶
- شکل ۳-۴: نمودار تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب زمان. ۶۸
- شکل ۴-۴: نمودار تغییرات دما بر حسب زمان. ۷۰
- شکل ۵-۴: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با

بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 3 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps ۷۲

شکل ۴-۶: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 3 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps ۷۴

شکل ۴-۷: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 6 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps ۷۶

شکل ۴-۸: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 6 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps ۷۸

شکل ۴-۹: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 9 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps ۸۰

شکل ۴-۱۰: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 9 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps ۸۲

شکل ۴-۱۱: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 12 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps ۸۴

شکل ۴-۱۲: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 12 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) 270 ps ۸۶

شکل ۴-۱۳: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ در زمان 180 ps در انرژی‌های (الف) ۳، (ب) ۶، (ج) ۹، (د) 12 eV ۸۷

شکل ۴-۱۴: منحنی تابع توزیع شعاعی اتم‌های کربن در گرافن قبل از بمباران ۹۰

شکل ۴-۱۵: تابع توزیع شعاعی گرافن قبل و بعد از بمباران بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی ۳، ۶، ۹ و 12 eV با شار f_0 . (ب) قله اول. (ج) قله دوم. (د) قله سوم. (ذ) قله چهارم و (ر) قله پنجم تابع توزیع شعاعی ۹۲

شکل ۴-۱۶: (الف) تابع توزیع شعاعی گرافن قبل و بعد از بمباران بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی ۳، ۶، ۹ و 12 eV و شار $2f_0$. (ب) قله اول. (ج) قله دوم. (د) قله سوم. (ذ) قله چهارم و (ر) قله پنجم تابع توزیع شعاعی ۹۴

شکل ۴-۱۷: تابع توزیع شعاعی اتم‌های کربن در گرافن قبل و بعد از بمباران بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی 9 eV و به ازای شار f_0 و $2f_0$ ۹۵

شکل ۴-۱۸: نمودار پارامتر آسیب بر حسب زمان برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی ۳، ۶، ۹ و 12 eV و به ازای شار f_0 ۹۷

شکل ۴-۱۹: نمودار پارامتر آسیب بر حسب زمان برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی ۳، ۶، ۹ و 12 eV و به ازای فلو f_0 ۹۸

شکل ۴-۲۰: نمودار پارامتر آسیب بر حسب زمان برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی 12 eV و به

ازای فلو f_0 و $2f_0$ ۹۹

شکل ۴-۲۱: تغییر در تعداد پیوند متوسط C-C در طول فرآیند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن

لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی‌های ۳، ۶، ۹ eV و ۱۲ eV و با

شار $2f_0$ ۱۰۱

شکل ۴-۲۲: گونه‌های تشکیل شده بعد از بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی‌های ۳، ۶، ۹ eV و

۱۲ eV و با f_0 و $2f_0$ ۱۰۳

فصل اول

مقدمه و کلیات

۱-۱ مقدمه

در بسیاری از علوم و صنایع، فرآیندهای جداسازی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در این راستا، غشاها برای جداسازی گونه‌های مختلفی از مواد در حالت جامد، مایع و گاز توسعه یافته‌اند. غشا لایه‌ای است نازک که می‌تواند برخی از اجزاء یک سیال را به طور انتخابی جدا نماید. در یک فرآیند غشایی، معمولاً دو فاز وجود دارد که بوسیله فاز سوم (غشا) به طور فیزیکی از هم جدا شده‌اند. فناوری غشایی از فناوری‌های نوین در عرصه صنایع گوناگون می‌باشد و در بخش‌های مختلف صنعتی در حال استفاده است. فرآیند غشایی برای جداسازی ترکیبات مختلف بوسیله غشاهایی که اندازه منافذ آن‌ها کنترل شده است بکار می‌رود. بخش اصلی هر فرآیند غشایی، خود غشا می‌باشد که می‌توان آن را مانند یک سد بین دو فاز در نظر گرفت. البته در این فرآیند علاوه بر اندازه، عوامل دیگری نیز دخالت دارند. به عبارت دیگر غشا وسیله‌ای است که جداسازی مواد را عموماً بر اساس اندازه‌های مولکولی آن‌ها ممکن می‌سازد. با بکارگیری فناوری‌های غشایی به سادگی می‌توان آب‌های آلوده را برای استفاده در کشاورزی و یا برای مصارف خانگی بازیافت نمود. فرآیندهای غشایی دارای مزایای زیادی به لحاظ مصرف انرژی، هزینه، سادگی فرآیند و فضای مورد نیاز نسبت به دیگر روش‌های جداسازی است.

فیلترهای غشایی بر اساس اندازه مولکول‌ها، اندازه قطر منافذ و اختلاف فشار مورد نیاز در دو سمت غشا، به چهار گروه اسمز معکوس^۱، نانو فیلتراسیون^۲، اولترا فیلتراسیون^۳ و میکرو فیلتراسیون^۴ تقسیم‌بندی می‌شوند. ماده سازنده غشا باید به گونه‌ای انتخاب شود که برای کاربرد مورد نظر بهترین گزینه باشد و از نظر راندمان جداسازی و استحکام مکانیکی، عملکرد مناسبی در شرایط جداسازی داشته باشد.

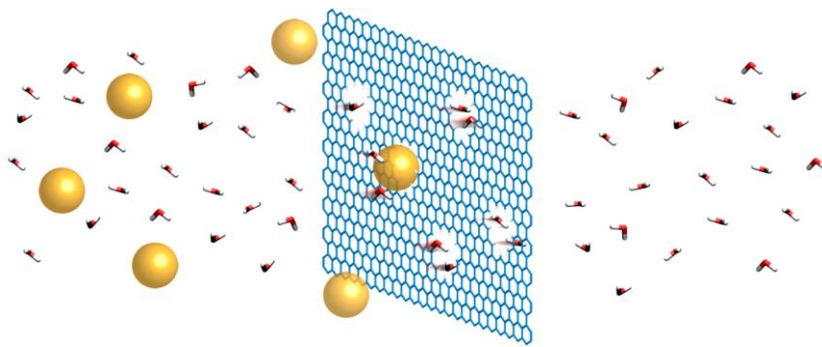
^۱ Reverse osmosis

^۲ Nanofiltration

^۳ Ultrafiltration

^۴ Microfiltration

غشاهای حاوی ساختارهای کربنی به دلیل ساختار خاصی که دارند، از پتانسیل بالایی جهت استفاده در طیف وسیعی از فرآیندهای جداسازی برخوردار هستند. تصفیه و شیرین‌سازی آب، نمک‌زدایی از آب شور، تصفیه‌ی هوا و شیرین‌سازی گاز از جمله کاربردهای فرآیندهای جداسازی غشایی است. فرآیندهای غشایی در خلال دو دهه گذشته کاربردهای متنوعی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی یافته‌اند [۱-۲]. در شکل (۱-۱) شمایاتیکی از غشای گرافن به عنوان فیلتر در نمک‌زدایی آب آورده شده است.



شکل ۱-۱: غشای گرافن با منافذ نانومتری که در آن مولکول‌های آب به رنگ سفید و قرمز و یون‌های نمک به رنگ طلایی نشان داده شده است [۲].

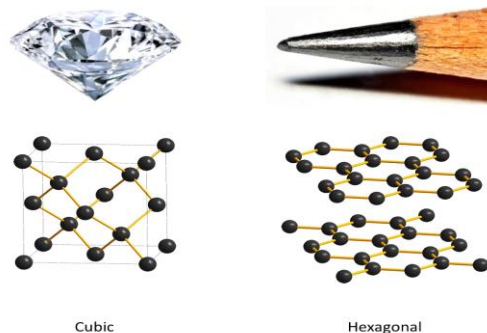
یک غشای ایده آل برای جداسازی ملکول‌ها باید تا حد امکان نازک باشد تا شار حلال عبوری از آن به حداکثر مقدار خود برسد اما از نظر مکانیکی از شکستن آن جلوگیری کند. همچنین اندازه حفره‌ها به منظور بالابردن گزینش پذیری آن در مقدار مطلوب باشد. گرافن به دلیل ضخامت اتمی آن، مقاومت مکانیکی بالا و خنثی بودن از لحاظ شیمیایی، مناسب ترین ماده برای توسعه غشاهای گزینش پذیر می‌باشد. فناوری‌های مبتنی بر غشا، فرآیندهای تصفیه‌ای کارآمد و با صرفه‌ای فراهم می‌کنند که قادرند نقشی مهم در شیرین‌سازی آب‌های شور به عنوان یک راه حل مناسب برای غلبه بر چالش کمبود آب شیرین ایفا کنند. کمبود آب هم از لحاظ کمی و هم از لحاظ کیفی به عنوان یک تهدید و چالش جدی سلامت افراد حال و آینده در سراسر جهان مخصوصا برای مردمی که در کشور های در حال توسعه زندگی می‌کنند مطرح است. براساس پیش

بینی سازمان ملل در سال ۲۰۲۵ حدود ۴۸ کشور (یعنی ۳۲ درصد جمعیت جهان) دچار کمبود آب آشامیدنی خواهند شد. از این رو استفاده از این فناوری به دلیل قابلیت بالای آن در تشخیص و کنترل محدوده‌ای از منابع آلوده کننده امری اجتناب ناپذیر است.

۲-۱ کربن و گرافن

کربن عنصری شیمیایی در جدول تناوبی با نماد C و عدد اتمی ۶ و عدد جرمی $12/011 \text{ g/mol}$ می‌باشد که یک عنصر غیر فلزی است و چهار الکترون در لایه ظرفیت خود دارد و دارای آلوتروپ^۱های مختلف می‌باشد. از نظر فراوانی سیزدهمین عنصر موجود در طبیعت است. کربن در همه‌ی جانداران و بافت‌های زنده وجود داشته و یکی از عناصر بنیادی و حیاتی شناخته شده برای بشر می‌باشد و پایه شیمی آلی را تشکیل می‌دهد. این عنصر از دیرباز برای انسان به صورت دوده و ذغال چوب شناخته شده بود. گونه‌های متفاوت دیگری از کربن نیز وجود دارند که تفاوت این گونه‌ها صرفاً به شکل‌گیری اتم‌های کربن نسبت به هم یا به ساختار شبکه‌ای آن‌ها برمی‌گردد. خواص فیزیکی این ساختارها به چگونگی برقراری پیوندهای اتم‌های کربن در آن‌ها بستگی دارد و در اصل هیبرید اتم کربن باعث تفاوت‌های ساختاری و ایجاد ترکیب‌های مختلف کربنی می‌شود. همانطور که در شکل (۲-۱) مشاهده می‌شود، الماس شفاف و یکی از سخت‌ترین مواد شناخته شده در طبیعت است در حالیکه گرافیت سیاه و به آسانی با کشیدن آن روی یک سطح از هم جدا می‌شوند و یکی از نرم‌ترین مواد می‌باشد [۳].

^۱ Allotrope



شکل ۱-۲: دو ساختار مختلف کربنی، گرافیت (سمت راست) و الماس (سمت چپ).

گرافن، عضو خانواده نانو مواد کربنی و نام یکی از آلوتروپ‌های کربن است، نخستین بار در سال ۱۹۴۷ فیلیپ والاس^۱ درباره گرافن نوشت. او در زمینه فیزیک حالت جامد گرافن را مورد بررسی قرار داد و ساختار الکترونیکی آن را پیش بینی نمود. اما قضیه‌ای به نام قضیه مرمین-واگنر^۲ در مکانیک آماری و نظریه میدان‌های کوانتومی وجود داشت که ساخت یک ماده دو بعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را ناپایدار می‌دانست. در سال ۲۰۰۴ آندره گایم^۳ و کنستانتین نووسلف^۴ در دانشگاه منچستر موفق به ساخت این ماده شدند و نشان دادند که قضیه مرمین-واگنر نمی‌تواند کاملاً درست باشد. جایزه نوبل فیزیک ۲۰۱۰ نیز به دلیل ساخت ماده‌ای دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت. اکتشاف گرافن موج گسترده‌ای از تحقیقات و فعالیت‌های علمی را به این ماده شگفت انگیز در قرن ۲۱ معطوف نمود. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چندبعدی می‌باشد که شامل فولرن^۵ به‌عنوان نانو ماده‌ی صفر بعدی (0D)، نانولوله‌های

^۱ Philip Russell Wallace

^۲ Mermin-Wagner

^۳ Andre Geim

^۴ Konstantin Novoselov

^۵ fullerene

کربنی^۱ به عنوان نانو ماده‌ی یک بعدی (1D) و گرافیت^۲ به عنوان یک ماده سه بعدی (3D) می باشند. این ماده ورقه‌ای دوبعدی (2D) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) می باشد که اتم‌ها با هبیرید SP^2 به هم متصل شده‌اند. صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می شوند. در یک صفحه گرافنی، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با ۱۲۰ درجه است. هر کدام از اتم‌های چهار ظرفیتی کربن، با سه پیوند کووالانسی به سه اتم کربن دیگر متصل شده‌اند و یک شبکه گسترده را تشکیل داده‌اند. این لایه خود بر روی لایه‌ای کاملاً مشابه قرار گرفته است و به این ترتیب، چهارمین الکترون ظرفیت نیز یک پیوند شیمیایی داده است، اما این پیوند الکترون چهارم، از نوع پیوند واندروالسی است که پیوندی ضعیف است. وجود همین الکترون چهارم در گرافیت موجب شده است که لایه‌های آن به راحتی بر روی هم سر می خورند و می توانند در نوک مداد به کار بروند. گرافن ماده‌ای است که در آن تنها یکی از این لایه‌های گرافیت وجود دارد و به عبارتی چهارمین الکترون پیوندی کربن، به عنوان الکترون آزاد باقی مانده است [۴]. گرافن دارای خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و نوری بسیاری است. به عنوان نمونه سختی آن ۳۰ برابر بیشتر از الماس و ۲۰۰ برابر بیشتر از فولاد است. غشاهای گرافنی برای تصفیه آب، جداسازی گاز، تکثیر و انتقال سریع DNA^۳ و ذخیره انرژی مورد توجه هستند. از لحاظ تئوری گرافن برای شصت سال است که مورد مطالعه قرار گرفته و به طور گسترده برای توصیف خواص مواد مختلف برپای کربن بکار رفته است. همچنین گرافن، در حکم یک ماده کربنی جدید، کاربردهای زیادی در نمایشگرهای دیجیتالی، حسگرهای فوتونی، ابر خازن‌ها، سلول‌های خورشیدی، الکترودهای شفاف، نانو کامپوزیت‌ها، ترانزیستورها و فیلتراسیون مواد دارد.

^۱ carbon nanotube

^۲ graphite

^۳ Deoxyribonucleic acid

همانگونه که بیان شد، غشاهای گرافنی کاربردهایی به عنوان فیلتر برای آب، روغن، آلاینده‌های زیست محیطی، گاز و... دارند [۵]. برای استفاده از گرافن به عنوان فیلتر لازم است که در آن حفره‌هایی ایجاد کنیم که یکی از روش‌های مورد استفاده، روش حکاکی^۱ است. با استفاده از حکاکی می‌توانیم منافذی با اندازه و تعداد دلخواه در گرافن ایجاد کنیم.

۳-۱ حکاکی

حکاکی، زدودن یک ماده از روی سطح به وسیله‌ی عملیات فیزیکی و (یا) شیمیایی می‌باشد.

۱-۳-۱ حکاکی فیزیکی

در حکاکی فیزیکی یون‌های مثبت، سطح ویفر را با سرعت زیاد بمباران می‌کنند و به دنبال آن قسمت‌هایی از سطح به وسیله بمباران یون‌ها کنده می‌شوند. در این فرآیند مولکول‌هایی که به صورت جامد به سطح چسبیده بودند با یون‌ها ترکیب می‌شوند و به صورت گاز از سطح جدا می‌شوند. یون‌های منفی به دلیل اینکه اندازه کوچکی دارند به سطح ویفر دسترسی ندارند و نقش مستقیمی را در حکاکی ایفا نمی‌کنند [۶].

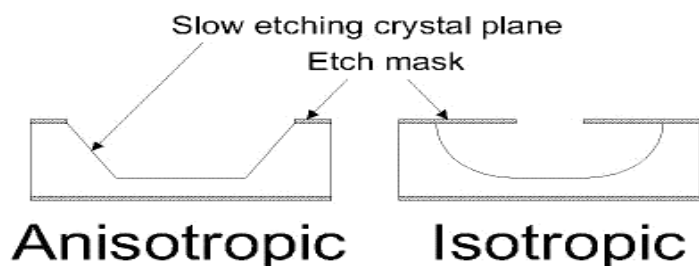
۲-۳-۱ حکاکی شیمیایی

در روش حکاکی شیمیایی از گازهای فعالی استفاده می‌شود که این گازها یونیزه می‌شوند و با لایه نشانده

^۱ Etching

شده روی سطح واکنش شیمیایی انجام می‌دهند و محصولات فراری ایجاد می‌کنند و از این طریق باعث حذف قسمت‌هایی از این لایه می‌شوند.

فرآیند حکاکی به دو دسته همسانگرد^۱ و ناهمسانگرد تقسیم می‌شود. درحالتی که نرخ حکاکی مستقل از جهت‌گیری باشد، فرآیند حکاکی همسانگرد نامیده می‌شود که سرعت حکاکی در جهت‌های متفاوت یکسان می‌باشد و جبهه باربرداری به شکل یک موج کروی در تمام نقاط در معرض حکاکی گسترش پیدا می‌کند، تقریباً خوردگی در همه جهت‌ها وجود دارد و حفره‌هایی با سطح گرد تقریباً در همه جهت‌ها به وجود می‌آید. در مقابل ناهمسانگرد به معنای سرعت حکاکی متفاوت در جهت‌های متفاوت است. نتیجه حکاکی ناهمسانگرد، حفره‌ای هرمی شکل است [۷].



شکل ۱-۳: شماتیک حکاکی همسانگرد و ناهمسانگرد.

تفاوت حکاکی فیزیکی و شیمیایی:

مکانیزم حکاکی فیزیکی و شیمیایی با یکدیگر متفاوت است. حکاکی فیزیکی همسانگرد می‌باشد و نرخ حکاکی بالایی دارد و میزان نرخ حکاکی آن کنترل پذیر می‌باشد. در این روش شدت بمباران یونی بسیار زیاد است و در نتیجه یون‌ها با سرعت بیشتری به سطح برخورد می‌کنند و قسمت‌هایی از سطح را حکاکی

^۱ Isotropic

می‌کنند. در مقابل حکاکی شیمیایی ناهمسانگرد بوده و همچنین کنترل پذیری نرخ حکاکی آن کم می‌باشد و یون‌ها با سرعت کمتری به سطح برخورد می‌کنند و در نتیجه عملکرد ضعیفی نسبت به حکاکی فیزیکی دارد [۶].

جهت انجام حکاکی شیمیایی دو روش کلی وجود دارد:

حکاکی مرطوب^۱

حکاکی خشک^۲

۳-۳-۱ حکاکی مرطوب

حکاکی مرطوب به معنی باربرداری از زیرلایه در یک محلول مایع می‌باشد. این روش ساده ترین روش حکاکی است. فرآیند حکاکی مرطوب بطور وسیع در فرآیند ساخت قطعات نیم‌رسانا استفاده می‌شود. در این روش قسمتی را که می‌خواهیم حکاکی کنیم در یک محلول مناسب قرار می‌دهیم که با انجام واکنش‌های شیمیایی، اتم‌های سطح کنده می‌شوند [۶].

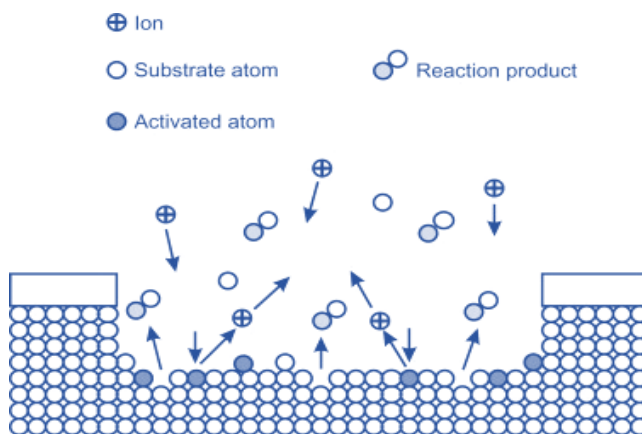
۴-۳-۱ حکاکی خشک

حکاکی خشک به نوعی از باربرداری اطلاق می‌شود که در آن از محلول شیمیایی برای باربرداری استفاده نشده و عملیات حکاکی توسط یک بخار خورنده و یا پلاسما انجام می‌شود. حکاکی پلاسمایی از نوع

^۱ Wet Etching

^۲ Dry Etching

ناهمسانگرد بوده و دیواره‌های تقریباً عمودی را نتیجه می‌دهد. این حکاکی نتیجه بمباران یونی مستقیم در راکتور پلاسما می‌باشد. با این حکاکی تولید الگوهایی با چگالی بالا و ساختارهای متراکم ممکن می‌شود [۷].



شکل ۱-۴: مکانیسم حکاکی خشک در حکاکی یون واکنشی.

حکاکی خشک شامل انواع مختلفی می‌باشد که عبارتند از:

روش حکاکی پلاسمایی

روش یون‌های واکنش دهنده^۱

روش حکاکی با باریکه یونی گاز نادر

روش حکاکی با باریکه یونی گاز فعال.

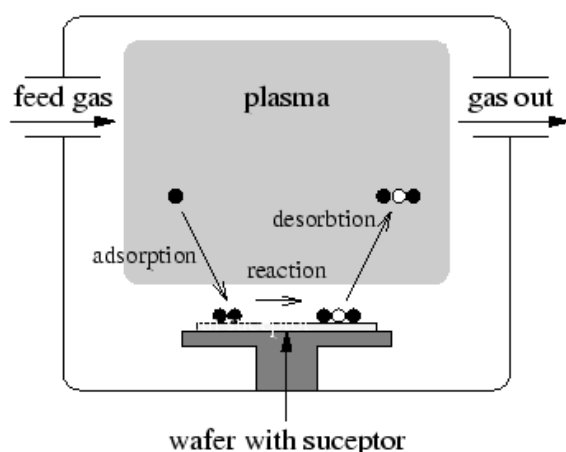
موادی وجود دارند که حکاکی آن‌ها در هیچ محلول مایعی ممکن نبوده و یا بسیار مشکل می‌باشد، مانند

^۱ Reactive-ion etching

TiC، SiC، GaN و الماس اما این مواد را می‌توان توسط تکنیک‌های حکاکی پلاسمایی باریرداری کرد [۸].

فرآیند حکاکی به وسیله پلاسما، حکاکی پلاسمایی نامیده می‌شود. واژه پلاسما به گاز شبه‌خنثایی که شامل الکترون‌ها، یون‌های مثبت و منفی، اتم‌ها، رادیکال‌های آزاد، مولکول‌های برانگیخته و غیر برانگیخته و درحالت کلی به گازهایی که یونیزه هستند و دائم درحال برهم‌کنش با یکدیگر می‌باشند گفته می‌شود، که رفتار تجمعی از خود نشان می‌دهند. شبه‌خنثی بودن پلاسما به این معنا می‌باشد که تعداد بارهای مثبت و منفی آن تقریباً برابر است. ویژگی دیگر پلاسما، حرکت تجمعی ذرات باردار است. در پلاسما، بارها با حرکت خود توده‌های متمرکزی از بارهای مثبت یا منفی را به طور موضعی به وجود آورند و سبب پیدایش میدان‌های الکتریکی شوند. با حرکت بارها، جریان و در نتیجه میدان مغناطیسی نیز تولید می‌شود. این میدان‌ها بر حرکت سایر ذرات باردار که دورتر واقع شده‌اند، اثر می‌گذارند. لذا منظور از رفتار جمعی در پلاسما حرکاتی است که نه تنها به شرایط موضعی، بلکه به حالت پلاسما در مناطق دور نیز بستگی دارد. واژه پلاسما نخستین بار در سال ۱۹۲۷ بوسیله لانگمیر^۱ ارائه شد [۹]. روش‌های مختلف تولید پلاسما شامل، ایجاد پلاسما از طریق افزایش دمای گاز و ایجاد پلاسما از طریق تخلیه الکتریکی می‌باشد. بطور کلی از نظر فشار، پلاسما را به سه دسته پلاسمای فشار پایین، پلاسمای فشار اتمسفری و پلاسمای خلا و همچنین از نظر دمایی پلاسما به دو دسته اصلی داغ و سرد تقسیم می‌شود. از گازهایی که برای تولید پلاسما استفاده می‌شود می‌توان هیدروژن، هلیوم، آرگون، CF₄، SiF₄ را نام برد [۱۰].

^۱ Langmuir



شکل ۱-۵: نمایی از فرآیند حکاکی پلاسمایی.

حکاکی پلاسمایی در محفظه خلا توسط گازهای واکنشی برانگیخته شده با میدان فرکانس رادیویی^۱ انجام می‌شود. هر دو ذرات برانگیخته شده و یونیزه شده در محفظه برای فرآیند حکاکی پلاسمایی مهم می‌باشند، از این رو حکاکی پلاسمایی ترکیبی از فرآیندهای شیمیایی (واکنشی) و فیزیکی (بمباران) می‌باشد [۸]. حکاکی پلاسمایی بر پایه تبخیر محصولات واکنشی می‌باشد. برای انجام حکاکی پلاسمایی، پیوندهای شیمیایی باید شکسته شوند. از این رو مقادیر انرژی پیوندها می‌توانند تعیین کننده امکان انجام واکنش حکاکی باشد. در فرآیند حکاکی پلاسمایی، پلاسمای از طریق چهار فرآیند تشکیل گونه‌های فعال گازی، انتقال گونه‌های فعال به سطح، واکنش با سطح و خارج کردن محصولات واکنش تاثیر می‌گذارد [۱۱-۱۲]. حکاکی پلاسمایی، یک روش پردازش پلاسمایی بسیار مهم برای صنعت میکروالکترونیک بشمار می‌رود و برای ساخت مدارهای مجتمع مورد استفاده قرار می‌گیرد و ابزاری رایج برای حکاکی نانوی ساختارهای گرافن، مانند میله‌های هال و نانوریون‌ها است [۸-۹]. بنابراین می‌توان از روش حکاکی پلاسمایی برای ایجاد حفره

^۱ Radio frequency (RF)

در ساختار گرافن استفاده نمود، لذا ما در این تحقیق به شبیه‌سازی حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با روش دینامیک مولکولی^۱ پرداخته‌ایم.

۴-۱ پیشینه تحقیق

اولین مقاله در مورد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مقاله‌ای از آلد^۲ و وین رایت^۳ در سال ۱۹۵۷ است که در آن برهم‌کنش‌های سیستمی شامل کره‌های سخت مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳]. سه سال پس از آن اولین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، برای بررسی فرآیند کندوپاش پلاسمایی مس به وسیله‌ی یون آرگون و زنون، توسط هریسون^۴ و همکارانش انجام شد. در سال ۱۹۶۰ برای اولین بار در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی فرآیند آسیب هدف مس در اثر تابش در آزمایشگاه ملی بروک هاو^۵ انجام شد. یک نیروی درونی ثابت برای هر اتم در مرز دانه اعمال شد تا برای برهمکنش بین اتمی مورد استفاده قرار گیرد. این احتمالاً اولین کاربرد روش دینامیک مولکولی در علم مواد بوده است [۱۴]. در سال ۱۹۶۴ آنیشر رحمان^۶ مدل کره‌ی نرم را در شبیه‌سازی خود به کار برد. وی از پتانسیل لنارد جونز برای توصیف برهمکنش‌های از هر دو نوع جاذبه و دافعه در سیستمی متشکل از ۸۶۴ اتم آرگون استفاده کرد که از وی به عنوان پدر دینامیک مولکولی یاد می‌شود [۱۵]. در اوایل دهه ۱۹۹۰، پس از توسعه پتانسیل‌های چند جسمی از جمله پتانسیل سه جسمی استیلینگر-ویر^۷ برای سیلیکون، اولین شبیه‌سازی فرآیند حکاکی پلاسمایی

^۱ Molecular dynamics (MD)

^۲ Alder

^۳ Wainwright

^۴ Harrison

^۵ Brookhaven

^۶ Aneesur Rahman

^۷ Stillinger-Weber

صورت پذیرفت [۱۲]. بعد از آن شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی حکاکی یونی واکنشی یک سطح سیلیکونی در سال ۱۹۹۹ انجام شد [۱۶]. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی حکاکی برای سطح سیلیکون با یون Cl و Br در سال ۲۰۱۵ به انجام رسید. شبیه‌سازی‌های حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن، به ندرت صورت گرفته است. تنها شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن در سال ۲۰۱۶ توسط پلاسمای هیدروژن انجام شده است [۱۷]. کارهای تجربی برای حکاکی پلاسمایی سطح گرافن انجام شده است از جمله حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با پلاسمای اکسیژن و آرگون در سال ۲۰۱۳ [۱۸] و همچنین حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با پلاسمای تجربی در سال ۲۰۱۴ می‌باشد [۱۹].

از آنجایی که اکسیژن واکنش‌پذیری بیشتری دارد و در کارهای تجربی از پلاسمای اکسیژن برای حکاکی صفحه گرافن استفاده می‌شود، از این رو ما در این تحقیق به بررسی و شبیه‌سازی حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن توسط اتم‌های اکسیژن با روش دینامیک مولکولی پرداخته‌ایم. روند تحقیق پیش رو به شرح زیر است: در فصل دوم به بررسی ساختار، روش ساخت، ویژگی‌ها و کاربردهای گرافن پرداخته شده است و پس از آن در فصل سوم مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و نرم‌افزارهای استفاده شده در شبیه‌سازی توضیح داده شده است. فصل چهارم نیز به تجزیه و تحلیل و ارائه نتایج اختصاص دارد.

فصل دوم

گرافن

۱-۲ مقدمه

در این فصل به بررسی ساختارهای کربنی و دیگر شکل‌های آن، ویژگی‌های گرافن، روش‌های ساخت و همچنین کاربردهای متنوع آن پرداخته می‌شود.

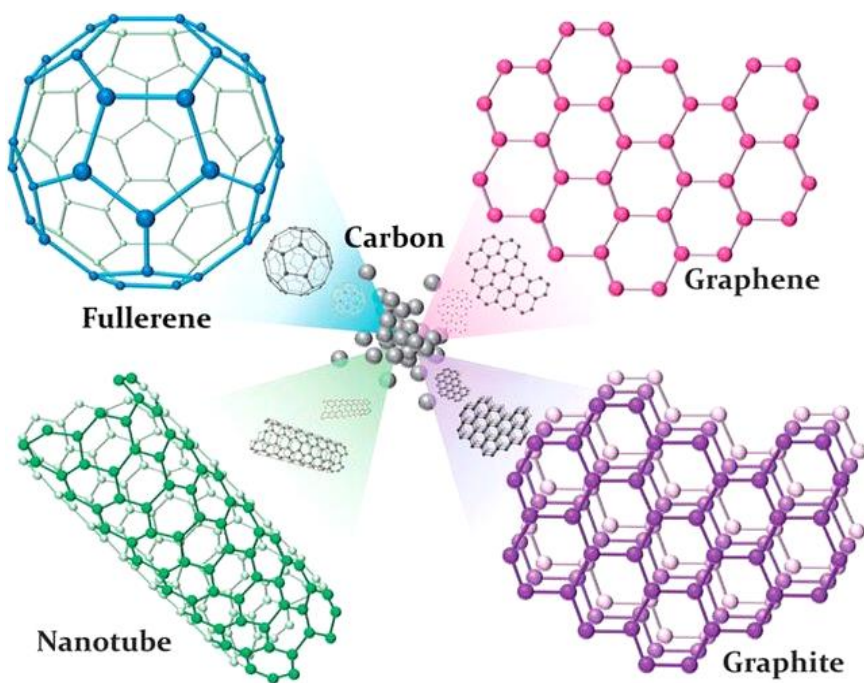
۲-۲ کربن

کربن عنصری شیمیایی در جدول تناوبی با نماد C و عدد اتمی ۶ و عدد جرمی g/mol ۱۲/۰۱۱ می‌باشد که یک عنصر غیرفلزی می‌باشد و چهار الکترون در لایه ظرفیت خود دارد و دارای آلوتروپ‌های مختلف می‌باشد. از نظر فراوانی سیزدهمین عنصر موجود در طبیعت است. کربن در همه‌ی جانداران و بافت‌های زنده وجود داشته و یکی از عناصر بنیادی و حیاتی شناخته شده برای بشر می‌باشد و پایه شیمی آلی را تشکیل می‌دهد. این عنصر دارای ویژگی جالبی است که می‌تواند با خودش و تعداد زیادی از عناصر مختلف دیگر پیوند برقرار کند. شیمی خاص این عنصر، آن را به یک عنصر استثنایی در جدول تناوبی تبدیل کرده است و یکی از عناصر شگفت‌انگیز طبیعت است. ساختارهای کربنی گستره وسیعی از تنوع و کاربرد را در شیمی به خود اختصاص داده‌اند که این گستردگی به دلیل شیمی خاص این اتم‌ها می‌باشد [۲۰]. ترکیب-های کربن در طبیعت بسیار است، مانند: دی اکسید کربن، نفت، مواد آلی موجود در گیاهان و ... ، اما کربن خالص در طبیعت بسیار کم و به صورت دو نوع آلوتروپ بلوری الماس و گرافیت وجود دارد. کربن توانایی تشکیل ۴ پیوند کوالانسی را دارد و می‌تواند با طول دلخواه به اتم‌های کربن دیگر متصل شوند. خواص فیزیکی ساختارهای کربنی به چگونگی برقرای پیوندهای اتم‌های کربن در آن‌ها بستگی دارد به طور کلی هیبرید اتم کربن باعث تفاوت‌های ساختاری و ایجاد ترکیبات کربنی با خصوصیات مختلف می‌شود. برای مثال الماس شفاف و یکی از سخت‌ترین مواد شناخته شده در طبیعت است در حالیکه گرافیت سیاه و به

آسانی با کشیدن آن روی یک سطح از هم جدا می‌شوند و یکی از نرم‌ترین مواد می‌باشد [۲۰].

۳-۲ آلوتروپ‌های کربن

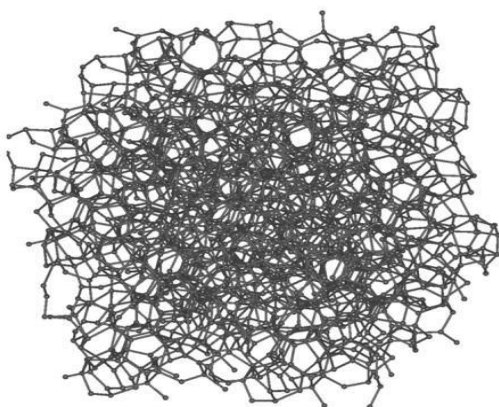
کربن، به صورت چندین آلوتروپ مختلف در طبیعت یافت می‌شود که همه این فرم‌ها جامد می‌باشند. آلوتروپ‌های کربن ساختارهای تعریف شده‌ای شامل اتم‌های کربن هستند. کربن با توجه به آلوتروپ‌های مختلف، انواع متفاوتی از ساختارها از صفر تا سه بعدی را دارا می‌باشد. الماس و گرافیت را می‌توان شناخته‌شده‌ترین اعضای این خانواده دانست.



شکل ۱-۲: انواع ۳-۲ آلوتروپ‌های کربن [۲۱].

۱-۳-۲ کربن آمورف

با توجه به نظم در ترتیب اتمی، مواد جامد به سه دسته تقسیم می‌شوند: کریستال، شبه کریستال و آمورف. کربن آمورف به شبکه بسیار نامنظم از اتم‌های کربن اشاره دارد که هیچ ساختار کریستالی ندارد، که عمدتاً دارای ۹۰ درصد پیوندهای sp^2 و حدود ۱۰ درصد پیوند sp^3 می‌باشد و تقریباً هیچ پیوند sp در این ساختار وجود ندارد. اگرچه کربن آمورف در محدوده‌ی وسیع نظم‌ی ندارد ولی برخی نظم‌ها در محدوده‌ی کوچک دیده می‌شود [۲۲].

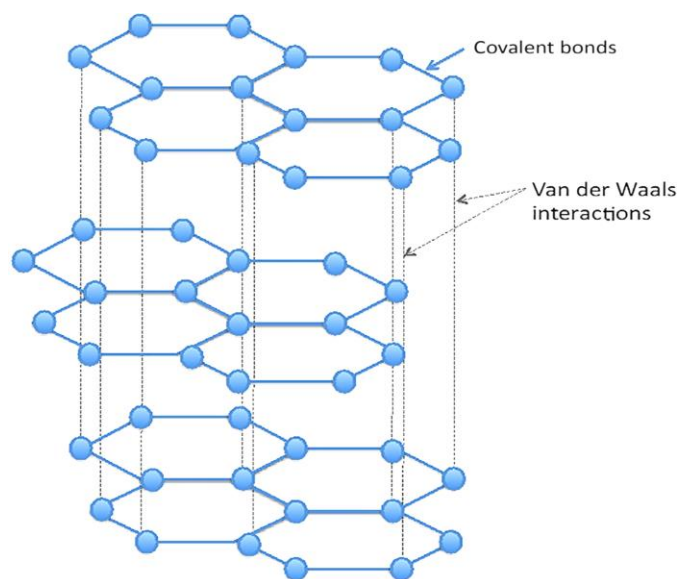


شکل ۲-۲: ساختار کربن آمورف [۲۳].

۲-۳-۲ گرافیت

گرافیت یکی از مهم‌ترین ساختارهای کربن در طبیعت است. گرافیت کریستال سه بعدی از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 می‌باشد. در ساختار آن تمام اتم‌ها در یک صفحه قرار دارند و هر کدام از اتم‌های کربن با سه اتم دیگر با زاویه ۱۲۰ درجه و طول پیوند $1/4$ آنگستروم مرتبط‌اند. گرافیت طبیعی بیش از چهار صد سال پیش کشف شد و از آن برای نوشتن استفاده می‌کردند با این وجود این ماده از قرن بیستم به علت دارا

بودن رسانایی بالا، تولید ارزان و وزن کم به صنعت راه یافت. ساختار گرافیت به صورت چند لایه است که فاصله این لایه‌ها 0.34 nm می‌باشد. در گرافیت پیوندهای موجود در صفحات دو بعدی کووالانسی و قوی می‌باشند ولی در جهت عمود بر صفحات شاهد پیوندهای ضعیف و اندروالسی هستیم. به همین علت گرافیت رسانای خوبی به شمار می‌رود [۲۰].

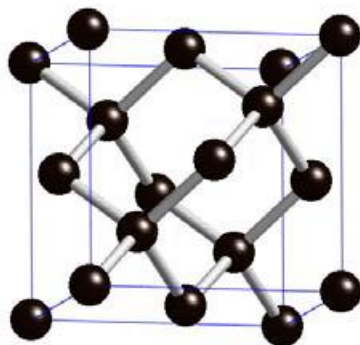


شکل ۲-۳: ساختار گرافیت [۲۴].

۲-۳-۳ الماس

در الماس، پیوندهای موجود کووالانسی است و بنابراین هیچ الکترون آزادی وجود ندارد و این ماده دارای رسانایی ضعیف می‌باشد. همین پیوندهای قوی کووالانسی هستند که الماس را به یکی از سخت‌ترین مواد موجود در طبیعت تبدیل می‌کنند. به همین دلیل از الماس می‌توان به عنوان سنباده برای سایش و پرداخت فلزات و به عنوان یک پوشش برای ابزارهای برش استفاده کرد. بلور الماس مکعبی است و اتم‌های کربن در یک پیکربندی چهار وجهی با ثابت شبکه 0.357 nm تشکیل شده‌است که در آن اتم‌های کربن با

هیبریداسیون sp^3 به هم متصل شده اند [۲۵].

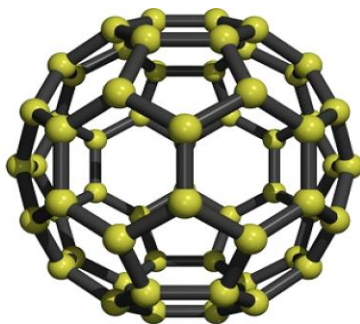


شکل ۲-۴: ساختار الماس [۲۵].

۲-۳-۴ فولرن

فولرن یکی از دگر شکل‌های اتم کربن به شکل کروی توخالی، بیضوی وار، لوله‌ای می‌باشد و اولین آلوتروپ کربن است که در سال ۱۹۸۵ کشف شده‌است. در آن اتم‌های کربن یک ساختار بسته را تشکیل می‌دهند و به صورت یک سیستم صفر بعدی رفتار می‌کند و خواص الکتریکی جالبی دارند. هر کربن در ساختار فولرن، دارای هیبرید sp^2 می‌باشد و با سه اتم کربن دیگر پیوندهای سیگما^۱ تشکیل می‌دهد. مولکول‌های فولرن می‌توانند با نیروی واندروالسی کنار هم قرارگیرند و شبکه‌ی بلوری را ایجاد کنند. فولرن‌ها ساختمان‌شان شبیه گرافیت است با این تفاوت که در ساختار گرافیتی حلقه‌های شش ضلعی وجود دارد، اما در ساختار فولرن‌ها حلقه‌های پنج ضلعی نیز دیده شده‌است. روش‌های متنوعی برای ساخت فولرن در آزمایشگاه وجود دارد که همگی شامل تولید یک بخار یا پلاسمای غنی شده از کربن می‌باشند [۲۶].

^۱ Sigma bond

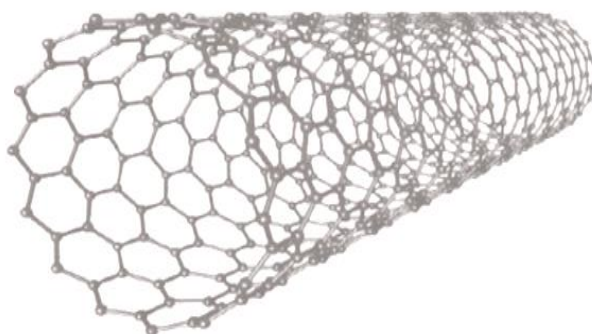


شکل ۲-۵: ساختار فولرن.

۲-۳-۵ نانولوله های کربنی (CNT)

نانو لوله های کربنی اولین بار در سال ۱۹۹۱ میلادی توسط دانشمندی به نام سومیو ایجیما^۱ و بطور کاملاً اتفاقی کشف شدند. وی ساختاری جدید از کربن را کشف و تولید کرد که خواص منحصر به فرد فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی داشت. در یک نانو لوله کربنی، اتم های کربن در ساختاری استوانه ای که از پیچ خوردن صفحات گرافیتی ایجاد می شود آرایش یافته اند، این صفحات کربنی بر روی یکدیگر انباشته می شوند و هر لایه از طریق پیوندهای ضعیف واندروالسی به لایه زیرین متصل می شوند. در واقع نانولوله های کربنی، گرافیتی است که به شکل لوله درآمده است. نانولوله ها به صورت چند دیواره و تک دیواره موجود هستند. طول بلند (بیش از چند میکرون) و قطر کوچک آن ها (چندین نانومتر) یکی از ویژگی های منحصر به فرد برای آن ها می شود. خواص مکانیکی نانولوله های کربن در حد زیادی به طبیعت پیوندهای تشکیل شده بین اتم های کربن وابسته است [۲۷].

^۱ Sumio Iijima



شکل ۲-۶: ساختار نانولوله کربنی [۲۷].

۲-۳-۶ گرافن

۲-۳-۶-۱ تاریخچه گرافن

برای اولین بار در سال ۱۹۴۷ آقای والاس مطالبی را درباره‌ی گرافن بیان کرد و پیش‌بینی کرد که اگر بتوانیم گرافن را جدا کنیم دارای خصوصیات الکترونیکی قابل توجهی خواهد بود و تلاش‌های زیادی را برای ساخت این ماده انجام داد. گرافن برای سال‌ها به عنوان یک ماده آموزشی در نظر گرفته شد که فقط در تئوری‌ها وجود داشت و تصور می‌شد که به عنوان ماده پایدار وجود ندارد. در واقع گرافن از مدت‌ها قبل ساخته شده بود ولی چند دلیل سبب شدند که این ماده کشف نشود: اول اینکه مشاهده این ماده خیلی نازک خیلی سخت بود، دوم اینکه قضیه‌ای به نام قضیه مرمین-وینگر در مکانیک آماری و نظریه میدان‌های کوانتومی وجود داشت که ساخت یک ماده دو بعدی را غیر ممکن و چنین ماده‌ای را ناپایدار می‌دانست و اثبات کرده بودند که ماده دو بعدی نمی‌تواند نظم بلند برد داشته باشد. پس گرافن نمی‌تواند در حالت دو بعد وجود

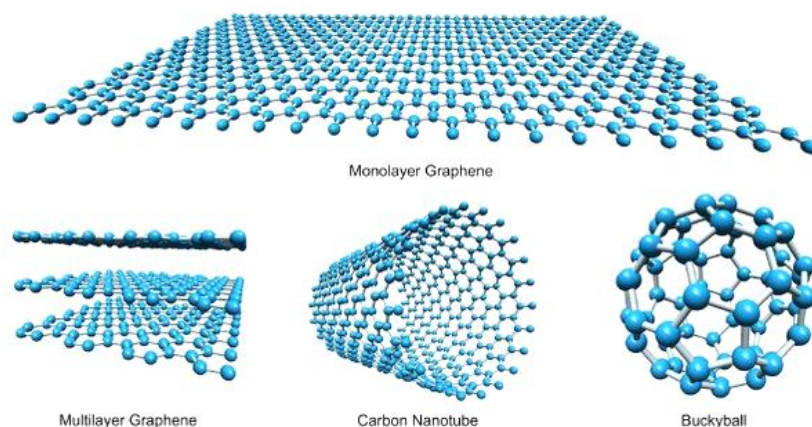
داشته‌باشد [۳]. هانز پیتر بهوم^۱ در سال ۱۹۶۲ اولین کسی بود که از اصطلاح گرافن استفاده کرد. او می‌خواست از این اصطلاح برای بیان فویل کربن تک لایه استفاده کند. ساخت گرافیت تک لایه و چند لایه در سال ۱۹۷۵ توسط آقای لانگ^۲ و همکارانش بوسیله تجزیه گرمایی کربن، بر روی زیرلایه پلاتین تک کریستال شروع شد. اما به علت فقدان انسجام بین خصوصیات این چنین لایه‌های شکل گرفته بر روی صفحه کریستالی مختلف از پلاتین و همچنین ناکامی در تعیین کاربرد سودمندی از محصول، فرآیند در یک دوره از زمان به طور وسیع مطالعه نشد [۳]. بعد از مدت طولانی، تلاش‌ها برای تولید گرافن دوباره از ۱۹۹۹ آغاز شد. تا اینکه در سال ۲۰۰۴ یک گروه فیزیکدان از دانشگاه منچستر انگلستان، که توسط آقایان جیم^۳ و نووسلو^۴ سرپرستی می‌شدند با استفاده از شیوه‌های متفاوت و طبیعی لایه پایداری از گرافن را ساختند که دستاورد قابل توجهی بود و تحولی در بررسی‌های مربوط به کربن به وجود آورد و جایزه نوبل فیزیک ۲۰۱۰ به آن‌ها اهدا شد. این رهیافت، گرافنی با کیفیت بالای کریستالی شده را به آسانی تولید کرد و به فعالیت‌های آزمایشگاهی بیشتر منجر شد. آن‌ها از گرافیت سه بعدی شروع کردند و ورقه‌ای تک لایه را با روشی که شکاف میکرومکانیکی نامیده می‌شود، استخراج کردند. همان‌طور که ذکر شد گرافیت ماده لایه لایه از تک لایه‌های گرافن است که روی هم با نیروی ضعیفی قرار گرفته اند، همین اتصال ضعیف را گروه منچستر دست مایه کار خود قرار دادند. با استفاده از روش بالا به پایین، و شروع از بلورهای سه بعدی بزرگ اولین ماده دو بعدی دنیا را تولید کردند [۲۸].

^۱ Hanns-Peter Boehm

^۲ Mineralogy

^۳ Andre Geim

^۴ Konstantin Novoselov

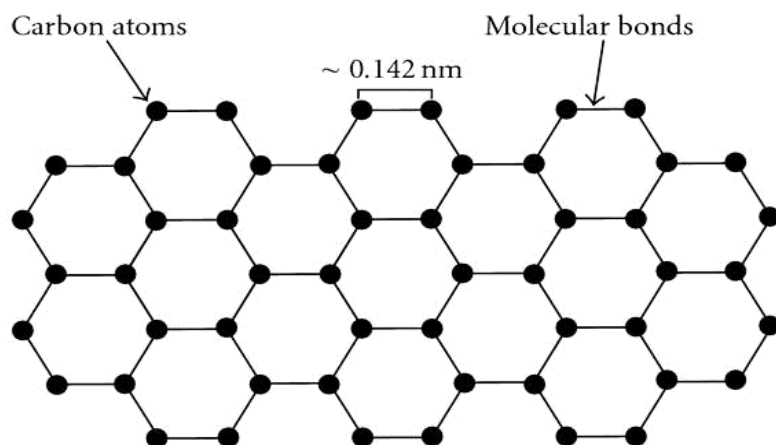


شکل ۷-۲: ساختارهای کربنی [۲۹].

۲-۳-۶-۲ ساختار گرافن

گرافن، این ماده‌ی دو بعدی به عنوان اصلی‌ترین شکل‌های کربن معرفی شده است و پایه بسیاری از ترکیبات نظیر گرافیت به عنوان یک ماده‌ی سه بعدی، نانولوله‌های کربنی به عنوان نانو ماده‌ی یک بعدی و فولرن به عنوان نانو ماده‌ی صفر بعدی می‌باشد. گرافن نامی است که به یک ورقه‌ی دو بعدی از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 داده می‌شود که در یک ساختار لانه زنبوری به یکدیگر متصل شده‌اند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر با پیوند کوالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند و یک الکترون از هر اتم کربن باقی می‌ماند که پیوند برقرار نمی‌کند. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° درجه می‌باشد. طول پیوندهای C-C در گرافن $1/42$ آنگستروم است. صفحات گرافنی با فاصله‌ی بین لایه‌ای $3/35$ آنگستروم بر روی یکدیگر انباشته می‌شوند تا توده‌های گرافیت را بوجود آورند. پیوندهای کوالانسی C-C در گرافن شبیه پیوندهایی است که الماس را شکل می‌دهند، لذا ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی گرافن مشابه الماس می‌باشد. طبیعت دو بعدی گرافن منجر به بسیاری از ویژگی‌های جالبی از جمله: رسانندگی الکتریکی بالا، رسانندگی گرمایی بالا، چگالی بالا، تحرک‌پذیری حامل‌های بار بسیار بالا،

رسانندگی اپتیکی و خواص مکانیکی فوق العاده منجر می‌شود و به عنوان یکی از منحصر به فردترین مواد حال حاضر شناخته شده‌است. گرافن سخت‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ای است که بشر تا کنون به آن دست-یافته‌است [۲۸].



شکل ۲-۸: ساختار گرافن [۳۰].

۳-۶-۳-۲ روش‌های ساخت گرافن

در سال ۱۹۷۵ گروه لانگ برای اولین بار گرافیت کم لایه بر روی سطح بلور پلاتین را با استفاده از روش CVD^۱ تولید کردند [۳۱]. در سال ۱۹۹۹ گروه لو^۲ با استفاده از AFM^۳، لایه‌برداری مکانیکی را بر روی یک گرافیت پیرولیتی^۴ به منظور تهیه گرافن تک لایه انجام دادند [۳۲]. با این وجود، گرافن تک لایه برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط گروه نووسلف تولید و گزارش شد. بخش زیادی از مطالعات بر روی گرافن

^۱ chemical vapor deposition

^۲ Lu

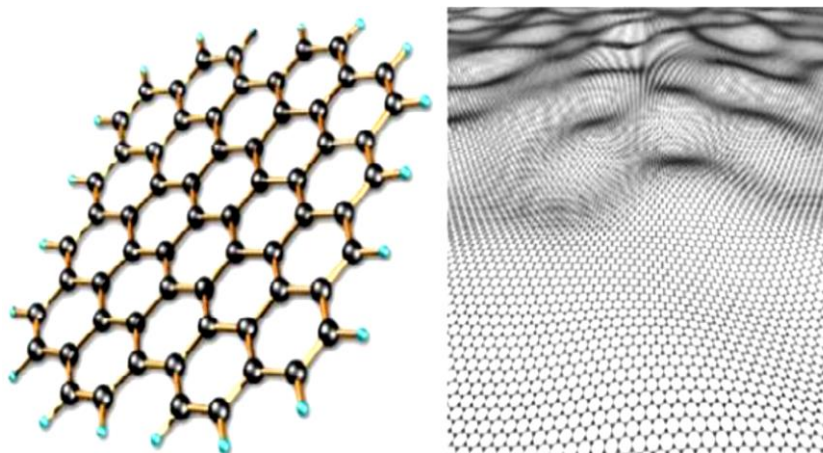
^۳ Atomic force microscopy

^۴ Pyrolytic Graphite

مستقیماً مربوط به ساخت آن است. برای ساخت گرافن، روش‌های متعدد شیمیایی و فیزیکی وجود دارد که فصل مشترک تعدادی از آن‌ها، از بین بردن نیروی بین صفحات گرافن در گرافیت و جدا کردن آن‌ها از هم برای رسیدن به تک لایه‌ها می‌باشد که این دسته از روش‌ها را روش‌های بالا به پایین می‌نامند. تعدادی دیگر از روش‌ها هم مبتنی بر چیدن تک به تک اتم‌های کربن کنار هم می‌باشد که این روش‌ها را نیز روش‌های پایین به بالا می‌خوانند. در عمل رسیدن به ساختار گرافن به دو دلیل پیچیده است:

۱ - کنترل شرایط برای جدا کردن یک تک لایه گرافنی بسیار دشوار است، معمولاً ماده تهیه شده‌ای که گرافن نامیده می‌شود، شامل مجموعه‌هایی از چند لایه گرافنی است که هر کدام حاوی تعداد صفحات متفاوتی هستند.

۲- گرافن با ساختار اتمی کاملاً مسطح وجود ندارد، صفحه‌های گرافن انعطاف پذیرند یعنی خم می‌شوند، تا می‌شوند و یا سطح‌شان موج‌دار می‌شود. خمیدگی‌های بزرگ مربوط به روش تهیه گرافن است و موج‌های کوچک خاصیت ذاتی لایه‌های جدا شده است [۳۳].



شکل ۹-۲ شکل (راست) تصویر گرافن واقعی، (چپ) تصویر گرافن ایده آل.

امروزه روش‌های بسیار متنوعی برای ساخت گرافن بکار برده می‌شود که متداول‌ترین آن‌ها در ادامه توضیح داده شده‌است.

۲-۳-۶-۴ جدا کردن مکانیکی

در این روش، برای غلبه بر نیروهای واندروالسی بین ورقه‌های گرافیت از انرژی مکانیکی استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها، استفاده از نوار چسب برای غلبه کردن بر نیروهای واندروالسی می‌باشد. در روش دیگر، یک نمونه گرافیت روی یک زیر لایه که معمولاً از جنس اکسید سیلیکون است، کشیده می‌شود. این کار سبب می‌گردد که یک لایه از گرافن از گرافیت جدا شده و به زیر لایه بچسبد [۳۴].

۲-۳-۶-۵ رسوب‌گذاری شیمیایی فاز بخار (CVD)

روش دیگر برای ساخت گرافن، لایه‌نشانی بخار شیمیایی است. رسوب‌گذاری شیمیایی بخار، فرآیندی است شامل تجزیه و یا واکنش‌های شیمیایی از واکنش‌گرهای گازی در یک محیط فعال‌شده که برای تولید و تشکیل یک محصول جامد پایدار استفاده می‌شود. چند لایه از گرافن را می‌توان با استفاده از این روش سنتز کرد. در این روش، واکنش‌های بین گازها و ترکیبات گازی، ناشی از تجزیه حرارتی می‌باشد. مواد مورد نظر، مستقیماً از فاز گازی وارد سیستم می‌شود و بر سطح زیر لایه در دمای معین و فشار کم (در حد میلی تور) و یا در فشار اتمسفر نشانده می‌شود. در این روش بخار ماده اولیه که یک ماده حاوی کربن است وارد محفظه عملگر که معمولاً دمای بالا و فشار پائینی دارد، می‌شود و روی سطح زیرلایه می‌نشیند و یک لایه همگن از محصول مورد نظر بر سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. گرافن در این روش اغلب از تجزیه

اتیلن و رسوب‌گذاری آن بر سطح نیکل تولید می‌شود. کیفیت و ضخامت رشد گرافن به آهنگ گرم و سرد شدن زیرلایه بستگی خواهد داشت. اگر روش CVD در یک کوره گرمایی انجام شود آن را روش CVD گرمایی می‌نامند و هنگامیکه در این روش رشد به کمک پلاسما انجام شود، روش CVD پلاسمای غنی شده نامیده می‌شود [۳۵].

۲-۳-۶- لایه‌برداری شیمیایی

یکی از پرکاربردترین روش‌های سنتز گرافن، روش سنتز شیمیایی از گرافیت می‌باشد. این روش هزینه‌ی کم و امکان تولید محصول در مقیاس بالا را دارد. در این روش گرافیت را درون محلولی می‌ریزند و توسط سانتریفیوژ^۱ که با سرعت چند هزار دور در دقیقه می‌چرخد، چرخانده می‌شود؛ طی این چرخش صفحات گرافن از هم جدا شده و رسوب می‌کنند [۳۵].

۲-۳-۷- استفاده از پرتوهای لیزری

در این روش پرتوی لیزر به یک صفحه هدف از ماده اولیه کربنی برخورد می‌کند و لایه‌های گرافن ایجاد می‌کند. دمای انجام این روش باید خیلی پایین باشد تا در اثر دمای بالای پرتو لیزر، ماده هدف از بین نرود. به این روش، سایش لیزری نیز گفته می‌شود که در آن لایه‌های گرافن یکی پس از دیگری از سطح گرافیت ساییده و جدا می‌شوند [۳۵].

^۱ centrifuge

۲-۳-۸ تخلیه قوس الکتریکی

یک روش برای تولید گرافن ۱ تا ۲ لایه‌ای در مقیاس تقریباً زیاد، تبخیر الکترودهای گرافیت با استفاده از تخلیه قوس الکتریکی در اتمسفر هیدروژن می‌باشد. شرایط مطلوب جهت تهیه گرافن شامل جریان بالا (بیشتر از ۱۰۰ A)، ولتاژ بالا (بیشتر از ۵۰ V) و فشار زیاد هیدروژن (بیشتر از ۲۰۰ torr) است [۳۶].

پس از توضیح روش‌های ساخت گرافن، حال به بررسی خواص منحصر به فرد آن می‌پردازیم.

۲-۳-۷ خواص گرافن

گرافن به دلیل ساختار ویژه‌ای که دارد، در زمینه‌های زیادی ویژگی‌های بسیار منحصر به فردی را نشان می‌دهد که در زیر بیان می‌گردد.

۲-۳-۷-۱ خواص نوری گرافن

خواص نوری ویژه گرافن، موجب به وجود آمدن شفافیت بالا برای گرافن تک لایه‌ای شده است. به علت اینکه گرافن نازک است، فوتون‌ها به آسانی از میان آن گذر می‌کنند. در واقع، گرافن که دارای ضخامت یک لایه اتم است، ۲/۳٪ از نور سفید ورودی بر روی شبکه خود را مستقل از طول موج در دامنه اپتیکی جذب می‌کند و این عدد بیانگر آن است که گرافن معلق هیچ رنگی ندارد [۳۷].

۲-۷-۳-۲ چگالی

هر سلول واحد شش وجهی گرافن، شش اتم کربن را در خود جای داده است. سطح مقطع در بر گرفته شده توسط شش وجه برابر 0.052 nm^2 است. بر اساس محاسبات می توان چگالی سطحی گرافن را mg/m^2 0.77 بدست آورد [۳۸].

۳-۷-۳-۲ مقاومت مکانیکی

مقاومت شکست گرافن 42 N/m^2 می باشد. برای یک فیلم نازک فرضی از فولاد با ضخامت مشابه گرافن، مقاومت شکست در حدود $0.42 - 0.84 \text{ N/m}^2$ محاسبه شده است و بیان کننده آن است که استحکام گرافن تقریباً ۱۰۰ برابر فولاد می باشد. این ویژگی به دلیل ساختار الکترونیکی کم انرژی و غیر معمول گرافن تک لایه ای می باشد [۳۹].

۴-۷-۳-۲ رسانایی الکتریکی گرافن

مقاومت صفحه دو بعدی گرافن برابر 31Ω می باشد. رسانایی الکتریکی این ماده در مقایسه با مس بیشتر می باشد و در نتیجه هادی بهتری است [۳۴].

۵-۷-۳-۲ خواص مغناطیسی

جای خالی اتم ها در ساختار گرافن که فضاهای خالی نامیده می شوند، دارای ممان مغناطیسی بوده و می توانند به صورت آهن رباهای کوچکی عمل کنند. این ممان های مغناطیسی به شدت با الکترون های

گرافن که جریان الکتریکی را حمل می‌کنند، برهم‌کنش داشته و منجر به مقاومت الکتریکی اضافی در دماهای پائین [۴۰].

۶-۷-۳-۲ خواص گرمایی

گرافن دارای هدایت گرمایی بالایی شبیه الماس و نانو لوله کربنی می‌باشد. رسانایی گرمایی گرافن تقریباً $5000 \frac{W}{mK}$ اندازه گرفته شده است. این امر به دلیل ساختار یکپارچه آن است که یک صفحه گرافن به صورت یک مولکول در نظر گرفته می‌شود. همین یکپارچگی موجب می‌شود و در نتیجه گرما سریع‌تر و بیشتر انتقال پیدا کند [۳۹].

۷-۷-۳-۲ خواص الکتریکی گرافن

گرافن به دلیل ویژگی‌های الکتریکی منحصر به فرد خود به عنوان یکی از کاندیدهای مواد در ساخت قطعات الکترونیک در آینده نزدیک بشمار می‌رود. در نیمه رساناهای عادی الکترون‌ها فقط می‌توانند ترازهای انرژی مشخصی را داشته باشند، ولی رفتار گرافن با سایر نیمه رساناها متفاوت است و باندهای انرژی بدون ظهور هیچ گاف انرژی با هم‌دیگر تماس پیدا می‌کنند [۳۸].

۸-۳-۲ کاربردهای گرافن

پتانسیل بالای گرافن برای این ماده کاربردهای مختلفی را ایجاد می‌کند که از جمله می‌توان به موارد زیر نام برد:

افزایش کارایی باتری‌های الکتریکی با استفاده از پودر گرافن

تهیه ظروف پلاستیکی جهت نگهداری غذا برای مدت زمان طولانی

ساخت توربین‌های بادی قوی‌تر

استفاده به‌جای فیبرهای کربن در کامپوزیت‌ها جهت ایجاد هواپیماها و ماهواره‌های سبک‌تر

استفاده به‌جای سیلیکون‌های نیمه‌رسانا در ترانزیستورها

پوشش شفاف رسانا برای سلول‌های خورشیدی و نمایشگرها

ایجاد ابرخازن‌ها

پیشرفت صفحات لمسی در LCD^۱ ها و OLED^۲

کاربردهای پزشکی

شناساگرهای بسیار حساس جرم

خواص آب دوستی و آب‌گریزی

ساخت ترانزیستورهای بسیار کوچک و بسیار سریع

ذخیره انرژی [۴۰].

^۱ Liquid Crystal Display

^۲ organic light-emitting diode

فصل سوم

مبانی تهیه سازی دینامیک مولکولی

مقدمه

برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سیستم مورد نظر، نیاز به دانستن اصول و مفاهیم شبیه‌سازی و همچنین نرم افزارهای لازم برای اجرای کدهای شبیه‌سازی و تجزیه و تحلیل داده‌ها داشته‌ایم. در این فصل به توضیح و تفسیر مبانی روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، پتانسیل واکنشی استفاده شده و نرم افزارهای LAMMPS^۱، VMD^۲، OVITO^۳ و PACKMOL^۴ پرداخته شد.

۳-۱ شبیه‌سازی مولکولی

امروزه فیزیک محاسباتی به عنوان شاخه‌ی سوم علم شناخته شده‌است و در کنار روش‌های تجربی و نظری می‌توان با استفاده از آن، سیستم‌های مختلفی را مورد بررسی و مطالعه قرار داد. عددی کردن مدل‌های تئوریک یا نظری به کمک رایانه را شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای می‌نامند. روش‌های محاسباتی و شبیه‌سازی رایانه‌ای، از بهترین روش‌های موجود برای بررسی و محاسبه‌ی ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی مواد می‌باشند. دو خانواده اصلی شبیه‌سازی مولکولی، دینامیک مولکولی (MD) و مونت کارلو (MC) می‌باشند. ویژگی که شبیه‌سازی مولکولی را از دیگر روش‌های محاسباتی و تقریبی مجزا کرده این است که در این روش مختصات مولکولی سیستم مطابق با محاسباتی از نیروها و انرژی‌های بین مولکولی به دست می‌آید [۴۱].

به‌طور کلی برای شبیه‌سازی یک دستگاه در مقیاس اتمی-مولکولی باید مراحل زیر را طی کرد:

^۱ Large Scale Atomic/ MoLecular Massively Parallel Simulator

^۲ Visual Molecular Dynamics

^۳ Open Visualization Tool

^۴ A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations

الف) ساختن مدلی برای برهم کنش ذره‌های دستگاه با یکدیگر و با محیط اطراف

ب) انتخاب روش شبیه‌سازی و محاسبه‌ی مسیرهای مولکولی

ج) تجزیه و تحلیل مسیرها و محاسبه خواص ترمودینامیکی.

۲-۳ شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در دینامیک مولکولی اتم‌ها و مولکول‌ها اجازه دارند برای یک دوره از زمان تحت قوانین شناخته شده فیزیک کلاسیک باهم برهم کنش کنند و بدین ترتیب چشم اندازی از حرکت اتم‌ها حاصل می‌شود. یکی از ویژگی‌های دینامیک مولکولی این است که موقعیت‌ها از حل عددی معادلات حرکت بدست می‌آیند و بنابراین ارتباط زمانی دارند. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی را به دو دسته دینامیک مولکولی تعادلی EMD^۱ و غیرتعادلی NEMD^۲ تقسیم می‌کنند. از آنجایی که در این پژوهش به بررسی خواص سیستم‌های در حال تعادل پرداخته می‌شود، در ادامه شبیه‌سازی مولکولی تعادلی مورد بررسی قرار می‌گیرد [۴۲]. هدف کلی دینامیک مولکولی پیدا کردن مکان ذرات برحسب زمان، از طریق حل معادله $F = ma$ برای تک تک ذرات شبیه‌سازی می‌باشد و برای حل این معادله دیفرانسیل می‌توان از روش‌های مختلف عددی استفاده کرد. در ابتدا باید یک پیکربندی اولیه برای سیستم انتخاب شود تا یک مدل فیزیکی مناسب را برای توصیف سیستم تحت بررسی پیدا کنیم، این پیکربندی باید با دقت انتخاب شود زیرا بسیار مهم است. در روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ذرات بصورت تصادفی در درون جعبه‌ای فرضی با ابعاد معین به نام جعبه شبیه‌سازی در نظر گرفته می‌شوند. این ذرات که همان اتم‌ها، یا بر اساس ماده و سیستم مورد نظر مولکول‌های، ماده

^۱ Equilibrium Molecular Dynamics

^۲ Nonequilibrium Molecular Dynamics

هستند به صورت کره‌هایی با پیوندهای بین مولکولی در نظر گرفته می‌شوند. در مرحله‌ی بعد باید سرعت-های اولیه‌ای برای ذرات تعیین شود. اگر یکی از ذرات سیستم را به عنوان ذره i در نظر بگیریم هر ذره‌ی دیگر سیستم j ، به آن نیرو وارد می‌کند. برهم‌کنش بین این ذرات به موقعیت ذرات (r_i) و (r_j) بستگی داشته و در انرژی پتانسیل کل بر حسب مکان ذرات به صورت زیر نقش دارد:

$$U_i = \sum_j U_{i,j} (r_i, r_j) \quad (۱-۳)$$

در مقیاس اتمی نیروهای اتلافی بین ذرات وجود ندارد به همین دلیل نیروی وارد بر ذرات پایستار است، نیروی وارد بر ذره‌ای که تحت این انرژی پتانسیل قرار دارد را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$F_i = -\nabla U (r_i) \quad (۲-۳)$$

نیروی وارد شده بر طبق قانون دوم نیوتن سبب شتاب گرفتن ذره در یک جهت خاص می‌شود:

$$ma_i = m \frac{dv_i}{dt} = m \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i \quad (۳-۳)$$

که v_i سرعت ذره i ام است. در این روش سرعت هر ذره در یک زمان معین تعیین می‌شود و سپس هر ذره برای یک دوره‌ی زمانی مشخص که گام زمانی نامیده می‌شود با آن سرعت حرکت می‌کند و در هر مرحله انرژی پتانسیل محاسبه شده و با استفاده از آن نیرو و سپس سرعت بدست می‌آید، این چرخه ادامه می‌یابد تا معادله‌ی مسیر حاصل شود. این روش به‌صورت هم‌زمان معادله‌ی مکانی و سرعت ذرات و در نهایت معادله‌ی مسیر را به صورتی که بیان شد محاسبه می‌کند [۴۳].

۳-۲-۱ تاریخچه

تاریخچه شبیه‌سازی مولکولی به تاریخچه رایانه برمی‌گردد. اولین کسی که در سال ۱۹۴۰ ایده‌ی شبیه‌سازی رفتار میکروسکوپی مجموعه‌ای از اتم‌ها توسط رایانه را مطرح کرد، شخصی به نام فرمی^۱ بود. اولین شبیه‌سازی با استفاده از یک مایع توسط متوبولیس^۲ و همکارانش در سال ۱۹۵۳ بوسیله کامپیوتر مانیاک در لوس آلاموس انجام شد آن‌ها نشان دادند که چگونه با استفاده از روش مونت کارلو می‌توان برای محاسبه خواص دو کره صلب دوبعدی استفاده کرد، همچنین آن‌ها ایده شرایط مرزی متناوب را مطرح کردند و به شبیه‌سازی برهم‌کنش‌های خطی و برهم‌کنش‌های ضعیف غیرخطی پرداختند [۱۳]. چند سال پس از آن، در سال ۱۹۵۷ اولین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای توصیف دینامیک مایعات که سیستمی متشکل از کره‌های صلب بود توسط آلدروین رایت انجام شد. آن‌ها برای اولین بار انتقال فاز میان جامد و مایع را با استفاده از شبیه‌سازی کرات سخت مشاهده و بررسی کردند [۴۳]. در سال ۱۹۶۰ برای اولین بار در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی آسیب تابش به هدف مس در آزمایشگاه ملی بروک هاون انجام شد. یک نیروی درونی ثابت برای هر اتم در مرز دانه اعمال شده تا برای برهم‌کنش بین اتمی مورد استفاده قرار گیرد. این احتمالاً اولین کاربرد روش دینامیک مولکولی در علم مواد بود [۱۴]. در سال ۱۹۶۴ آنیشر رحمان مدل کره‌ی نرم را در شبیه‌سازی خود استفاده کرد [۱۵]. وی پتانسیل لنارد جونز را برای توصیف برهم‌کنش هم جاذبه و هم دافعه در یک سیستم از ۸۶۴ اتم آرگون به کار برد. که از وی به عنوان پدر دینامیک مولکولی یاد می‌شود.

^۱ Fermi

^۲ Nicholas Metropolis

۲-۲-۳ مزایا و معایب شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مزایای روش دینامیک مولکولی عبارتند از:

الف- امکان دستیابی به شرایط فشار، چگالی و دماهای بالا و پایین که دستیابی به این شرایط در محیط آزمایشگاه مشکل و گاهی غیرممکن است.

ب- امکان کنترل فرآیندهای در حال اجرا در مقیاس اتمی

ج- امکان استخراج داده‌های سیستم در هر لحظه

ه- کم هزینه بودن اجرای فرآیند

همچنین اطلاعات دقیق یک سطح مولکولی/ اتمی را فراهم می‌کند. البته تمام روش‌های موجود در علم علاوه بر مزایا دارای معایبی نیز هستند. معایب روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی عبارت است از:

الف- استفاده از مکانیک کلاسیک برای توصیف حرکت ذرات

ب- مشخص نبودن شکل دقیق پتانسیل میان ذره‌ای برای برخی عناصر و مواد

ج- محدودیت زمان شبیه‌سازی، امکان بررسی سیستم در گستره‌ی زمانی صد نانو ثانیه تا چندین پیکو ثانیه و همچنین محدودیت مرتبط با کامپیوترهای مورد استفاده در شبیه‌سازی [۴۳].

۳-۳ هنگردها

یک هنگرد^۱ به صورت مجموعه‌ای از نقاط خاص در فضای فاز تعریف می‌شود که هر کدام، یک حالت ترمودینامیکی سیستم را مشخص می‌کنند. به طور کل یک هنگرد مجموعه حالات میکروسکوپیکی است که حالت ماکروسکوپی یکسان دارند. وقتی تعداد ذرات زیاد باشد، میانگین‌گیری زمانی از معادلات حرکت، بر روی زمان شبیه‌سازی پیچیده می‌شود؛ بنابراین با استفاده از میانگین هنگردی می‌توان مسئله را حل کرد. چهار هنگرد آماری که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارت‌اند از: میکروکانونی^۲ (NVE)، کانونی^۳ (NVT)، هم‌دما-هم‌فشار^۴ (NPT) و کانونی بزرگ^۵ (μVT). برای هر هنگرد، متغیرهای ترمودینامیکی یاد شده ثابت می‌باشند [۴۴].

۱-۳-۳ هنگرد میکروکانونی

در هنگرد میکروکانونی، حالت ترمودینامیکی سیستم به وسیله تعداد ذرات ثابت، حجم ثابت و انرژی کل ثابت مشخص می‌شود. این هنگرد مختص سیستم‌های ایزوله است و پیش فرض دینامیک مولکولی می‌باشد، زیرا معادلات حرکت نیوتنی را پایسته نگه می‌دارد. با حل معادلات حرکت نیوتنی، هنگرد میکروکانونیکال به صورت خودکار ایجاد می‌گردد [۴۴].

^۱ Ensemble

^۲ Microcanonical ensemble

^۳ Canonical ensemble

^۴ Isothermal-isobaric ensemble

^۵ Grand canonical ensemble

۲-۳-۳ هنگرد کانونی

شبیه‌سازی در هنگرد کانونی اهمیت بیشتری نسبت به هنگرد میکروکانونی دارد، زیرا ثابت نگه‌داشتن دما مطلوب‌تر از ثابت نگه‌داشتن انرژی می‌باشد. ساده‌ترین روش‌ها برای دستیابی به دمای ثابت، روش‌هایی مانند مقیاس‌بندی سرعت یا اتصال به حمام حرارتی می‌باشد. ترموستات‌های اندرسن^۱، برندسن^۲ و نوز-هوور^۳ از پرکاربردترین‌ها در دینامیک مولکولی هستند [۴۵].

۳-۳-۳ هنگرد هم فشار-هم دما

در هنگرد هم فشار-هم دما تعداد ذرات سیستم، فشار سیستم و دمای سیستم ثابت می‌باشد. روش‌هایی که برای کنترل دما در شبیه‌سازی استفاده می‌شود را می‌توان برای کنترل فشار نیز استفاده کرد. در دینامیک مولکولی ساده‌ترین روش برای کنترل فشار تغییر اندازه‌ی جعبه‌ی شبیه‌سازی است. باروستات^۴-های برندسن، اندرسن و نوز هوور از پرکاربردترین‌ها می‌باشند [۴۴].

۴-۳-۳ هنگرد کانونی بزرگ

در این هنگرد نه انرژی ثابت است و نه تعداد ذرات، اما دما و پتانسیل شیمیایی ثابت هستند. این آنسامبل برای توصیف سیستم‌های باز مناسب است که در تبادل ضعیف با یک مخزن می‌باشد. این سیستم اگر در

^۱ Andersen thermostat

^۲ Berendsen thermostat

^۳ Nose-Hoover thermostat

^۴ barostat

تبادل ضعیف با سیستم های دیگر با دما و پتانسیل شیمیایی مشابه باشد در تعادل است [۴۶].

۴-۳ ثابت نگه داشتن دما

شبیه سازی ها معمولاً در هنگرد های متفاوت مکانیک آماری انجام می شود که بسته به نوع هنگرد انتخابی، نیاز به ثابت نگه داشتن دما در طول شبیه سازی است. برنامه ای که بوسیله ی آن دما در مقدار مشخصی ثابت نگه داشته می شود ترموستات نام دارد. روش های مختلفی برای ثابت نگه داشتن دما وجود دارد که بسته به نوع سیستم و شرایط محیطی انتخاب شده برای عملکرد سیستم از آن ها استفاده می شود.

ترموستات برنسن

این روش، روشی متداول برای کنترل دما در شبیه سازی دینامیک مولکولی است. در روش برنسن برای تثبیت دما، سامانه با یک حمام گرمایی^۱ خارجی که دارای دمای ثابت مورد نظر است، جفت می شود. این حمام به صورت یک منبع انرژی گرمایی عمل می کند که در صورت لزوم با سیستم تبادل گرمایی انجام می دهد. سرعت ها در هر گام به وسیله ی ضریب کنترل این ترموستات تغییر می کنند، به طوری که سرعت تغییر دما با اختلاف دمای حمام و سیستم متناسب باشد:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{bath} - T(t)) \quad (۴-۳)$$

T_{bath} دمای حمام و $T(t)$ دمای سیستم می باشد. τ پارامتر جفت شدگی است که مقدار آن تعیین کننده ی شدت جفت شدن حمام و سیستم است. با این روش دمای سیستم به صورت نمایی تا دمای مورد نظر افت می کند. تغییر دما میان گام های زمانی پی در پی برابر است با:

^۱ Heated bath

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_{bath} - T(t)) \quad (5-3)$$

بنابراین، در این روش سرعت‌ها با فاکتور زیر تغییر می‌کنند:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_{bath}}{T(t)} - 1 \right)} \quad (6-3)$$

در هر گام زمانی سرعت‌ها در فاکتور λ ضرب می‌شوند تا با دمای فعلی سیستم همخوانی داشته باشند [۴۷].

۵-۳ پتانسیل‌های بین ذره‌ای

در شبیه‌سازی‌های کامپیوتری نیروهای بین ذره‌ای به صورت مجموعه‌ای از معادله‌های ریاضی بیان می‌شوند و اهمیت زیادی در دقت و صحت نتایج شبیه‌سازی دارند. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای محاسبه نیروهای بین ذره‌ای نیاز به دانستن انرژی پتانسیل بین ذره‌ای است. به بیان دیگر ورودی اصلی هر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، تابع انرژی پتانسیل است. میدان‌های نیرو به طور عمده به منظور پیش‌بینی خواص معینی تعیین و پارامتری می‌شوند. برای تعریف یک میدان نیرو باید شکل تابعی و پارامتری آن را مشخص کرد. تعداد زیادی از توابع انرژی پتانسیل به عنوان میدان نیرو ارائه شده‌اند از آن جمله، پتانسیل لِنارد-جونز^۱، پتانسیل‌های مدل کره‌ی سخت^۲ و نرم^۳، استیلینگر-وِبر^۴، ترسوف^۵ و ReaxFF^۶ هستند. پارامترها و توابع در میدان پتانسیل از کارهای تجربی و محاسبات مکانیک کوانتوم پیشرفته به دست می‌آیند [۴۸].

^۱ Lennard-Jones potential

^۲ Hard Sphere Potential

^۳ Soft sphere potential

^۴ Stillinger-Webber

^۵ Tersoff

^۶ Reactive Force Field

در این شبیه‌سازی به دلیل خصوصیات منحصر بفرد آن از میدان نیروی ReaxFF استفاده شده است.

۶-۳ میدان نیروی ReaxFF

میدان نیروی ReaxFF یکی از پیشرفته‌ترین میدان‌های نیروی واکنشی می‌باشد که بر اساس محاسبات کوانتومی و به خصوص با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی (DFT) توسعه پیدا کرده است و در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۱ ون دوین و همکاران برای اولین بار با نوشتن یک برنامه فرترن میدان نیروی واکنشی ReaxFF را برای سوختن هیدروکربن‌ها ارائه دادند و نام این برنامه را ReaxFF نامیدند. شبیه‌سازی مبتنی بر میدان نیروی واکنشی ReaxFF یک روش حد وسط بین شبیه‌سازی‌های کوانتومی و کلاسیکی است و بر پایه‌ی روش‌های شیمی محاسباتی گسترش پیدا کرده است. این پتانسیل در واقع برای شبیه‌سازی سیستم‌های واکنش پذیر شیمیایی بزرگ مقیاس توسعه داده شده است [۴۹].

میدان‌های نیرو ReaxFF با تغییرات مرتبط در هیبریداسیون اتمی، به پیوندهای کووالانسی اجازه‌ی شکستن و تشکیل می‌دهد همچنین توصیف دقیقی از تشکیل و شکستن پیوندها ارائه می‌دهند، چرا که مرتبه‌های پیوند، گام به گام محاسبه و به روز می‌شوند و اتصال واقعی اتمی به وسیله این مرتبه‌های پیوند تعیین می‌شوند [۵۰]. میدان نیرو ReaxFF با بهره‌گیری از توابع پتانسیل ویژه، توانایی شبیه‌سازی واکنش‌های شیمیایی در بازه‌های زمانی مناسب را دارد. همچنین با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی، تغییرات بار الکتریکی اتم‌ها در طول واکنش‌های شیمیایی، با صحتی نزدیک به صحت نتایج حاصل از محاسبات نظریه تابعی چگالی، قابل محاسبه و مطالعه است. در میدان نیروی ReaxFF علاوه بر توابع پتانسیل عمومی موجود در میدان‌های نیرو غیرواکنشی، تعدادی توابع پتانسیل خاص وجود دارد که ساختارهای پیوندی و بار هر کدام از اتم‌ها در محیط‌ها و همسایگی‌های مختلف را توصیف می‌کنند. پتانسیل مربوط به بخش پیوندی این میدان نیرو بسیار پیچیده و متنوع هستند و این موضوع باعث شده است که با

بهینه سازی این میدان نیرو بر اساس نتایج روش‌های کوانتومی، بتوان از آن به طور خیلی دقیقی برای توصیف واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد. به این معنا که بدون معرفی ساختار شیمیایی و اتصال هر کدام از اتم‌ها به یکدیگر در اولین گام زمانی، این میدان نیرو تمام ساختارهای شیمیایی موجود در هندسه اولیه را شناسایی کرده و در صورتی که هر کدام از اتم‌های موجود در سامانه بین ساختارهای پیوندی مختلف جابجا شوند، خواص آن اتم‌ها در موقعیت جدید را به طور صحیح از نظر شیمیایی و هندسی اصلاح می‌کند و در نهایت ساختارهای درستی را ارائه می‌دهد. در بکارگیری این میدان نیرو، کاربر نیازی به معرفی بارهای اتمی و کمیت‌های مربوط به پیکربندی ساختار اولیه مولکول‌ها (مثلاً اتصال اتم‌ها، زوایا و طول پیوند) در هندسه اولیه ندارد. این میدان نیرو در اولین گام زمانی کل پیکربندی را به طور صحیحی باز تولید می‌کند [۴۹-۵۰].

۳-۶-۱ توابع پتانسیل میدان نیروی واکنشی

انرژی کل سیستم و اجزای آن برای میدان نیروی واکنشی ReaxFF به صورت معادلات زیر بیان می‌شود:

۳-۶-۱-۱ انرژی کل سیستم

$$E_{system} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 \quad (۷-۳)$$

$$E_1 = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} \quad (۸-۳)$$

$$E_2 = E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{tors} + E_{conj} \quad (۹-۳)$$

$$E_3 = E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{coulomb} \quad (۱۰-۳)$$

$$E_4 = E_{c2} + E_{triple} \quad (۱۱-۳)$$

در رابطه‌های (۷-۳) تا (۱۱-۳)، E_{bond} بیانگر انرژی پیوند^۱، E_{lp} انرژی زوج الکترون‌های تنها^۲، E_{over} انرژی بیش پیوندی^۳، E_{under} انرژی کم پیوندی^۴، E_{val} انرژی زاویه پیوندی^۵، E_{pen} انرژی جبرانی برای مولکول-های آلن-گونه^۶، E_{coa} انرژی زاویه پیوند مزدوج^۷، E_{tors} انرژی زاویه پیچش پیوندی^۸، E_{conj} انرژی زاویه پیچش پیوندی مزدوج^۹، $E_{\text{H-bond}}$ انرژی پیوند هیدروژنی^{۱۰}، E_{vdWaals} انرژی برهم‌کنش‌های واندروالسی^{۱۱}، E_{coulomb} انرژی برهم‌کنش‌های کولنی^{۱۲}، E_{C2} اصلاح انرژی برای پیوند C-C در گونه دو رادیکالی $\text{C}\equiv\text{C}$ ^{۱۳}، E_{triple} ^{۱۴} اصلاح انرژی برای پیوند کربن-اکسیژن در گونه CO می‌باشد. در روابط بالا، جملات انرژی پتانسیل سیستم بر اساس ماهیت فیزیکی آن‌ها دسته بندی شده است. دسته E_1 پیوندها، شامل عدد کئوردیناسیون و زوج الکترون‌های تنها، دسته E_2 زوایای پیوندی، دسته E_3 برهم‌کنش‌های غیرپیوندی، دسته E_4 دو نوع خاص پیوند قرار گرفته اند. در زیر شرح انرژی‌های جزئی معرفی شده در معادله‌های بالا را شرح می‌دهیم:

^۱ Bond energy

^۲ Lone pair

^۳ Overcoordination

^۴ Undercoordination

^۵ Bond angle

^۶ Penalty energy for allene-type molecules

^۷ ۳-body angle conjugation

^۸ Bond torsion

^۹ ۴-body torsion conjugation

^{۱۰} Hydrogen bond

^{۱۱} van der Waals

^{۱۲} Coulomb interaction

^{۱۳} C2 correction

^{۱۴} C-O triple bond correction

۳-۶-۱-۲ مرتبه پیوند و انرژی پیوند

یک فرض اساسی ReaxFF این است که مرتبه‌ی پیوند BO بین یک جفت اتم از فاصله بین اتمی آنها طبق معادله زیر محاسبه می‌شود. در محاسبه مرتبه‌های پیوند، میدان نیروی واکنشی ReaxFF بین سهم‌های پیوندهای نوع سیگما (σ)، پیوندهای نوع پای یگانه (π) و پیوندهای نوع پای دوگانه ($\pi\pi$) تفاوت قائل می‌شود.

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[p_{bo1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{pb2} \right] + \exp \left[p_{bo3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{pb4} \right] + \exp \left[p_{bo5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{pb6} \right] \quad (۱۲-۳)$$

در این رابطه r_{ij} فاصله دو اتم i و j از یکدیگر است و p_{bo1} و p_{bo3} و p_{bo5} ثابت‌های این انرژی هستند. کمیت‌های $r_0^{\pi\pi}$ ، r_0^{π} ، r_0^{σ} شعاع‌های کووالانسی هستند.

با استفاده از رابطه (۱۳-۳) انرژی پیوند محاسبه می‌شود.

$$E_{bond} = -D_e^{\sigma} BO_{ij}^{\sigma} \exp \left[p_{be1} \left(1 - (BO_{ij}^{\sigma})^{pb2} \right) \right] - D_e^{\pi} BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi\pi} BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (۱۳-۳)$$

در این رابطه p_{be1} و p_{be2} ثابت‌های پیوندی و D_e^{σ} ، D_e^{π} و $D_e^{\pi\pi}$ به ترتیب انرژی‌های تفکیک پیوندهای سیگما، پای یگانه و پای دوگانه هستند.

۳-۶-۱-۳ انرژی زوج الکترون‌های تنها

با استفاده از رابطه (۱۴-۳) تعداد زوج الکترون‌های اطراف یک اتم محاسبه می‌شود. برای محاسبه بیش

پیوندی مربوط به این رابطه از رابطه (۳-۱۵) استفاده می‌شود که برابر تفاضل تعداد کل الکترون‌های لایه ظرفیت از جمع مرتبه پیوندهای آن اتم است.

$$n_{lp.i} = \text{int} \left(\frac{\Delta_i^e}{2} \right) + \exp \left[- p_{lp1} \left(2 + \Delta_i^e - 2 \text{int} \left\{ \frac{\Delta_i^e}{2} \right\} \right)^2 \right] \quad (۳-۱۴)$$

$$\Delta_i^e = - \text{Val}_i^e + \sum_{j=1}^{\text{neighbours}(i)} \text{BO}_{ij} \quad (۳-۱۵)$$

مقدار ثابت p_{lp1} در بخش ثابت‌های عمومی در میدان نیرو ReaxFF ثبت شده است. در مواردی که مرتبه پیوند کل از مقدار رایج آن افزایش یابد، با استفاده از رابطه (۳-۱۶) تعداد زوج الکترون‌های تنها اطراف اتم‌ها از مقدار بهینه خود فاصله می‌گیرند.

$$\Delta_i^{lp} = n_{lp.opt} - n_{lp.i} \quad (۳-۱۶)$$

فاصله گرفتن عدد کئوردیناسیون هر اتم از مقدار بهینه آن منجر به افزایش انرژی سامانه می‌شود به این افزایش انرژی، انرژی جبرانی گفته می‌شود و مقدار آن از رابطه (۳-۱۷) محاسبه می‌شود. مقادیر ثابت زوج الکترون‌های تنها p_{lp2} برای هر اتم در قسمت مربوط به اتم‌ها در میدان نیروی واکنشی ReaxFF فهرست شده است.

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \Delta_i^{lp})} \quad (۳-۱۷)$$

۳-۶-۱-۴ انرژی بیش پیوندی

برای اتمی که عدد کئوردیناسیون آن بیشتر از مقدار معمول آن است یا اصطلاحاً بیش پیوند^۱، زمانیکه > 0

^۱ Undercoordination

Δ_i باشد، از طریق روابط (۱۸-۳) و (۱۹-۳) یک انرژی جبرانی به سیستم تحمیل می‌شود. میزان انرژی جبرانی بیش پیوندی با سهم شدن جفت الکترون‌های تنها در تشکیل پیوند در اتم مربوطه، کاهش می‌یابد و به عبارتی بیش پیوند شدن این اتم‌ها راحت تر انجام می‌شود.

$$E_{over} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{bond}} p_{ovun1} D_e^{\sigma} BO_{ij}}{\Delta_i^{lpcorr} + Val_i} \Delta_i^{lpcorr} \left[\frac{1}{1 + \exp(p_{ovun2} \Delta_i^{lpcorr})} \right] \quad (18-3)$$

$$\Delta_i^{lpcorr} = \Delta_i \frac{\Delta_i^{lp}}{1 + p_{ovun3} \exp(p_{ovun4} \left\{ \sum_{j=1}^{neighbours(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp}) (BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}) \right\})} \quad (19-3)$$

ثابت‌های p_{ovun1} تا p_{ovun4} ثابت‌های تنظیم‌پذیر هستند که مقادیر آن‌ها در میدان نیروی ReaxFF قرار داده شده‌اند. در طول انجام واکنش‌های شیمیایی امکان ایجاد حالت بیش پیوندی برای یک اتم وجود دارد. به دلیل تنوع واکنش‌های شیمیایی، سازوکارها و واسطه‌های احتمالی نیاز است که در میدان نیروی واکنشی ReaxFF از جملاتی مشابه جملات بیش پیوندی، کم پیوندی، جملات مربوط به الکترون‌های تنهای اطراف اتم‌ها و جملات انرژی و جملات انرژی‌های جبرانی استفاده شود تا این میدان نیرو توصیف کاملی از این نوع واکنش‌ها را داشته باشد.

۵-۱-۶-۳ انرژی کم پیوندی

برای اتمی که عدد کئوردیناسیون آن کمتر از مقدار معمول آن است یا اصطلاحاً کم پیوند^۱ ($\Delta_i < 0$) است، سهم انرژی نامستقر شدن الکترون‌های پای بین اتم‌های متصل به اتم مرکزی در نظر گرفته شده و از رابطه (۲۰-۳) محاسبه می‌شود. به عبارتی از این رابطه تنها برای وارد کردن اثرات ناشی از پایداری رزونانسی در

^۱ Undercoordination

هیدروکربن‌های اشباع نشده استفاده می‌شود.

$$E_{under} = -p_{ovun\ 5} \frac{1 - \exp(p_{ovun\ 6} \Delta_i^{lpcor})}{1 + \exp(p_{ovun\ 2} \Delta_i^{lpcor})} \times \frac{1}{1 + p_{ovun\ 7} \left[\exp(p_{ovun\ 8} \sum_{j=1}^{neighbours(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp}) (BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi})) \right]} \quad (20-3)$$

در این رابطه ثابت‌های $p_{ovun\ 2}$ تا $p_{ovun\ 8}$ ثابت‌های تنظیم پذیر هستند که مقادیر آن‌ها در میدان نیروی ReaxFF قرار داده شده‌اند.

۳-۶-۱ انرژی زوایای پیوندی

انرژی زوایای پیوندی^۱ برای مواردی که بین یک اتم مرکزی و دو اتم دیگر هم‌زمان پیوند شیمیایی با درجه پیوند غیر صفر تشکیل می‌شود، مهم است. سهم انرژی زوایای پیوندی در میدان نیروی واکنشی ReaxFF با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود.

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) f_7(BO_{jk}) f_8(\Delta_j) \times \{k_a - k_a \exp[-k_b(\theta_0(BO) - \theta_{ijk})^2]\} \quad (21-3)$$

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(-\lambda_{11} BO_{ij}^{\lambda_{12}}) \quad (22-3)$$

$$f_8(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(\lambda_{13} \Delta_j)}{1 + \exp(\lambda_{13} \Delta_j) + \exp(-p_{v1} \Delta_j)} \times \left[\lambda_{14} - \frac{(\lambda_{14} - 1)(2 + \exp(\lambda_{15} \Delta_j))}{1 + \exp(\lambda_{15} \Delta_j) + \exp(-p_{v2} \Delta_j)} \right] \quad (23-3)$$

^۱ Valence angle terms

ثابت‌های انرژی زاویه پیوندی k_a ، k_b ، p_{v1} و p_{v2} تنظیم‌پذیر هستند که در فایل ورودی میدان نیروی ReaxFF در بخش زاویه پیوندی مقدار دهی می‌شود. مقادیر ثابت‌های دیگر مثل λ ها در بخش ثابت‌های عمومی قرار داده شده‌اند.

۷-۱-۶-۳ انرژی جبرانی

برای پایدار کردن سامانه‌هایی با دو پیوند دوگانه متصل به یک اتم، در انرژی زاویه پیوندی یک جمله انرژی جبرانی^۱ بر طبق روابط (۲۴-۳) و (۲۵-۳) برای سامانه در نظر گرفته می‌شود.

$$E_{pen} = p_{pen1} f_9(\Delta_j) \exp[-p_{pen2} (BO_{ij} - 2)^2] \times \exp[-p_{pen2} (BO_{jk} - 2)^2] \quad (24-3)$$

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-p_{pen3} \Delta_j)}{1 + \exp(-p_{pen3} \Delta_j) + \exp(p_{pen4} \Delta_j)} \quad (25-3)$$

در روابط (۲۴-۳) و (۲۵-۳)، p_{pen1} ، p_{pen2} ، p_{pen3} ، p_{pen4} ثابت‌های این روابط هستند که در فایل ورودی میدان نیروی ReaxFF در بخش ثابت‌های عمومی مقداردهی شده‌اند.

۸-۱-۶-۳ انرژی جملات مزدوج (سه ذره‌ای)

در میدان نیروی ReaxFF برای توصیف پایداری حاصل از مزدوج شدن (رزونانس) گروه نیترو و گروه‌هایی مشابه آن یک جمله‌ی مزدوج شدگی سه ذره‌ای لازم است که این عبارت در رابطه (۲۶-۳) آورده شده‌است. ثابت‌های p_{coa1} ، p_{coa2} ، p_{coa3} ، p_{coa4} در این رابطه در میدان نیروی ReaxFF در بخش ثابت‌های عمومی

^۱ Energy penalty

فهرست شده‌اند.

$$E_{coa} = p_{coa1} \frac{1}{1 + \exp(p_{coa2} \Delta_j^{val})} \times \exp[-p_{coa3} (-BO_{ij} + \sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{in})^2] \times$$

$$\exp[-p_{coa3} (-BO_{jk} + \sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{kn})^2] \times$$

$$\exp[-p_{coa4} (BO_{ij} - 15)^2] \times \exp[-p_{coa4} (BO_{jk} - 15)^2] \quad (26-3)$$

۹-۱-۶-۳ انرژی جملات مزدوج (چهار ذره‌ای)

در میدان نیروی ReaxFF سهم اثرات مزدوج شدگی پیوندها در انرژی مولکول با استفاده از روابط (۲۷-۳) و (۲۸-۳) به دست می‌آیند. مقادیر ثابت p_{cot1} و p_{cot2} در این روابط در بخش زوایای پیچش پیوندی در فایل میدان نیروی ReaxFF قرار داده شده‌اند.

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) p_{cot1} [1 (\cos^2 \omega_{ijkl} - 1) \sin \theta_{ijk} \sin \theta_{jkl}] \quad (27-3)$$

$$f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = \exp[-p_{cot2} (BO_{ij} - \frac{3}{2})^2] \times \exp[-p_{cot2} (BO_{jk} - \frac{3}{2})^2] \times$$

$$\exp[-p_{cot2} (BO_{kl} - \frac{3}{2})^2] \quad (28-3)$$

۱۰-۱-۶-۳ انرژی زاویه‌های دو وجهی (پیچش پیوندی)

همانند جملات مربوط به زوایای پیوندی، فقط لازم است از وابستگی صحیح انرژی مربوط به زاویه پیچشی ω_{ijkl} به مرتبه‌ی پیوندها در مواردی که مرتبه پیوند به صفر (در آستانه شکستن پیوند) و به بیشتر از یک (در تشکیل پیوند دوگانه) میل می‌کند، مطمئن شویم. این کار با کمک روابط (۲۹-۳) تا (۳۱-۳) انجام می‌شود.

$$E_{tors} = f_{10} (BO_{ij} , BO_{jk} , BO_{kl}) \sin \theta_{ijk} \sin \theta_{jkl} \times \left[\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos \omega_{ijkl}) + \frac{1}{2} V_2 \times \right. \\ \left. \exp \{ p_{tor1} (BO_{jk}^\pi - 1 + f_{11} (\Delta_j . \Delta_k)^2 \} \times (1 - \cos \omega_{ijkl}) + \frac{1}{2} V_3 (1 + \right. \\ \left. \cos 3\omega_{ijkl}) \right] \quad (29-3)$$

$$f_{10} (BO_{ij} , BO_{jk} , BO_{kl}) = [1 - \exp(-p_{tor2} BO_{ij})] \times [1 - \exp(-p_{tor2} BO_{jk})] \times \\ [1 - \exp(-p_{tor2} BO_{kl})] \quad (30-3)$$

$$f_{11} (\Delta_j . \Delta_k) = \frac{2 + \exp[-p_{tor3} (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle})]}{1 + \exp[-p_{tor3} (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle})] + \exp[-p_{tor4} (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle})]} \quad (31-3)$$

مقادیر ثابت $V_1, V_2, V_3, p_{tor1}, p_{tor2}, p_{tor3}, p_{tor4}$ در روابط بالا در فهرست ثابت‌های میدان نیرو برای زاویه‌های پیچشی قرار داده شده‌اند. در حین واکنش شیمیایی، زمانی که مرتبه پیوند به صفر برسد، پیوند شکسته می‌شود و انرژی‌های سدهای پیچشی در برگیرنده آن پیوند صفر می‌شود. از طرف دیگر، زمانی که مرتبه‌ی پیوند به بیشتر از یک برسد، مثلاً یک پیوند دوگانه در حال تشکیل باشد، مجموعه پیوندی چهار اتمی در محل این پیوند قادر به پیچش نمی‌باشد و انرژی پیچشی به بینهایت فیزیکی میل می‌کند.

۳-۶-۱۱ انرژی برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی

وابستگی جمله‌ی انرژی پیوند هیدروژنی به مرتبه پیوند برای سامانه $X-H \cdots Z$ با رابطه (۳-۳۲) توصیف می‌شود.

$$E_{Hbond} = p_{hb1} [1 - \exp(-p_{hb2} BO_{XH})] \times \exp \left[-p_{hb3} \left(\frac{r_{hb}^0}{r_{HZ}} + \frac{r_{HZ}}{r_{hb}^0} - 2 \right) \right] \sin^8 \left(\frac{\theta_{XHZ}}{2} \right)$$

(۳۲-۳)

در این رابطه r_{hb}^0 فاصله‌ی تعادلی پیوند هیدروژنی است. ثابت p_{hb1} همان انرژی تفکیک پیوند هیدروژنی است، کمیت θ_{xhz} زاویه لحظه‌ای بین اتم‌های Z و H، x است، r_{hz} فاصله لحظه‌ای پیوند هیدروژنی است و ثابت‌های p_{hb2} و p_{hb3} در این رابطه تنظیم‌پذیر هستند. مقادیر همه این ثابت‌ها در فایل میدان نیرو در بخش مربوط به پیوند هیدروژنی گزارش شده است.

۳-۶-۱-۱۲ اصلاح انرژی پیوندهای ویژه

اصلاح انرژی پیوند سه گانه در گونه دو رادیکالی C_2 : میدان نیروی ReaxFF بین دو کربن موجود در مولکول دو رادیکالی یک پیوند سه گانه خیلی قوی را با خطای زیادی در نظر می‌گیرد، در حالی که هم بر طبق نظریه اربیتال مولکولی و محاسبات این پیوند سه گانه توسط الکترون‌های رادیکال انتهایی ناپایدار می‌شود و به همین دلیل، این پیوند کربن-کربن از پیوند دوگانه کربن-کربن خیلی قوی‌تر نیست. برای توصیف صحیح پایداری C_2 یک سهم انرژی ناپایداری جزئی مطابق رابطه (۳۳-۳) معرفی می‌شود.

$$E_{C_2} = k_{C_2} (BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 - 3) \quad \text{if} \quad BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 > 3$$
$$E_{C_2} = 0 \quad \text{if} \quad BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 \leq 3 \quad (33-3)$$

در این رابطه، Δ_i میزان انحراف اتم کربن از عدد کئوردیناسیون رایج خود در سامانه شیمیایی مورد بررسی است و از تفاضل بین ظرفیت آن و مجموع مرتبه پیوندهای اطراف آن بدست می‌آید و مقدار ثابت k_{C_2} در فهرست ثابت‌های عمومی در میدان نیرو داده شده است.

اصلاح انرژی پیوند سه گانه در مولکول CO: برای توصیف صحیح انرژی پیوند سه گانه در مولکول مونواکسید کربن (CO)، از یک جمله انرژی پایداری پیوند سه گانه مطابق با رابطه (۳-۳۴) استفاده می شود که CO را پایدار و بی اثر می کند. این انرژی فقط برای پیوند بین کربن-اکسیژن تعریف شده است.

$$E_{trip} = p_{trip1} \exp \left[- p_{trip2} \left(BO_{ij} - \frac{5}{2} \right)^2 \right] \times \frac{\exp \left[- p_{trip2} \left(\sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{ik} - BO_{ij} \right) \right] + \exp \left[- p_{trip2} \left(\sum_{n=1}^{neighbours(j)} BO_{jk} - BO_{ij} \right) \right]}{1 + 25 \exp \left[p_{trip3} (\Delta_i - \Delta_j) \right]} \quad (3-34)$$

مقادیر ثابت های p_{trip1} ، p_{trip2} ، p_{trip3} و p_{trip4} در میان فهرست ثابت های عمومی میدان نیرو قرار داده شده اند.

۳-۶-۱-۱۳ انرژی برهمکنش های غیر پیوندی

انرژی برهمکنش های وان در والسی

برای محاسبه ی برهمکنش های وان در والسی در میدان نیروی واکنشی ReaxFF از یک پتانسیل نمایی شبیه پتانسیل مورس استفاده می شود که در روابط (۳-۳۵) و (۳-۳۶) توصیف شده است.

$$E_{vdW} = \text{Tap} \times D_{ij} \times \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \exp \left[\frac{1}{2} \alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} \quad (3-35)$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{P_{vdW1}} + \left(\frac{1}{\gamma_w} \right)^{P_{vdW1}} \right]^{\frac{1}{P_{vdW1}}} \quad (3-36)$$

ثابت‌های D_{ij} انرژی تفکیک پیوند وان در والس، r_{vdW} شعاع وان در والسی و α_{ij} یک ضریب نمایی هستند که در فایل میدان نیرو در بخش ثابت‌های اتمی مقادیر آن‌ها داده شده است. مقادیر ثابت γ_w و P_{vdW1} به ترتیب در بخش ثابت‌های اتمی و ثابت‌های عمومی فهرست شده است.

انرژی برهم‌کنش‌های کولنی

در این پتانسیل برای توصیف دقیق‌تر دافعه شدید هسته اتم‌ها در فواصل کوتاه بین اتمی از پتانسیل کولنی بر طبق رابطه (۳۷-۳) استفاده می‌شود.

$$E_{coulomb} = Tap \times C \times q_i \times q_j \times \left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^3 \right]^{-1} \quad (37-3)$$

در این رابطه، q_i و q_j بار اتمی اتم‌های i و j هستند که در ابتدای شبیه‌سازی از فایل ورودی هندسه خوانده می‌شوند و بعد از آن در هرگام زمانی بارهای جدید تولید شده به آن‌ها اختصاص می‌یابد. جمله Tap جمله اصلاح شکستگی و ناپیوستگی در انرژی است. γ_{ij} ثابت انرژی برهم‌کنش کولنی است و ثابت C همان ضریب $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$ است.

۷-۳ انتگرال‌گیری عددی معادلات حرکت

محاسبات دینامیک مولکولی براساس حل معادلات حرکت نیوتن می‌باشد. این معادلات دیفرانسیلی باید بعد از هرگام زمانی برای محاسبه شتاب و سرعت حل شود. هدف از انتگرال‌گیری عددی معادلات حرکت نیوتن، یافتن عبارتی برای تعیین موقعیت اتم‌ها در زمان‌های مختلف است که خواص مختلفی را می‌توان با استفاده از آن محاسبه کرد. انتگرال‌گیری‌ها به همین جهت دارای نقش مهم و اساسی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌باشند. روش‌ها و الگوریتم‌های متفاوتی برای انتگرال‌گیری پیشنهاد شده‌اند که هر یک

دارای مزایا و معایب خواص خود می‌باشند. این انتگرال‌گیری‌ها مکان یک اتم را از مکان کنونی بر اساس نیروی خالص، سرعت و گام زمانی، رو به جلو می‌برند. این قسمت از برنامه‌ی شبیه‌سازی زمان‌گیرترین قسمت و تعیین‌کننده‌ی دقت و صحت نتایج شبیه‌سازی است. همانگونه که بیان شد، الگوریتم‌ها و برنامه‌های متفاوتی برای انتگرال‌گیری از معادلات حرکت وجود دارد که از جمله پرکاربردترین آن‌ها الگوریتم ورلت^۱ است که در زیر به توضیح آن پرداخته می‌شود [۵۱].

الگوریتم ورلت

یکی از ساده‌ترین روش‌های که به صورت گسترده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده می‌شود، الگوریتم ورلت است، که اولین بار توسط ورلت^۲ مورد استفاده قرار گرفت. الگوریتم ورلت به دلیل سادگی و پایداری، به عنوان متداول‌ترین روش انتگرال‌گیری از معادلات حرکت در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی استفاده می‌شود و بیشتر شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با استفاده از این الگوریتم صورت می‌گیرد. این الگوریتم سرعت و موقعیت را در زمان‌های ناپیوسته‌ای از مسیر حرکت محاسبه می‌کند. در فرمول اساسی موجود برای این الگوریتم، با استفاده از بسط تیلور^۳ موقعیت اتم‌ها به دست می‌آید [۵۲]. اساس این روش در نظر گرفتن سه جمله اول بسط تیلور و حذف بقیه جملات برای موقعیت $r(t)$ در یک گام قبل و یک گام بعد از زمان t می‌باشد. Δt باید در مقیاس زیر فمتو ثانیه باشد تا پایداری انتگرال تضمین شود. جزئیات این روش به صورت زیر است:

$$\begin{cases} r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \left(\frac{1}{2}\right) \Delta t^2 a(t) + \dots \\ r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t v(t) + \left(\frac{1}{2}\right) \Delta t^2 a(t) + \dots \end{cases} \quad (3-38)$$

^۱ Verlet algorithm

^۲ Loup Verlet

^۳ Taylor series

با جمع دو معادله بالا به نتیجه زیر می‌رسیم:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t) \quad (39-3)$$

این معادله رابطه اصلی الگوریتم ورلت می‌باشد و تنها با داشتن مقدار اولیه موقعیت در گام زمانی صفر، این معادلات قابل حل هستند. از آنجا که از معادلات نیوتن انتگرال گیری می‌کنیم، $a(t)$ را می‌توان به سادگی با تقسیم کردن نیرو بر جرم بدست آورد:

$$a(t) = -\left(\frac{1}{m}\right) \nabla u(r(t)) \quad (40-3)$$

با جایگذاری و ساده سازی معادلات بالا سرعت به صورت زیر به دست می‌آید:

$$V = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (41-3)$$

خطا در معادله (39-3) از مرتبه Δt^4 و برای سرعت‌ها در معادله (41-3) Δt^2 است. مشکلی که در ارتباط با محاسبه سرعت وجود دارد آن است که قبل از دانستن موقعیت در زمان بعدی $t + \Delta t$ نمی‌توان سرعت در زمان t را محاسبه کرد. نکته دوم در ارتباط با الگوریتم ورلت آن است که این الگوریتم کاملاً متمرکز^۱ است یعنی $r(t + \Delta t)$ و $r(t - \Delta t)$ در معادله (39-3) نقش مقارنی دارند و این سبب برگشت پذیری زمانی آن می‌شود. سوم آنکه پیشروی موقعیت‌ها در یک مرحله انجام می‌شود. مزیت دیگر این الگوریتم آن است که حتی برای گام‌های زمانی بزرگ، بقای انرژی به خوبی در آن رعایت می‌شود. به علاوه با پایسته بودن نیروها می‌توان مطمئن بود که بقای اندازه حرکت خطی نیز برقرار است [۵۲]. لازم به ذکر است که گام زمانی مورد استفاده نباید بیش از حد کوچک باشد زیرا در این صورت مسیر حرکت فقط بخش محدودی

^۱ Centred

از فضای فاز را می‌پیماید و در صورتی که بیش از اندازه بزرگ باشد منجر به ناپایداری در الگوریتم انتگرال-گیری می‌شود.

۸-۳ شرایط مرزی متناوب

در شبیه‌سازی‌ها، شرایط مرزی^۱ می‌توانند به دو صورت متناوب^۲ و غیرمتناوب^۳ تعریف شوند. در یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انتخاب شرایط مرزی مناسب تأثیر بسیاری بر روی خواص سیستم می‌گذارد. به علت محدودیت در حافظه‌ی رایانه‌ها و سرعت انجام محاسبات، محققان همواره به دنبال راه‌های تخمین و کاهش زمان محاسبه بوده‌اند. یکی از این روش‌هایی که برای این منظور به کار می‌رود شبیه‌سازی با تعداد اندکی از ذرات در عوض در نظر گرفتن کل سیستم است. که این تعداد محدود ذره با تکرار سلول شبیه‌سازی در تمام جهت‌های شبیه‌سازی به عنوان سلول‌های تصویر^۴، سیستم بی‌نهایتی را تشکیل دهند. هیچ دیواری بر وجوه سلول اصلی وجود ندارد و ذرات می‌توانند از میان مرزها عبور کنند. سلول‌های تصویر، کپی‌هایی دقیق از سلول اصلی هستند؛ یعنی آن‌ها دارای شکل، سایز، تعداد ذرات، با مکان‌ها و اندازه حرکت‌های مشابه می‌باشند. در این حالت وقتی یک ذره در سلول اصلی حرکت می‌کند، تصویر متناوب آن در تمام سلول‌های دیگر نیز دقیقاً در همان جهت و به همان صورت حرکت می‌کند [۵۳]. اگر در حین شبیه‌سازی ذره‌ای از جعبه بیرون رود، یک ذره مجازی از وجه مقابل جعبه وارد می‌شود و جایگزین ذره خارج شده می‌شود، بنابراین تعداد ذره‌ها و یا به عبارتی دانسیته تعداد در جعبه مرکزی ثابت می‌ماند به این اصل اعمال

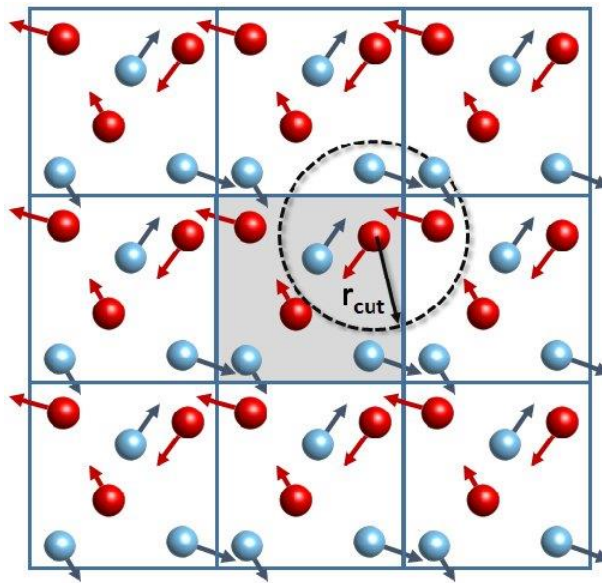
^۱ Boundary Condition

^۲ Periodic boundary conditions

^۳ Non-periodic boundary conditions

^۴ Image cells

شرایط مرزی متناوب می‌گویند [۵۳].



شکل ۳-۱: نمایش دو بعدی از شرایط مرزی دوره ای برای یک سلول اصلی مکعب (خاکستری) [۵۴].

شرط مرزی دارای دو ویژگی می‌باشد، که عبارت‌اند از:

۱- مولکول‌هایی که از یک وجه جعبه شبیه‌سازی خارج می‌شوند از وجه مقابل با همان خواص وارد دامنه می‌شوند.

۲- مولکول‌هایی که فاصله آن‌ها با مرزهای جعبه محاسباتی در محدوده شعاع قطع است با ذرات نزدیک وجه مقابل جعبه برهم‌کنش می‌دهند.

با استفاده از این دو خصوصیت شرط مرزی تناوبی، اثرات سطوح از سیستم حذف می‌شوند و تعداد ذرات در طول شبیه‌سازی ثابت می‌ماند.

برخلاف شرط مرزی متناوب، شرط مرزی غیرمتناوب اجازه تکرار سلول واحد را نمی‌دهد. شرط مرزی

نامتناوب برای محاسبه خواص حرارتی و مکانیکی مهم می‌باشد [۵۳].

۹-۳ نرم افزار لمپس

در این تحقیق برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از نرم‌افزار لمپس استفاده شده است. کلمه لمپس مخفف عبارت شبیه ساز (فراهم کننده‌ی بستی برای شبیه‌سازی سیستم‌های مختلف) به شدت موازی (توانایی نرم افزار در موازی سازی شبیه‌سازی‌های سنگین) اتمی/مولکولی (توانایی در شبیه‌سازی سیستم-های اتمی و مولکولی) مقیاس بزرگ (توانایی شبیه‌سازی سیستم‌های پر ذره) می‌باشد. این نرم‌افزار در آزمایشگاه سندیا^۱ در سال ۱۹۹۹ میلادی آماده شد و به صورت کامل تحت لیسانس GNU^۲ در اختیار همه قرار گرفت. این کد دینامیک مولکولی از طریق اینترنت قابل دسترسی است و برای بررسی سیستم‌های اتمی، پلیمری، مولکول‌های آلی بیولوژیکی، فلزی و دانه‌ای استفاده می‌شود. همچنین دارای دامنه وسیعی از پتانسیل‌ها، نیروهای کوتاه برد و بلند برد و شرایط مرزی گوناگون است. این نرم افزار امکان تعریف و افزودن پتانسیل‌های جدید را به کاربران خود می‌دهد. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این نرم افزار، توان بالای آن در شبیه‌سازی سیستم‌های پر ذره می‌باشد. این نرم‌افزار دارای راهنما با زبانی ساده و حاوی مثال‌های گوناگون می‌باشد. همچنین لمپس بر روی تمام سیستم عامل‌های موجود قابل اجرا است [۵۵].

ساختمان کدهای ورودی لمپس

برای استفاده از نرم‌افزار لمپس باید با استفاده از کدهای آن یک برنامه در فایل txt نوشت. کدهای ورودی لمپس به صورت عمومی (پیش فرض) دارای ۴ قسمت می‌باشد:

^۱ Sandia National Laboratories

^۲ General public license

قالب بندی

معرفی اتم‌ها و مولکول‌ها

تنظیمات و پیکربندی

کدهای اجرایی. دو بخش سه و چهار، در یک کد به طور مکرر تکرار می‌شوند.

برای آنالیز و مشاهده مولکولی از نرم افزار های اویتو و VMD استفاده شده است [۵۶،۵۷]. با استفاده از

نرم افزار پکمول برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیکربندی اولیه تولید شده است [۵۷]. همچنین آنالیز

و مشاهده‌ی ساختارهای اتمی شبیه‌سازی شده از نرم افزار اویتو [۵۸].

فصل چہارم

نتائج و بحث

۱-۱۲ مقدمه

در این فصل با آشنایی که از مفاهیم اصلی و مبانی برنامه‌نویسی در دینامیک مولکولی به دست آورده‌ایم، بر پایه کد لمپس اقدام به شبیه‌سازی می‌کنیم. ما از نسخه تحت لینوکس برنامه که در تاریخ هشت فوریه دوهزار نوزده انتشار یافته، استفاده می‌کنیم. از آنجایی که بیش از یک شبیه‌سازی انجام شده است و قصد مقایسه بین شبیه‌سازی‌ها را داریم پس بهتر است، تمام شبیه‌سازی‌ها را بر اساس ساختار کلی یکسان انجام دهیم. اما با تغییرات در برخی از مولفه‌های شبیه‌سازی‌ها می‌توان تفاوت‌های به وجود آمده در نتایج را با هم مقایسه کرد. به این دلیل ابتدا ساختار کلی برنامه شبیه‌سازی را شرح می‌دهیم، سپس با توجه به هر مجموعه از شبیه‌سازی‌ها موارد تغییر داده شده را توضیح می‌دهیم.

۲-۱۲ مراحل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

۱-۲-۱۲ ساختار کلی شبیه‌سازی

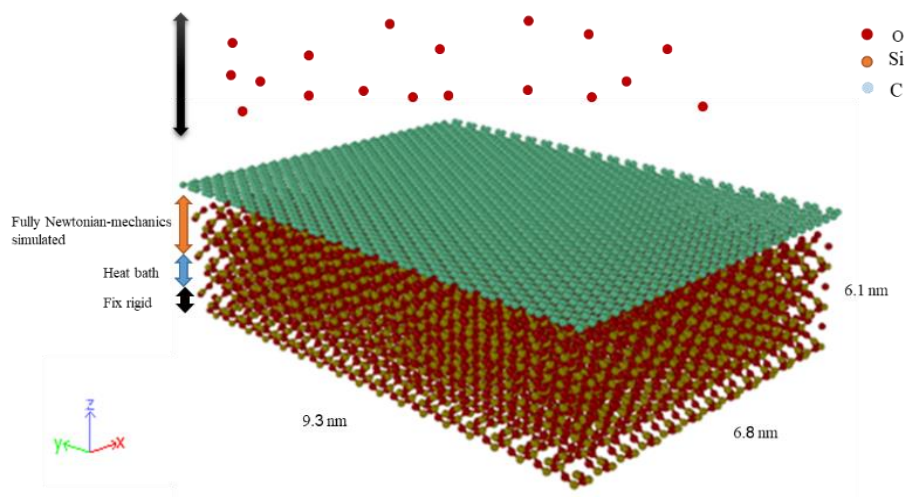
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بمباران گرافن تک لایه، لایه نشانی شده بر روی زیرلایه SiO_2 توسط اتم‌های اکسیژن پر انرژی با استفاده از نرم افزار LAMMPS انجام شده است. برهمکنش‌های بین اتمی، بین اتم‌های Si ، O و C توسط میدان نیروی واکنش پذیر (ReaxFF) توصیف می‌شود که در آن شکستن و باز ترکیب پیوند و همچنین واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی در حضور زیرلایه SiO_2 بررسی می‌شود [۴۹-۵۰]. برنامه شبیه‌سازی پارامترهای مورد نیاز میدان نیروی واکنش پذیر را از روی فایل پتانسیل موجود می‌خواند. اولین مرحله برای انجام شبیه‌سازی مورد نظر، ایجاد ساختار می‌باشد. در ابتدا فایل ورودی که شامل مشخصات ساختاری فضای شبیه‌سازی، تعداد ابعاد، نوع شرایط مرزی، و نوع واحدهای اندازه‌گیری

می‌باشد، به برنامه داده می‌شود. در این پروژه از سیستم ابعادی به نام Real استفاده شده است که در آن واحد انرژی کیلو کالری بر مول، زمان فمتو ثانیه و واحد طول بر حسب آنگستروم می‌باشد.

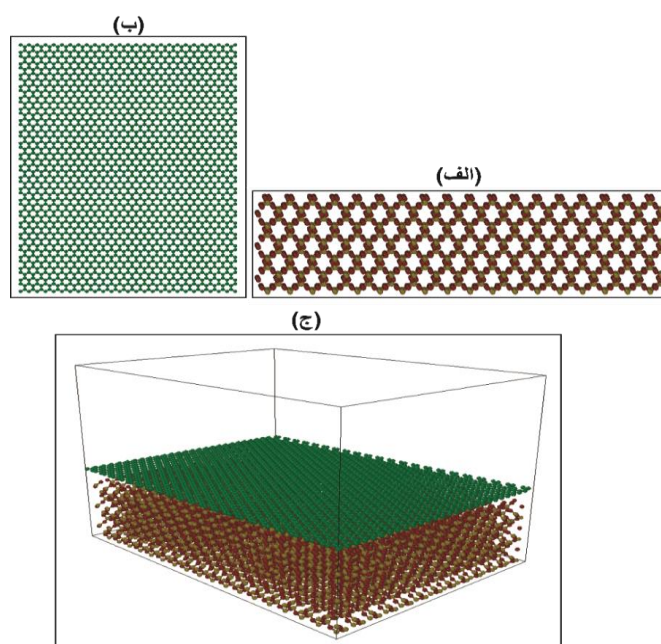
شبیه‌سازی در جعبه مکعب مستطیلی با ابعاد $6/8 \times 9/3 \times 6/1 \text{ nm}^3$ انجام شده است. ساختار فضای شبیه‌سازی سه بعدی، با شرایط مرزی متناوب در امتداد x و y است. صفحه‌ی گرافن انتخاب شده از نوع آرمیچر^۱ (دسته صندلی) در ابعاد $6/8 \times 9/3 \text{ nm}^2$ ، شامل ۲۳۷۶ اتم کربن و همچنین زیرلایه SiO_2 در ابعاد nm^3 $6/8 \times 9/3 \times 2/1$ ، شامل ۸۴۲۴ اتم اکسیژن و سیلیکون می‌باشد. در مجموع کل ساختار اولیه با تعداد ۱۰۸۰۰ اتم اکسیژن، سیلیکون و کربن با استفاده از نرم افزارهای PACKMOL و VMD ساخته شده‌است و به صورت فایل ورودی به برنامه داده شده است.

شکل (۴-۱) ساختار اولیه گرافن قرار داده شده روی زیرلایه SiO_2 می‌باشد که در آن ناحیه‌های مختلف و ابعاد شبیه‌سازی نشان داده شده است. شکل (۴-۲) نشان دهنده‌ی (الف) ساختار زیرلایه، (ب) ساختار اولیه گرافن و (ج) نمای کلی جعبه شبیه‌سازی می‌باشد. جعبه شبیه‌سازی مورد استفاده در این پروژه از سه ناحیه تشکیل شده است. ناحیه اول شامل مولکول‌های سیلیکون و اکسیژن بوده که تشکیل زیرلایه داده‌اند. ناحیه دوم، صفحه گرافن می‌باشد که به طور پیش فرض در فاصله‌ی $0/6 \text{ nm}$ از آخرین مولکول زیرلایه قرار داده شده است. ناحیه سوم که شامل اتم‌های اکسیژن ورودی برای بمباران صفحه گرافن می‌باشند و با فاصله-ی $0/6 \text{ nm}$ از آخرین اتم کربن گرافن تا بالای جعبه شبیه‌سازی، در هر چرخه وارد سیستم می‌شوند.

^۱ Armchair



شکل ۱۲-۱: ساختار اولیه گرافن قرار داده شده روی زیرلایه SiO_2



شکل ۱۲-۲: (الف) زیرلایه، (ب) گرافن اولیه، (ج) جعبه شبیه‌سازی.

الگوریتم مورد استفاده در طول شبیه‌سازی برای انتگرال‌گیری از معادلات حرکت، الگوریتم ورلت می‌باشد. با توجه به نوع سیستم گام زمانی 0.15 fs برای محاسبات انتگرال‌گیری انتخاب شده است. سرعت‌های اولیه

با استفاده از تابع توزیع ماکسول-بولتزمن و دمای انتخابی در شبیه‌سازی تولید شده است. در طول اجرای شبیه‌سازی، موقعیت اتم‌ها و داده‌ها در فایل خروجی دامپ^۱ برای تجزیه و تحلیل ذخیره شده اند. برای تجسم و عکس‌ها بعد از اجرا، از نرم افزارهای Ovito و VMD استفاده شده است.

۲-۲-۱۲ مراحل شبیه‌سازی

کریستال کوارتز α - (SiO_2) با ضخامت ۲/۱ nm در امتداد محور z به عنوان زیرلایه قرار داده شده است. سیستم اولیه که شامل SiO_2 و گرافن می‌باشد، در دمای 300°C (573 K) با استفاده از ترموستات برندنسن به مدت (۱/۵ ps) اجرا می‌شود تا سیستم به حالت تعادل اولیه برسد. در شبیه‌سازی برای اینکه سیستم از حالت تعادل خارج نشود، لایه‌ای به ضخامت ۰/۵ nm از انتهای زیرلایه فیکس^۲ شده تا ثابت بماند و در واکنش‌ها شرکت داده نشود. برای ایجاد تعادل دمایی در سیستم، لایه‌ای از اتم‌ها به ضخامت ۱ nm در بالای ناحیه فیکس شده، به حمام گرمایی متصل شده است که در آن از ترموستات برندنسن استفاده شده است.

برای ایجاد یکنواختی ورود اتم‌های اکسیژن به جعبه شبیه‌سازی، صفحه‌ی x و y در محل ورود اتم‌های اکسیژن، به $9 (3 \times 3)$ قسمت مساوی تقسیم‌بندی شده است و هر اتم اکسیژن در یکی از این نواحی وارد جعبه شبیه‌سازی می‌شود. در هر چرخه ۹ (فلو f_0) و ۱۸ (فلو $2f_0$) اتم اکسیژن به طور تصادفی از ارتفاع ۱ nm ۰/۶ بالای صفحه گرافن با سرعتی در راستای z- و با انرژی جنبشی 3 eV وارد جعبه می‌شوند. بعد از اتمام لایه نشانی اتم‌های اکسیژن وارد شده، سیستم برای حل دینامیک برخورد اولیه، وارد مرحله تعادل بدون ترموستات برای ۶۰۰۰ گام زمانی (۰/۹ ps) می‌شود. برای از بین بردن انرژی اضافی وارد شده

^۱ Dump

^۲ Fix

توسط اتم‌های اکسیژن پر انرژی، ترموستات برنارسن با ثابت دامپینگ^۱ دمایی ۷/۵ fs، برای ۱۶۰۰۰ گام زمانی بعدی (۲/۴ ps) در ناحیه‌ی حمام گرمایی روشن می‌شود. در مرحله بعدی، برای اینکه صفحه گرافن سرد شود تا به دمای ۳۰۰ °C برسد، ۲۰۰۰ گام زمانی (۰/۳ ps) برنامه اجرا می‌شود. مراحل بمباران برای ورود ۹ و ۱۸ اتم اکسیژن در هر چرخه، برای ۷۵ دفعه تکرار شده است. مدت زمان هر چرخه به مدت ps ۳/۶ و برای ۷۵ چرخه در مجموع ps ۲۷۰ بوده است.

۱۲-۳ بررسی تعادل

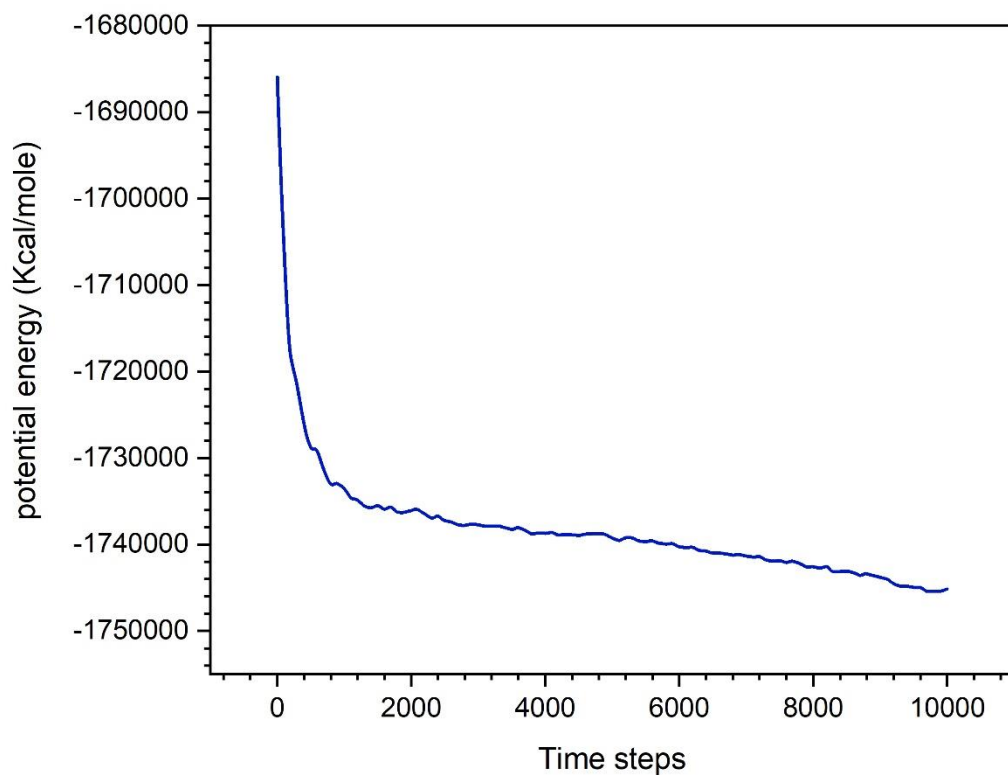
سیستم تحت شرایط اولیه لزوماً در حالت تعادل نیست و باید به تعادل برسد. روش‌های مختلفی برای بررسی تعادل وجود دارد از جمله پایستگی انرژی کل و ثابت بودن حجم، فشار یا دمای سیستم و خطی شدن میانگین مربع جابجایی می‌باشد. مقدار این کمیت‌های ترمودینامیکی در حین اجرای شبیه‌سازی دنبال می‌شود و زمانی که این کمیت‌ها به حد مناسب و پایداری رسیدند، مرحله به تعادل رساندن سامانه قطع می‌شود [۵۱]. در این تحقیق، از بررسی انرژی و دما در مدت ps ۱/۵ برای بررسی به تعادل رسیدن سیستم استفاده شده که در ادامه در مورد آن‌ها توضیح داده شده است.

۱۲-۳-۱ بررسی به تعادل رسیدن سامانه از طریق بررسی نمودار انرژی

بر حسب زمان

یکی از متغیرهایی که بر اساس آن می‌توان درباره‌ی به تعادل رسیدن سامانه اظهار نظر نمود، نمودار انرژی پتانسیل بر حسب زمان می‌باشد. در شکل (۱۲-۳) نمودار تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب زمان برای ۱۰۰۰۰ گام زمانی اولیه شبیه‌سازی (ps ۱/۵) نشان داده شده است.

^۱ Damping Constant



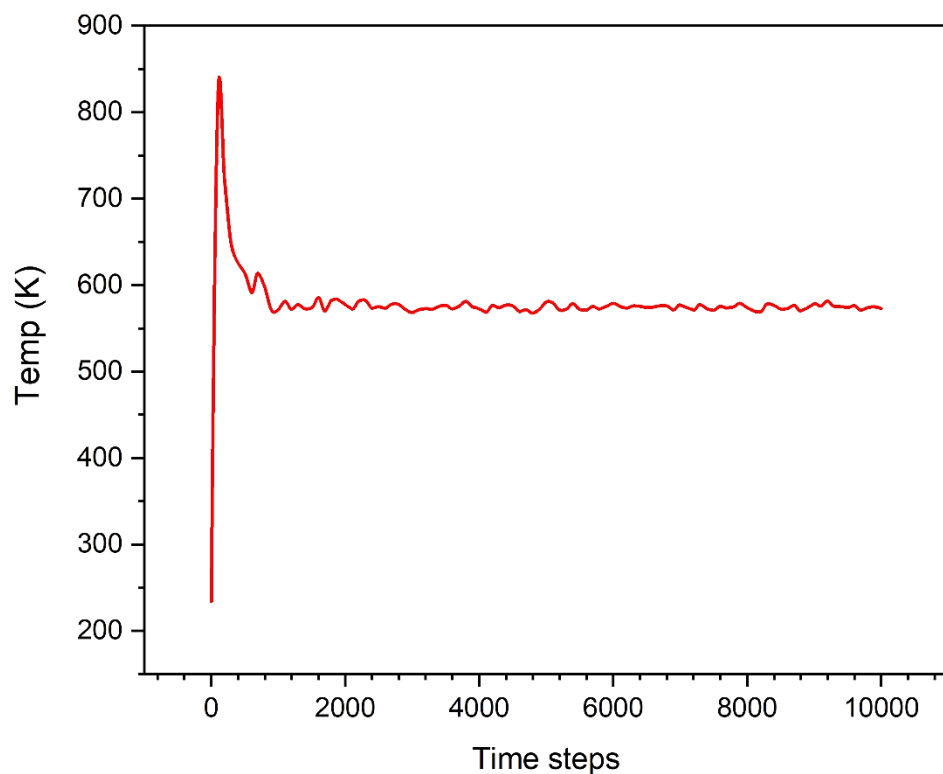
شکل ۱۲-۳: نمودار انرژی پتانسیل سیستم بر حسب زمان.

از شکل (۱۲-۳) می‌توان دریافت که درگام‌های زمانی اولیه شبیه‌سازی، سطح انرژی پتانسیل بالا بوده است که در این حالت سیستم ناپایدار می‌باشد ولی با گذشت زمان مقدار انرژی به تدریج کاهش یافته و در نهایت حول مقداری نوسان می‌کند که نشان دهنده‌ی رسیدن سیستم به حالت تعادل می‌باشد.

بررسی به تعادل رسیدن سامانه از طریق بررسی نمودار دما بر حسب زمان

برای اطمینان حاصل یافتن از رسیدن به تعادل، کمیت دما نیز مورد بررسی قرار گرفته است. سیستم با

استفاده از ترموستات برنسن در دمای ۵۷۳ k به تعادل رسیده است.



شکل ۴-۱۲: نمودار دمای سیستم بر حسب زمان.

در شکل (۴-۱۲) تغییرات دما نسبت به زمان برای ۱۰۰۰۰ گام اولیه شبیه‌سازی (۱/۵ ps) نشان داده شده است. بعد از گذشت زمان ۰/۱۵ ps دمای سیستم حول مقدار ۵۷۳ k نوسان می‌کنند و این متغییر ترمودینامیکی در طول شبیه‌سازی ثابت مانده است که بیانگر به تعادل رسیدن سیستم می‌باشد.

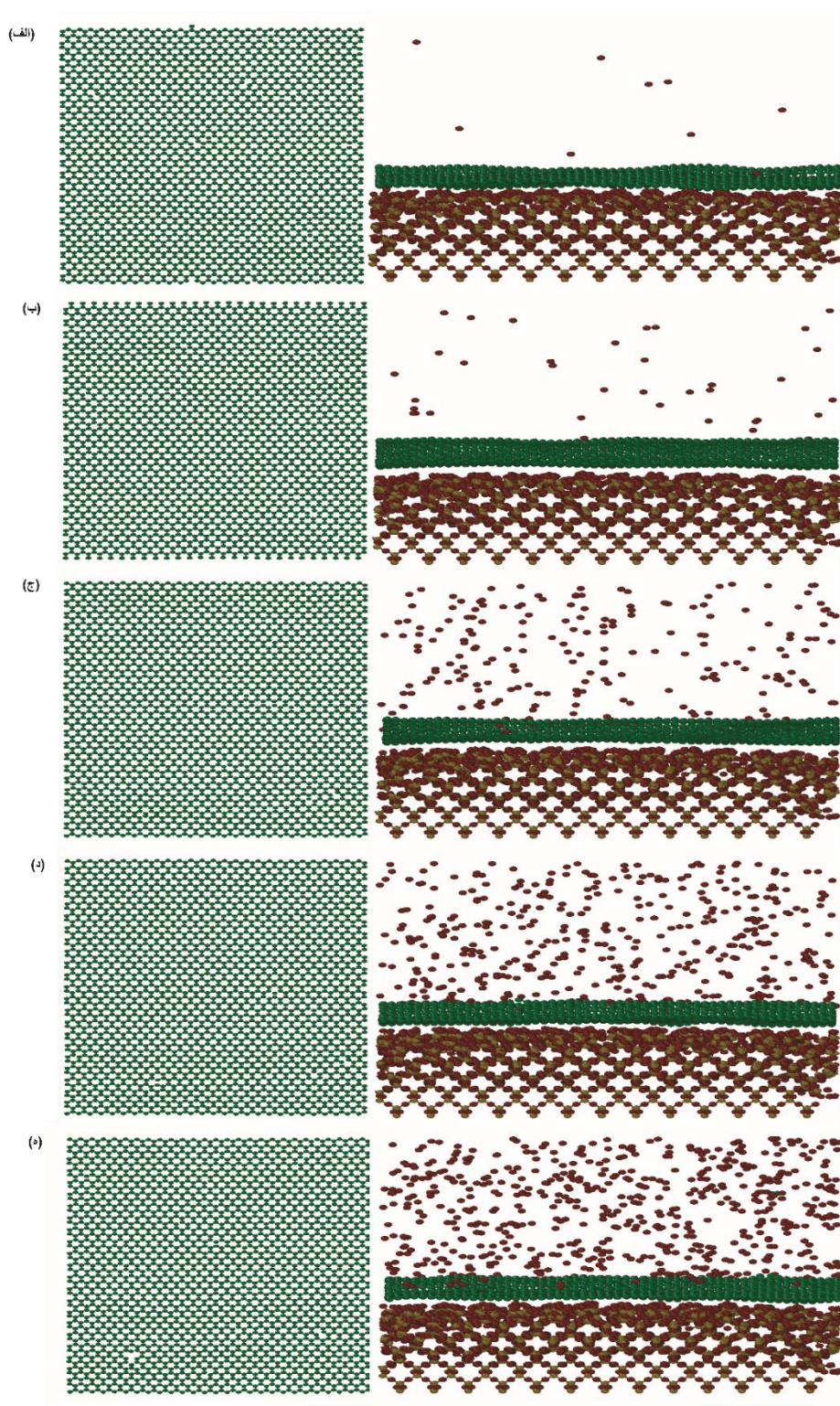
۴-۱۲ نتایج شبیه‌سازی

فرایند حکاکی گرافن، توسط بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی‌های ۳، ۶، ۹ و ۱۲ eV و با شار f_0 و $2f_0$ انجام

شده است. یون‌های اکسیژن به صورت تصادفی و با سرعت متناسب با انرژی‌های مشخص شده وارد جعبه شبیه‌سازی شده اند. بعد از اتمام شبیه‌سازی‌های انجام شده، فایل‌های خروجی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و نتایج شبیه‌سازی توضیح داده شده است.

۱۲-۴-۱ حکاکی گرافن

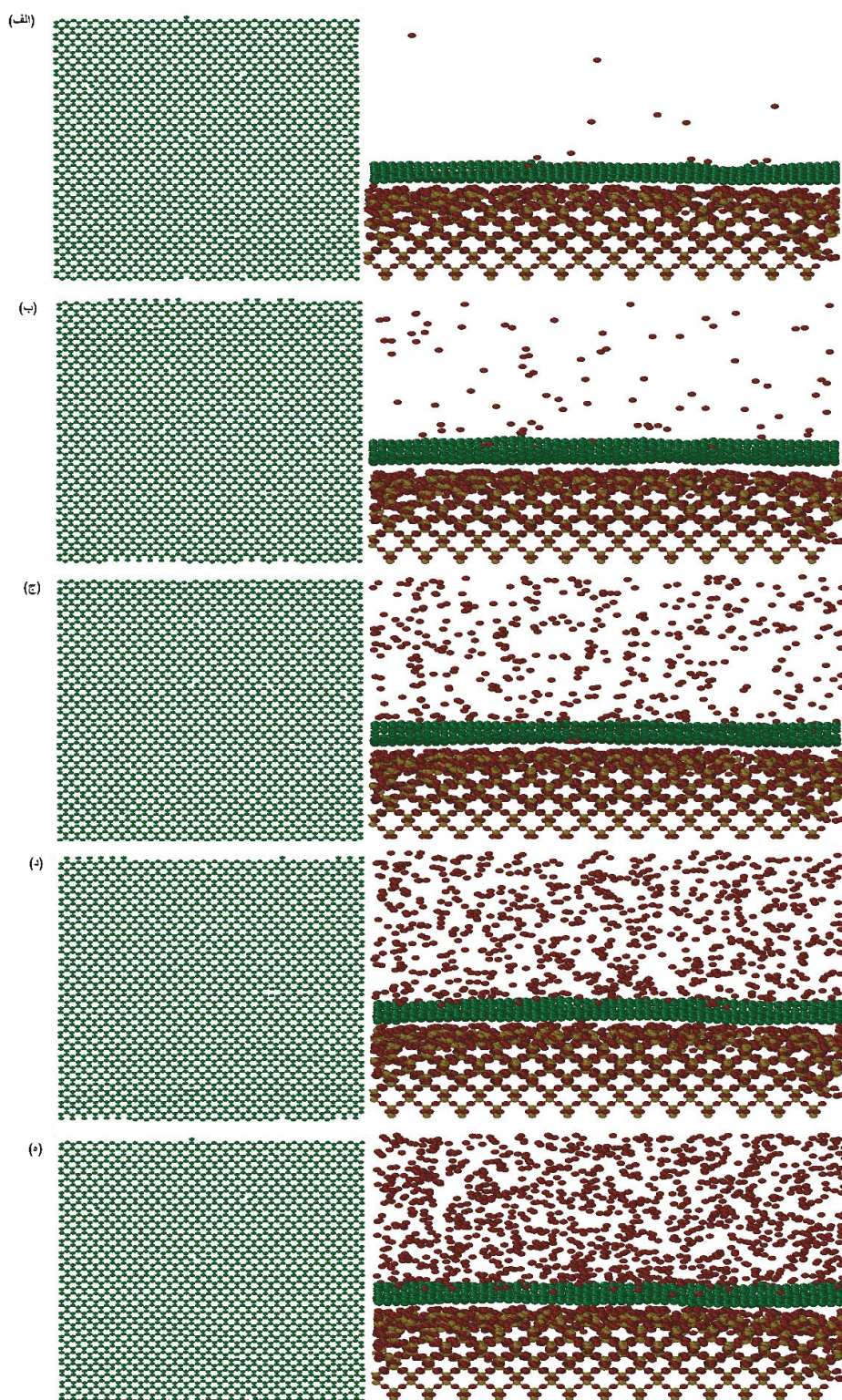
شکل (۴-۵) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با فلو f_0 و انرژی 3 eV در زمان‌های ۵۴، ۱۰۸، ۱۶۲، ۲۱۶ و ۲۷۰ ps نشان داده شده است. همانطور که در شکل (الف) مشاهده می‌شود، در زمان ۵۴ ps فقط در چند ناحیه، تعدادی از پیوندهای کربن آسیب دیده اند، بنابراین آسیب وارد شده به صفحه گرافن بسیار ناچیز بوده است. شکل (ب) بمباران در زمان ۱۰۸ ps نشان داده شده است، تعدادی از پیوندهای C-C شکسته شده است ولی در مجموع آسیب وارد شده بسیار ناچیز است. در زمان ۱۶۲ ps که در شکل (ج) نمایش داده شده است، با افزایش زمان شبیه‌سازی که موجب افزایش اتم‌های اکسیژن ورودی به سیستم شده است، تعداد پیوندهای شکسته شده‌ی کربن افزایش یافته است. در شکل (د) بمباران صفحه در زمان ۲۱۶ ps نشان داده شده است، در برخی نواحی که در آن‌ها تعدادی از پیوندهای کربن در زمان‌های قبلی دچار آسیب شده بوده، باز ترکیب رخ داده است و پیوند C-C تشکیل شده است، همچنین در برخی از نواحی دیگر تعدادی از پیوندهای کربن از بین رفته‌اند. شکل (ه) در زمان ۲۷۰ ps نشان داده شده است، همانند زمان قبلی، در تعدادی از نواحی که پیوند کربن شکسته و سبب ایجاد حفره شده بود، شاهد بازترکیب و همچنین در برخی نواحی دیگر شاهد شکستن پیوندهای کربن بوده‌ایم که موجب حکاکی صفحه گرافن شده است. به طور کلی می‌توان از شکل (۴-۵) نتیجه گیری کرد که با افزایش زمان شبیه‌سازی، ما شاهد شکست و بازترکیب پیوندهای C-C بوده‌ایم و صفحه گرافن دچار آسیب ناچیز و حفره‌های اندکی در آن ایجاد شده است.



شکل ۱۲-۵: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 3 eV در زمان های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps.

در شکل (۴-۶) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 3 eV در زمان‌های ۵۴، ۱۰۸، ۱۶۲، ۲۱۶ و 270 ps نشان داده شده است. شکل (الف) در زمان 54 ps می‌باشد، تعدادی از پیوندهای کربن شکسته شده‌اند و شاهد تعدادی حفره در صفحه گرافن هستیم. شکل (ب) در زمان 108 ps می‌باشد، شاهد باز ترکیب پیوندهای C-C شکسته شده در زمان‌های قبلی شبیه‌سازی و همچنین آسیب پیوندهای کربن جدید می‌باشیم. شکل (ج) در زمان 162 ps می‌باشد، روند فرآیند حکاکی افزایش یافته است و همانند زمان‌های قبلی شاهد شکستن و بازترکیب پیوندهای کربن بوده‌ایم ولی آسیب صفحه گرافن همچنان ناچیز است. شکل (د) برای زمان 216 ps نشان داده شده است، تعدادی از پیوندهای کربن شکسته شده در زمان‌های قبلی، باز ترکیب و همچنین تعدادی از پیوندهای کربن شکسته شده‌اند. شکل (ه) زمان 270 ps می‌باشد، شاهد پیوندهای کربن شکسته شده بیشتری بوده‌ایم و در نتیجه میزان آسیب وارده به صفحه گرافن افزایش یافته است. با دقت در شکل (۴-۱۷) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش زمان شبیه‌سازی، اتم‌های اکسیژن بیشتری وارد سیستم شده‌اند که به دنبال آن برخورد با صفحه گرافن افزایش یافته است و در نتیجه تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده بیشتر شده است.

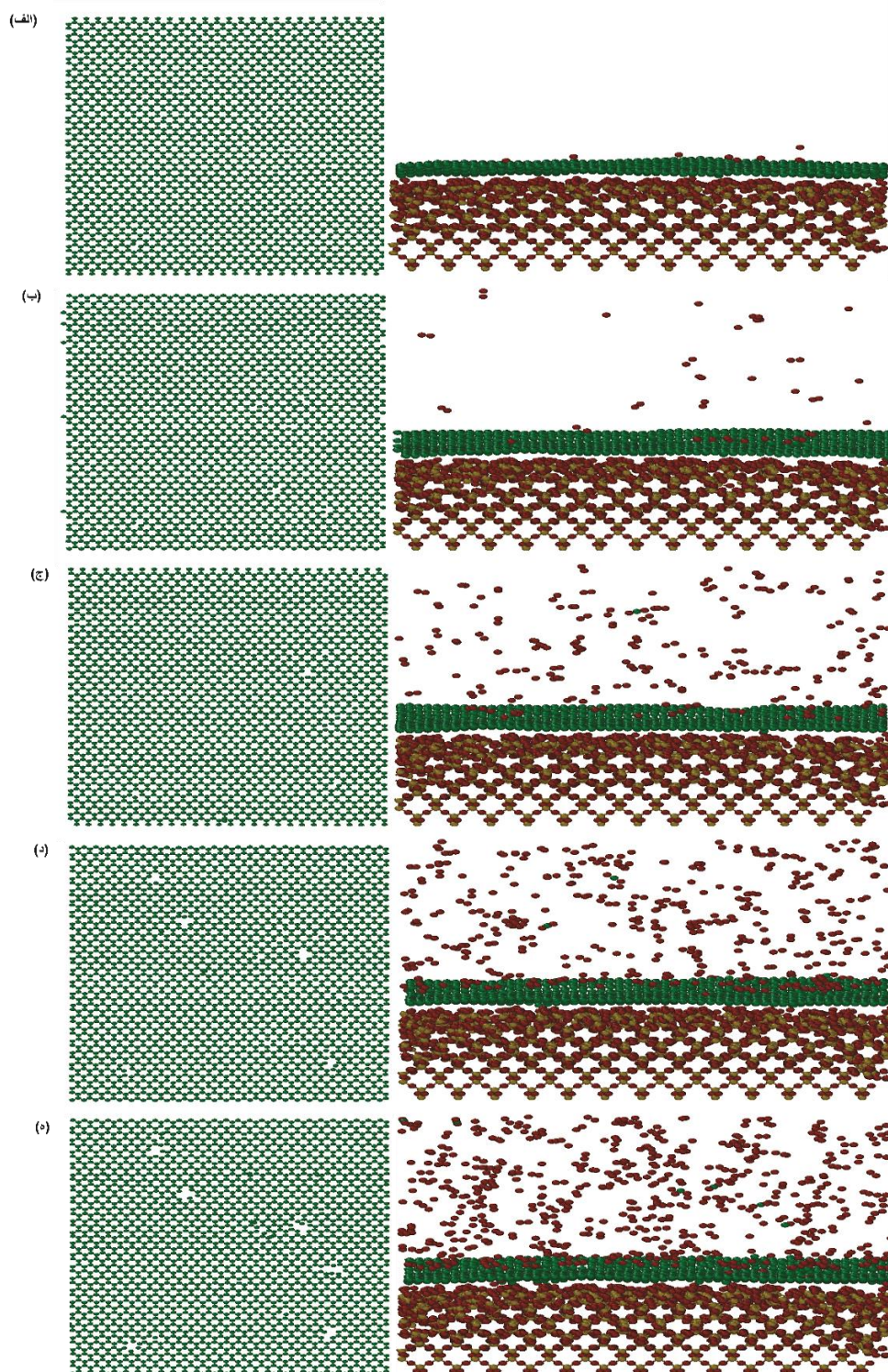
با مقایسه دو شکل (۴-۵) و (۴-۶) که برای بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی 3 eV و به ازای دو فلو مختلف نمایش داده شده است می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، با افزایش شار ذرات فرودی از f_0 به $2f_0$ ، تعداد یون‌های بمباران کننده صفحه گرافن بیشتر شده است و در نتیجه تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه گرافن افزایش یافته است و موجب افزایش نرخ حکاکی صفحه گرافن شده است.



شکل ۱۲-۶: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 3 eV در زمان های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) 270 ps .

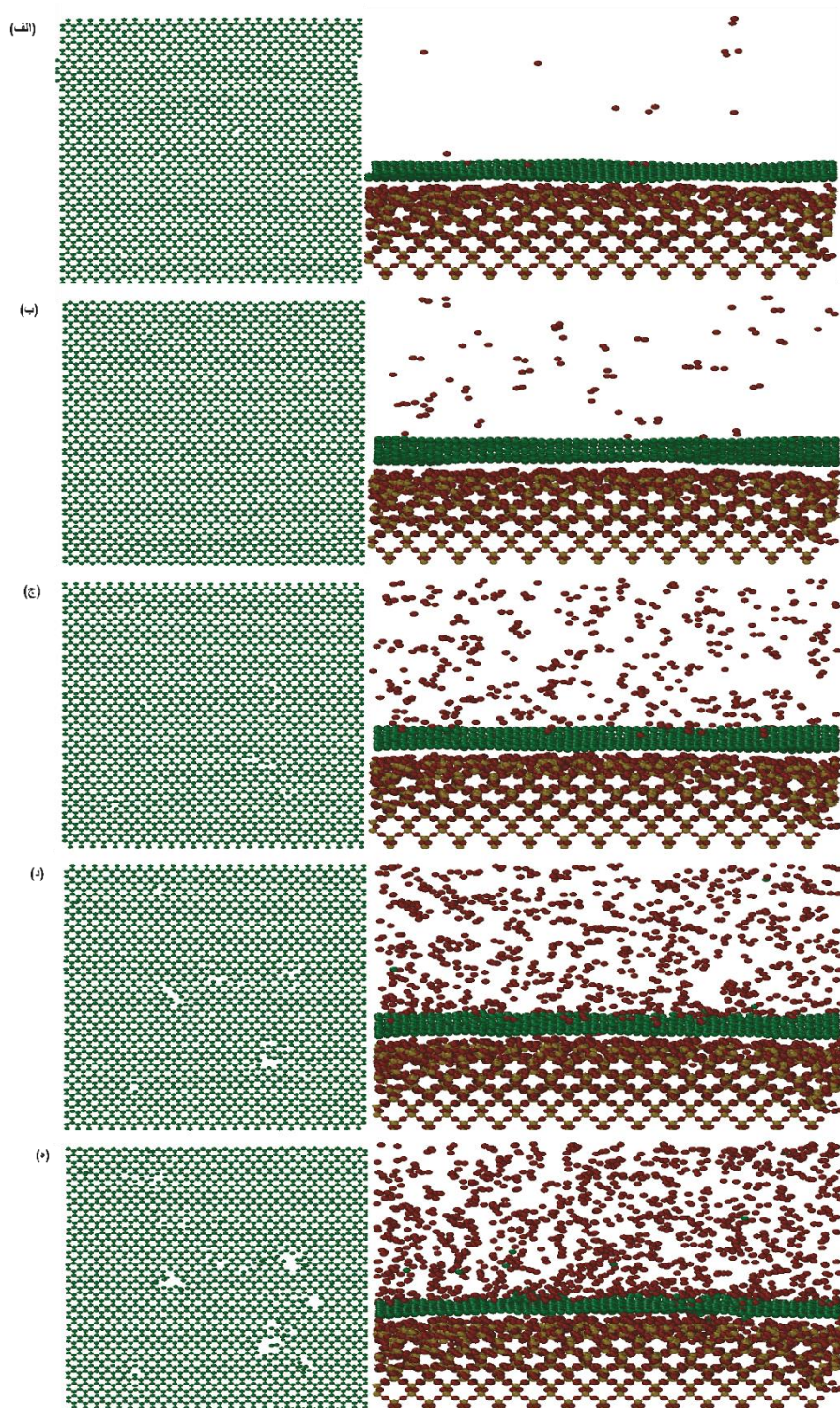
شکل (۴-۷) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و با انرژی eV ۶ در زمان‌های ۵۴، ۱۰۸، ۱۶۲، ۲۱۶ و ۲۷۰ ps نشان داده شده است. همانطور که در شکل (الف) مشاهده می‌شود، در زمان ۵۴ ps در چند ناحیه، تعدادی از پیوندهای کربن آسیب دیده‌اند و آسیب صفحه گرافن بسیار ناچیز بوده است. شکل (ب) زمان ۱۰۸ ps نشان داده شده است، در این زمان تعداد بیشتری از پیوندهای C-C شکسته و باعث ایجاد تعدادی حفره شده است. زمان ۱۶۲ ps در شکل (ج) نمایش داده شده است، با افزایش زمان شبیه سازی به دلیل افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن ورودی به سیستم، تعداد پیوندهای شکسته شده نیز افزایش یافته است و همچنین شاهد بازترکیب تعدادی از پیوندهای کربن شکسته شده در برخی از نواحی بوده‌ایم. شکل (د) برای زمان ۲۱۶ ps می‌باشد، همانند زمان قبلی بازترکیب و شکست پیوند را داشته‌ایم و حفره‌هایی با تعداد و اندازه بزرگتر ایجاد شده است. در شکل (ه) که برای زمان ۲۷۰ ps نشان داده شده است، شاهد بازترکیب تعداد کمی از پیوندهای کربن بوده‌ایم و همچنین تعداد بیشتری از پیوندهای C-C شکسته و آسیب دیده‌اند و حفره‌هایی با اندازه بزرگتر و تعداد بیشتر ایجاد شده است.

با توجه به شکل (۴-۷) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش زمان شبیه‌سازی، شاهد شکست و بازترکیب پیوندهای C-C خواهیم بود و از آنجایی که تعداد پیوندهای کربن آسیب دیده و شکسته شده از تعداد پیوندهای C-C بازترکیب شده بیشتر بوده است، صفحه گرافن دچار آسیب و حفره‌هایی در آن ایجاد شده است. در زمان‌های ۵۴ تا ۲۱۶ ps تعداد پیوندهای کربنی که بازترکیب و شکسته شده‌اند، اختلاف چندانی نداشته‌اند و آسیب صفحه گرافن ناچیز بوده است اما در زمان ۲۷۰ ps تعداد پیوندهای شکسته شده از تعداد پیوندهای بازترکیب شده بیشتر بوده است و به همین دلیل نرخ حکاکی افزایش یافته است و صفحه گرافن دچار آسیب بیشتری شده است.



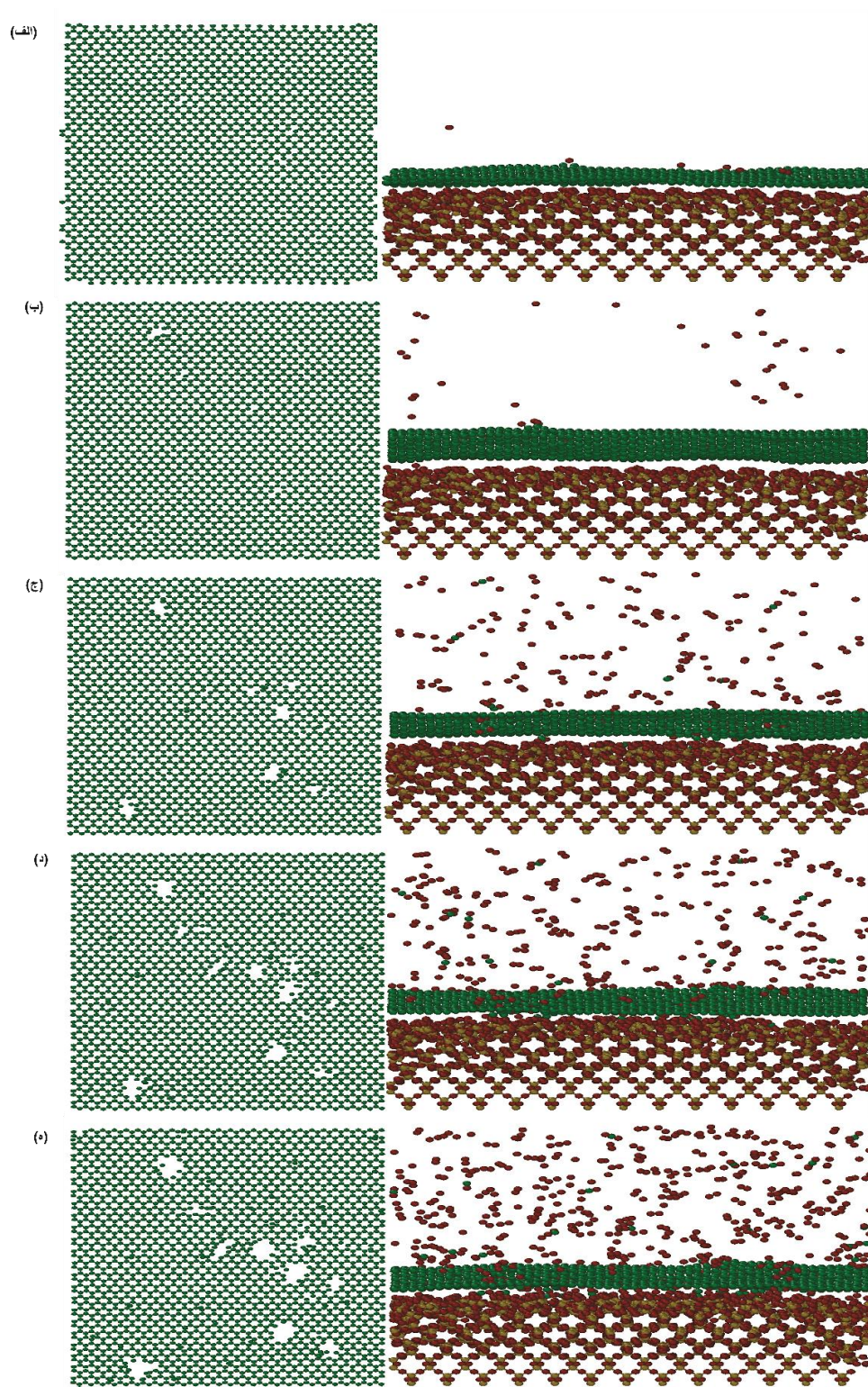
شکل ۱۲-۷: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 6 eV در زمان های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps.

شکل (۴-۸) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 6 eV در زمان‌های 54 ، 108 ، 162 ، 216 و 270 ps نشان داده شده است. شکل (الف) برای زمان 54 ps می‌باشد، تعدادی از پیوندهای کربن شکسته شده و تعدادی حفره در صفحه گرافن ایجاد شده است. شکل (ب) برای زمان 108 ps می‌باشد، شاهد باز ترکیب پیوندهای C-C شکسته شده در زمان‌های قبلی و همچنین شکسته شدن پیوندهای کربن و ایجاد حفره در گرافن بوده‌ایم. شکل (ج) برای زمان 162 ps می‌باشد، روند فرآیند حکاکی افزایش یافته است و همانند زمان‌های قبلی ما شاهد شکستن و بازترکیب پیوندهای کربن بوده‌ایم. شکل (د) برای زمان 216 ps می‌باشد، فرآیند همانند زمان‌های قبلی بوده است و تعداد پیوندهای کربن شکسته شده افزایش یافته و ما شاهد حفره‌های بزرگ می‌باشیم. شکل (ه) در زمان 270 ps می‌باشد، شاهد تعداد پیوندهای کربن شسته شده بیشتری بوده‌ایم و در نتیجه میزان آسیب وارد شده به صفحه گرافن و اندازه و تعداد حفره‌های ایجاد شده افزایش یافته است. با مقایسه دو شکل (۴-۷) و (۴-۸) که برای بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی 6 eV و دو فلو مختلف نمایش داده شده است می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، با افزایش شار ذرات فرودی از f_0 به $2f_0$ ، تعداد یون‌های بمباران کننده صفحه گرافن بیشتر شده و در نتیجه نرخ حکاکی افزایش یافته است.



شکل ۸-۱۲: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 6 eV در زمان های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps.

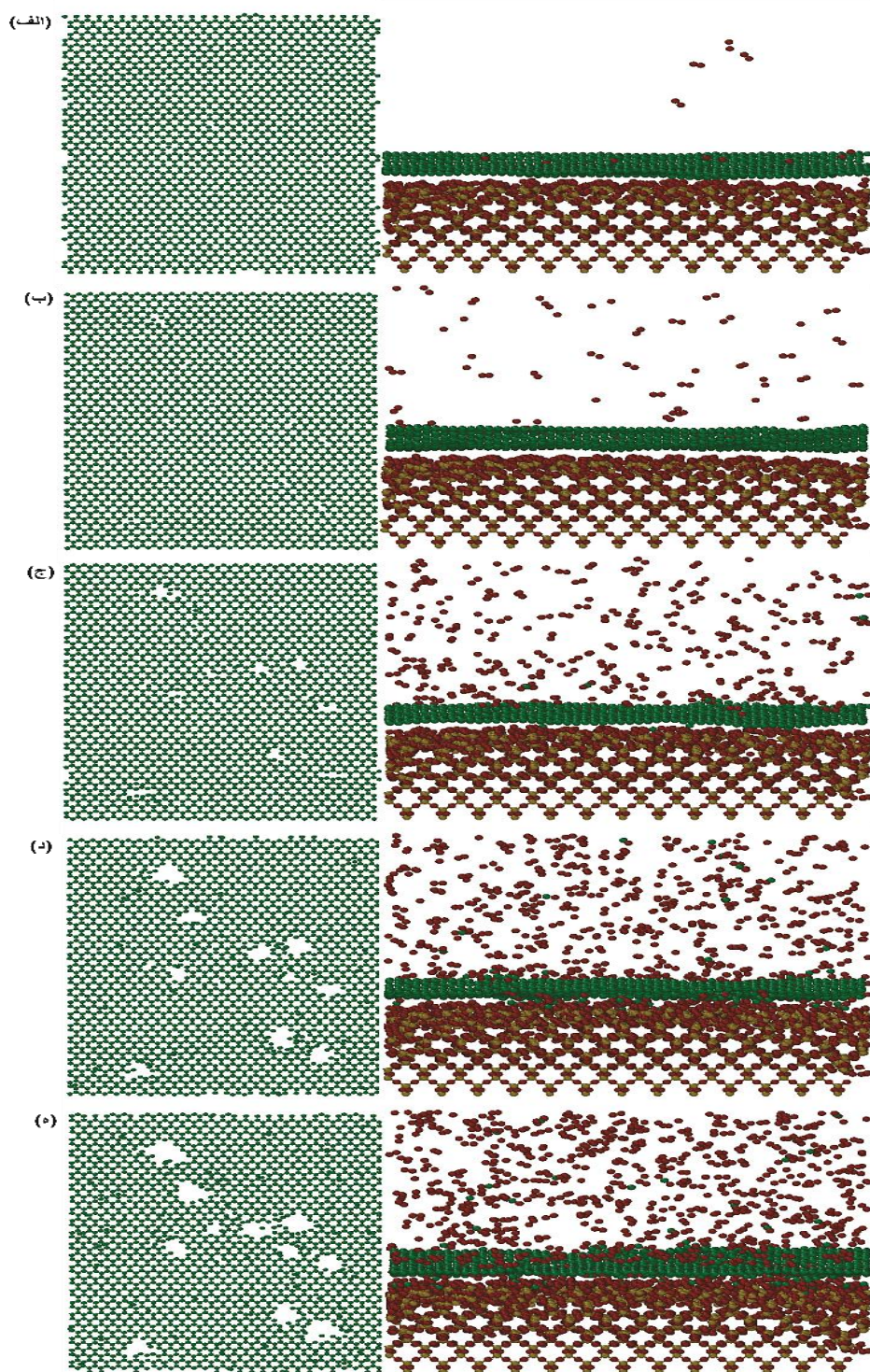
شکل (۴-۹) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و با انرژی eV ۹ در زمان‌های ۵۴، ۱۰۸، ۱۶۲، ۲۱۶ و ۲۷۰ ps نشان داده شده است. شکل (الف) در زمان ۵۴ ps، شکل (ب) در زمان ۱۰۸ ps، شکل (ج) در زمان ۱۶۲ ps، شکل (د) در زمان ۲۱۶ ps و شکل (ه) در زمان ۲۷۰ ps نشان داده شده است. روند فرآیند حکاکی همانند انرژی‌های قبلی انجام شده است و در زمان‌های مختلف شاهد آسیب، شکست و باز ترکیب پیوندهای کربن بوده‌ایم. با افزایش زمان شبیه‌سازی که سبب افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن ورودی می‌شود، پیوندهای C-C بیشتری شکسته و یا دچار آسیب شده اند و بنابراین تعداد و اندازه حفره ایجاد شده است با افزایش زمان، افزایش یافته است. در زمان‌های انتهایی شبیه‌سازی، تعداد پیوندهای کربن آسیب دیده و شکسته شده بیشتر از تعداد پیوندهای کربن بازترکیب شده بوده است و به همین اندازه و تعداد حفره‌های ایجاد شده افزایش یافته است و صفحه گرافن دچار آسیب بیشتری شده است و نرخ حکاکی افزایش پیدا کرده است.



شکل ۹-۱۲: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 9 eV در زمان های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps.

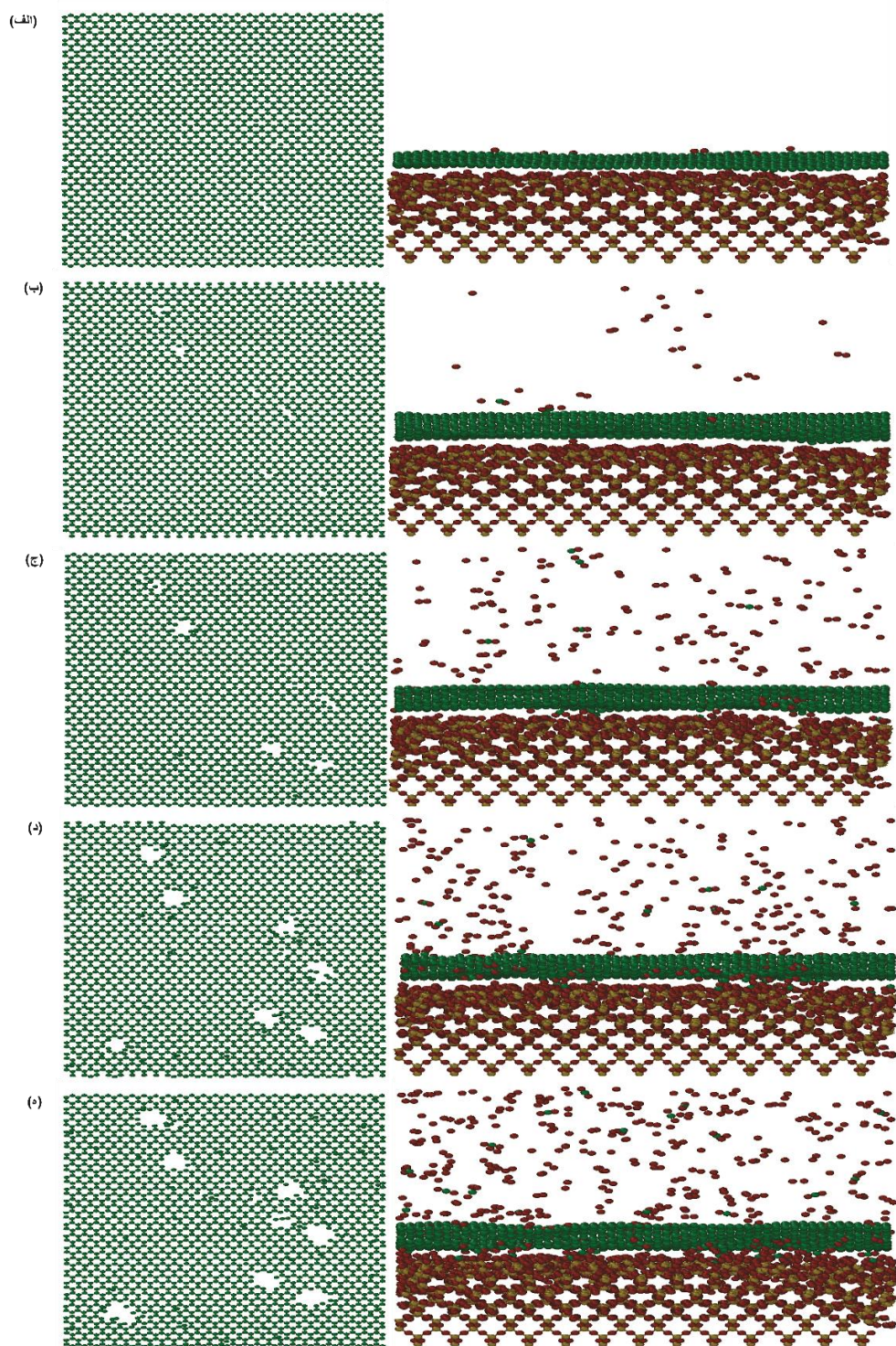
در شکل (۴-۱۰) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 9 eV در زمان‌های 54 ps ، 108 ps ، 162 ps و 270 ps نشان داده شده است. شکل (الف) در زمان 54 ps ، شکل (ب) در زمان 108 ps ، شکل (ج) در زمان 162 ps ، شکل (د) در زمان 216 ps و شکل (ه) در زمان 270 ps می‌باشند. روند فرآیند حکاکی همانند انرژی‌های قبلی انجام شده است و در زمان‌های مختلف شاهد آسیب، شکست و باز ترکیب پیوندهای کربن بوده‌ایم. با افزایش زمان شبیه‌سازی، تعداد پیوندهای C-C شکسته شده و یا آسیب دیده افزایش یافته است، بنابراین تعداد و اندازه حفره ایجاد شده افزایش یافته است. در زمان 216 ps فقط تعداد محدودی از پیوندهای C-C شکسته شده زمان‌های قبلی، باز ترکیب شده‌اند. همچنین در زمان 270 ps ، باز ترکیب ناچیز بوده است. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در زمان‌های انتهایی شبیه‌سازی، تعداد پیوندهای کربن آسیب دیده و شکسته شده بیشتر از تعداد پیوندهای کربن باز ترکیب شده بوده است و به همین دلیل اندازه و تعداد حفره‌های ایجاد شده افزایش یافته است و صفحه گرافن دچار آسیب بیشتری شده است و نرخ حکاکی افزایش پیدا کرده است.

با مقایسه دو شکل (۴-۹) و (۴-۱۰) که برای بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی یکسان 9 eV و دو فلو مختلف نمایش داده شده است می‌توان به این نتیجه دست یافت که، با افزایش شار ذرات فرودی از f_0 به $2f_0$ ، تعداد یون‌های بمباران کننده افزایش یافته است و در نتیجه تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه گرافن بیشتر شده است و حکاکی با سرعت بیشتری انجام شده است.



شکل ۱۰-۱۲: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 9 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps.

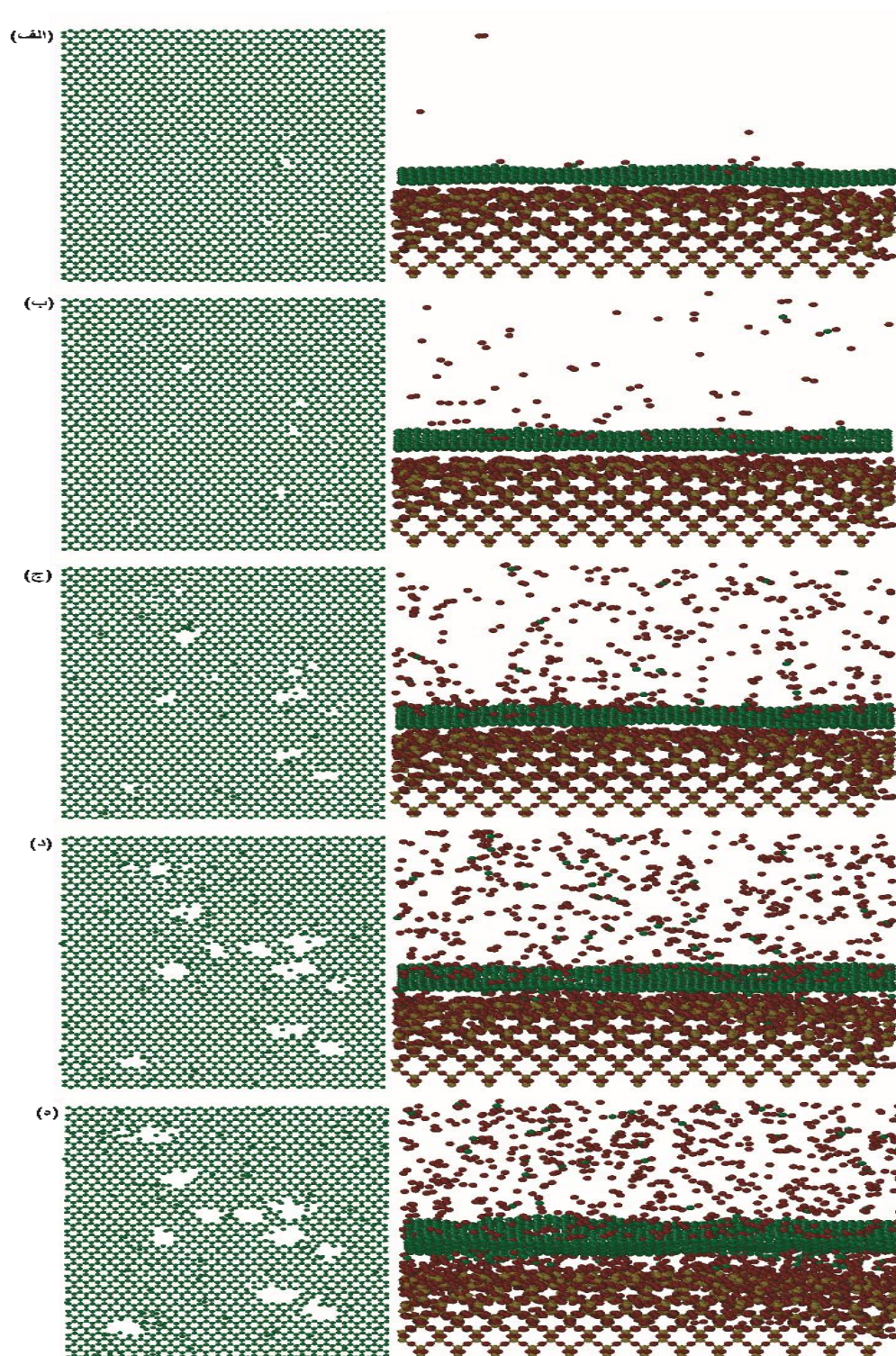
در شکل (۴-۱۱) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و با انرژی 12 eV در زمان‌های 54 ps ، 108 ps ، 162 ps و 216 ps نشان داده شده است. شکل (الف) در زمان 54 ps ، شکل (ب) در زمان 108 ps ، شکل (ج) در زمان 162 ps ، شکل (د) در زمان 216 ps و شکل (ه) در زمان 270 ps نشان داده شده است. روند فرآیند حکاکی همانند انرژی‌های قبلی انجام شده است و در زمان‌های مختلف شاهد آسیب، شکست و باز ترکیب پیوندهای کربن بوده‌ایم. با افزایش زمان شبیه‌سازی که سبب افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن ورودی می‌شود، پیوندهای C-C بیشتری شکسته و یا دچار آسیب شده اند. به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در زمان‌های انتهایی شبیه‌سازی، تعداد پیوندهای کربن آسیب دیده و شکسته شده بیشتر از تعداد پیوندهای کربن بازترکیب شده بوده است. بعضی از حفره‌های ایجاد شده در زمان‌های قبلی اندازه‌شان بزرگتر شده و در برخی نواحی حفره‌های جدیدی شکل گرفته است و صفحه گرافن دچار آسیب بیشتری شده است و نرخ حکاکی افزایش یافته است.



شکل ۱۱-۱۲: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار f_0 و انرژی 12 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps.

شکل (۴-۱۲) نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی eV ۱۲ در زمان‌های ۵۴، ۱۰۸، ۱۶۲، ۲۱۶ ps و ۲۷۰ ps نشان داده شده است. شکل (الف) در زمان ۵۴ ps، شکل (ب) در زمان ۱۰۸ ps، شکل (ج) در زمان ۱۶۲ ps، شکل (د) در زمان ۲۱۶ ps و شکل (ه) در زمان ۲۷۰ ps نشان داده شده است. روند فرآیند حکاکی همانند انرژی‌های قبلی ولی با شدت بیشتری انجام شده است و در زمان‌های مختلف شاهد آسیب، شکست و باز ترکیب پیوندهای کربن بوده‌ایم. در این مرحله شاهد باز ترکیب اندکی پیوندهای کربن بوده‌ایم و تعداد پیوندهای آسیب دیده و شکسته شده بیشتر از تعداد باز ترکیب شده بوده است و روند فرآیند حکاکی با سرعت بیشتری انجام شده است. به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در زمان‌های انتهایی شبیه‌سازی، تعداد پیوندهای کربن آسیب دیده و شکسته شده بیشتر از تعداد پیوندهای کربن باز ترکیب شده بوده است. بعضی از حفره‌های ایجاد شده در زمان‌های قبلی اندازه‌شان بزرگتر شده و در برخی نواحی جدید حفره‌های شکل گرفته است و صفحه گرافن دچار آسیب بیشتری شده است. با دقت در شکل (۴-۱۲) می‌توان نتیجه‌گیری کرد، که افزایش زمان باعث افزایش فرآیند حکاکی گرافن شده است. با مقایسه دو شکل (۴-۱۱) و (۴-۱۲) که برای بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی eV ۱۲ و دو فلو مختلف نمایش داده شده است می‌توان نتیجه گرفت که، با افزایش شار ذرات فرودی از f_0 به $2f_0$ ، تعداد یون‌های بمباران کننده صفحه گرافن افزایش یافته است و در نتیجه تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه گرافن بیشتر شده است.

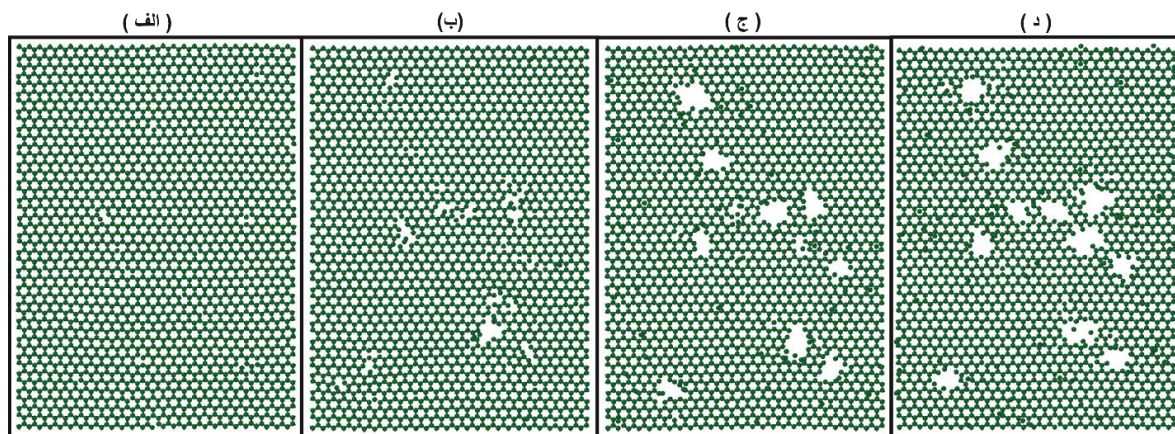
انرژی eV ۱۲ و فلو $2f_0$ بالاترین انرژی و بیشترین فلو شبیه‌سازی شده در این پژوهش بوده است که در آن صفحه گرافن بیشترین آسیب در اثر برخورد اتم‌های اکسیژن ورودی دیده است و سوراخ‌هایی با تعداد بیشتر و اندازه بزرگتری ایجاد شده است.



شکل ۱۲-۱۳: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های

اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی 12 eV در زمان‌های (الف) ۵۴، (ب) ۱۰۸، (ج) ۱۶۲، (د) ۲۱۶، (ه) ۲۷۰ ps.

شکل (۴-۱۳) نشان دهنده نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ و انرژی‌های (الف) ۳، (ب) ۶، (ج) ۹ و (د) 12 eV در زمان 180 ps می‌باشد. در انرژی 3 eV که کم‌ترین انرژی اتم‌های ورودی در این شبیه‌سازی بوده است، در صفحه گرافنی فقط تعداد محدودی از پیوندهای کربن شکسته و آسیب دیده‌اند و آسیب وارد شده به گرافن ناچیز بوده است. در انرژی 12 eV که بیشترین انرژی بوده است، بیشترین آسیب به گرافن وارد شده است. به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش انرژی از ۳ به 12 eV ، تعداد پیوندهای کربن شکسته شده و روند فرآیند حکاکی افزایش یافته است و اندازه و تعداد حفره‌های تشکیل شده افزایش پیدا کرده است و مقدار پارامتر آسیب بیشتر شده است.



شکل ۱۲-۱۳: نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با شار $2f_0$ در زمان 180 ps در انرژی‌های (الف) ۳، (ب) ۶، (ج) ۹، (د) 12 eV .

۲-۴-۱۲ تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی معیار ارزشمندی برای توصیف ساختار سامانه‌ها است. پوسته‌ی کروی به ضخامت Δr را در فاصله‌ی r از یک ذره‌ی خاص در نظر می‌گیریم. حجم این پوسته برابر است با:

$$V = \frac{4}{3} \pi (r + \Delta r)^3 - \frac{4}{3} \pi r^3 \approx 4\pi r^2 \Delta r \quad (۴-۱)$$

اگر تعداد ذره‌ها در واحد حجم برابر ρ باشد، تعداد کل ذره‌ها در پوسته برابر $4\pi\rho r^2\Delta r$ است و بنابراین تعداد اتم‌ها در این عنصر حجمی با فاصله به صورت r^2 تغییر می‌کند.

تابع توزیع شعاعی $g(r)$ احتمال پیدا شدن یک ذره را در فاصله‌ی r از یک ذره‌ی دیگر بیان می‌کند. بنابراین $g(r)$ بدون بعد است. در یک بلور، تابع توزیع شعاعی دارای بی نهایت قله‌های تیز است که فاصله و ارتفاع آن‌ها ویژگی مشخصه‌ی ساختار شبکه‌ای است. برای یک دستگاه N ذره‌ای، در حجم V (با چگالی ρ) تابع توزیع شعاعی با عبارت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \rangle \quad (2-4)$$

که در آن $\langle \rangle$ ، میانگین‌گیری روی زمان است. برای محیط‌های همگن یکنواخت، آرایش اتم‌ها فقط تابعی از فاصله‌ی بین اتمی است و جهت بردار $\vec{r}$ در نظر گرفته نمی‌شود. و از آنجایی که $r_{ij} = r_{ji}$ می‌توان نوشت:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (3-4)$$

با انتگرال‌گیری روی r در طرفین رابطه‌ی (۳-۴) داریم:

$$\rho \int g(r) dr = \frac{2}{N} \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \int \delta(r - r_{ij}) \rangle = \frac{2}{N} \frac{N(N-1)}{2} = N - 1 \cong N \quad (4-4)$$

مقدار کمیت $\frac{\rho}{N-1} g(r) V(r, \Delta r)$ که در آن، حجم بین پوسته‌های کروی به شعاع r و $r + \Delta r$ را مشخص می‌کند، احتمال آن است که یک اتم در یک پوسته‌ی کروی اتم دیگر، با شعاع r و ضخامت Δr قرار گیرد. رابطه‌ی (۴-۴) را به شکل زیر بازنویسی می‌کنیم:

$$\rho \sum_{\Delta r} g(r) V(r, \Delta r) = \frac{2}{N} \sum_{\Delta r} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r \rangle \quad (5-4)$$

با معرفی $N(r, \Delta r)$ که برابر با تعداد ذره‌های سامانه با فاصله‌ی جدایی r و Δr است،

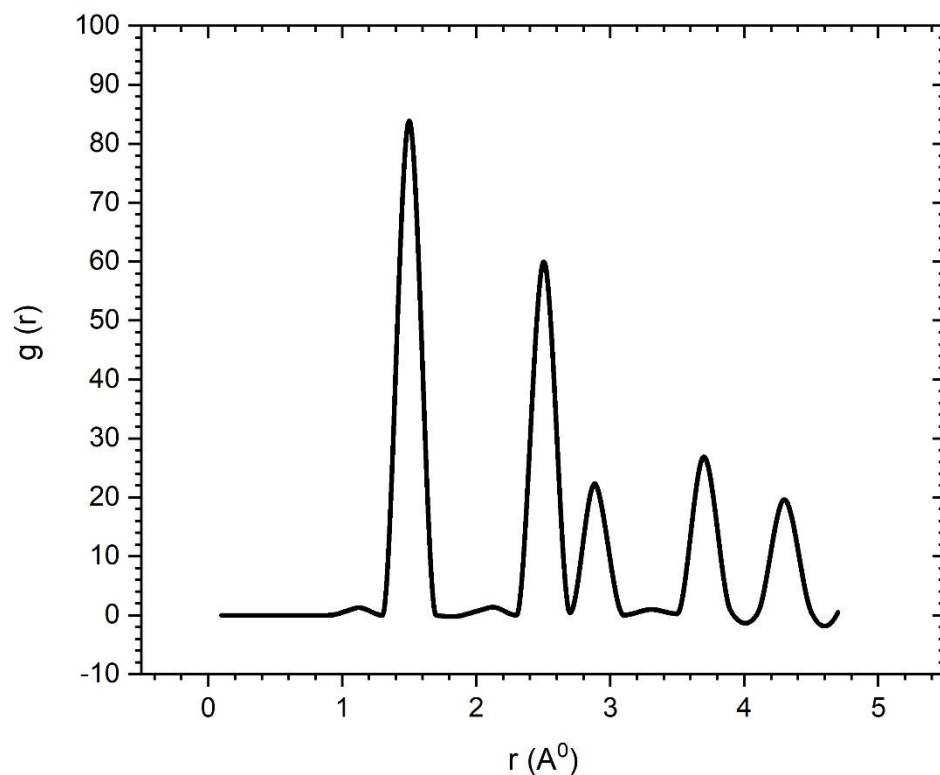
$$N(r, \Delta r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r \quad (۴-۶)$$

$$g(r) = \frac{N(r, \Delta r)}{\frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)} \quad (۴-۷)$$

اگر میانگین گیری زمانی در طول M گام صورت بگیرد، برای تابع توزیع شعاعی داریم:

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_K(r, \Delta r)}{M \frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)} \quad (۴-۸)$$

که $N_K(r, \Delta r)$ ، نتیجه‌ی عملگر شمارش در گام زمانی t_k است. برای محاسبه $N_K(r, \Delta r)$ ابتدا فاصله‌ی بین جفت ذره‌ها را محاسبه کرده و سپس تعداد ذره‌هایی که در فاصله‌ی نسبی یکسانی از یکدیگر هستند را تعیین می‌کنیم [۵۹]. تابع توزیع شعاعی به دما و چگالی سامانه وابسته است. این تابع نشان می‌دهد که چگونه حضور یک اتم بر روی زمان میانگین و موقعیت اتم‌های همسایه تاثیر می‌گذارد. همچنین تابع توزیع شعاعی، کمیتی کلیدی در مکانیک آماری است، زیرا مشخص می‌نماید که چگونه همبستگی‌های ذرات در یک ماده با افزایش فاصله کاهش می‌یابد. از آنجایی که دینامیک مولکولی موقعیت اتم‌های منفرد را به صورت تابعی از زمان بیان می‌کند، $g(r)$ می‌تواند توسط آن محاسبه شود. در هر نمودار قله‌های منظم نشان دهنده این است که بین اتم‌ها همبستگی خوبی برقرار است. معمولاً قله اول در هر نمودار تابع توزیع شعاعی نشان‌دهنده‌ی اولین همبستگی بین گونه‌ها در سیستم مورد بررسی می‌باشد و می‌توان از روی محل قله، فاصله‌ایی که بین دو گونه این همبستگی به وجود می‌آید را بدست آورد [۵۹].

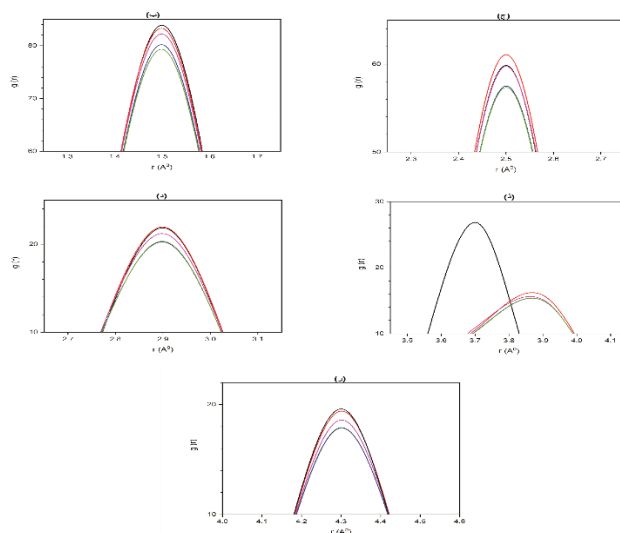
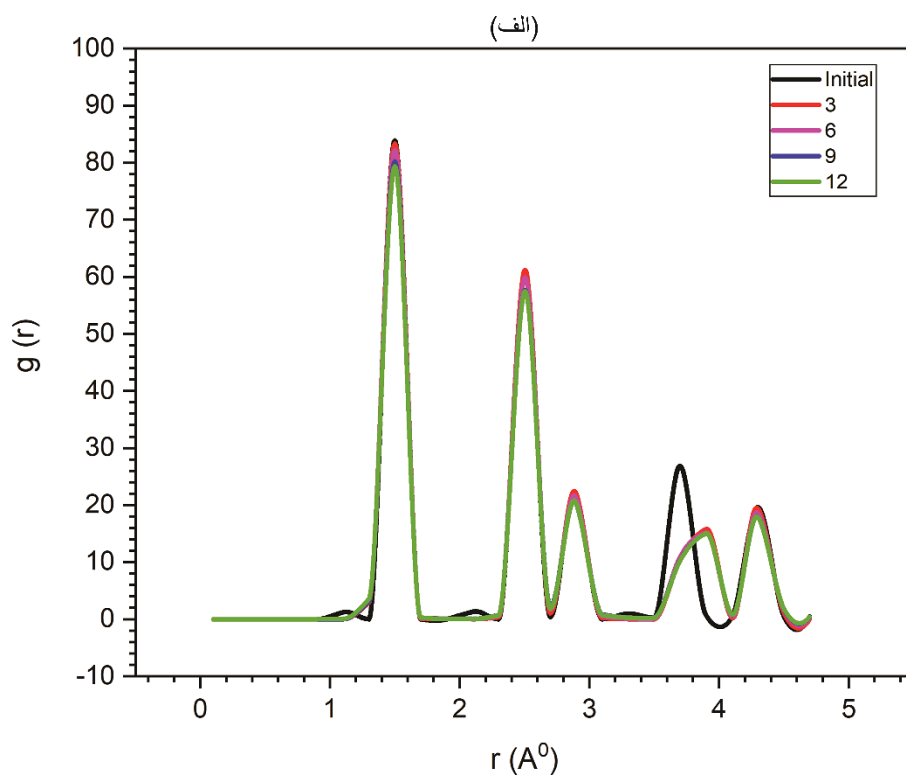


شکل ۱۲-۱۴: منحنی تابع توزیع شعاعی اتم‌های کربن در گرافن قبل از بمباران.

برای بررسی مشخصات پیوند ساختار گرافن در طول بمباران اتم‌های اکسیژن، تابع توزیع شعاعی (RDF) را قبل و بعد از بمباران رسم کردیم. تابع توزیع شعاعی گرافن در دمای ۵۷۳ K و قبل از بمباران در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است. واضح است که در ابعاد اتمی بین ذرات برهم‌کنش‌های متعددی وجود دارد که همین برهم‌کنش‌ها باعث در کنار هم قرار داشتن اجزای تشکیل دهنده‌ی مواد هستند. این برهم‌کنش‌ها یا از نوع کوتاه برد هستند یا از نوع بلند برد. در هر صورت وجود برهم‌کنش بین اجزا باعث می‌شود ذرات نسبت به هم مقید شوند. هرچه برهم‌کنش‌ها قوی‌تر باشند ذرات نسبت به هم مقیدتر می‌شوند. با توجه به شکل (۴-۱۴) می‌توان فهمید که در r کمتر از $1/1 \text{ Å}$ ، مقدار $g(r)$ صفر می‌باشد، یعنی احتمال حضور ذرات

وجود ندارد و در نتیجه برهم‌کنشی وجود ندارد و دلیل آن نیز وجود نیروی دافعه می‌باشد. بزرگترین قله منحنی در $r = 1/5 \text{ \AA}$ می‌باشد که در آن احتمال حضور ذرات در این فاصله از یکدیگر نسبت به فواصل دیگر بیشتر است که دلیل آن به وجود آمدن پیوند در این فاصله می‌باشد که نیروی جاذبه بر نیروی دافعه غالب است و برهم‌کنش بین ذرات افزایش یافته است.

شکل (۴-۱۵) (الف) نشان دهنده نتایج RDF برای پیوندهای C-C در گرافن قبل و بعد از بمباران توسط اتم‌های اکسیژن در انرژی‌های ۳-۱۲ eV و فلو f_0 می‌باشد. در ساختار اولیه گرافن، اتم‌های C به عنوان یک ساختار بلوری (شش گوشه‌ی لانه زنبوری) با فاصله $1/5 \text{ \AA}$ از یکدیگر سازمان یافته اند. در این ساختار، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن نزدیک خود پیوند برقرار می‌کنند.



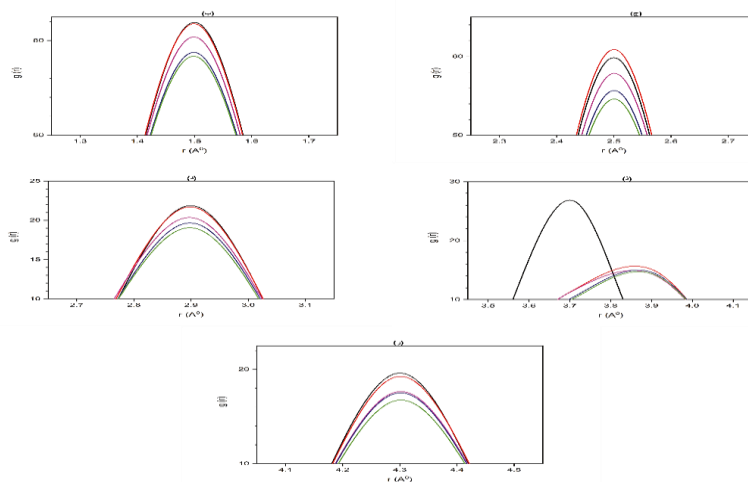
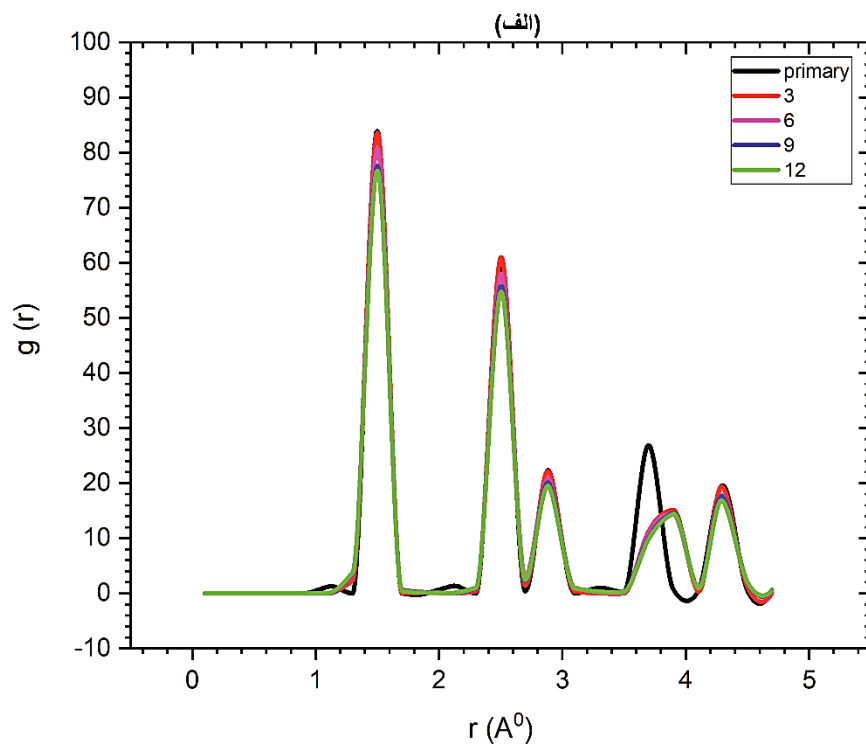
شکل ۱۲-۱۵: تابع توزیع شعاعی گرافن قبل و بعد از بمباران بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی ۳، ۶، ۹ و ۱۲ eV. (ب) قله اول. (ج) قله دوم. (د) قله سوم. (ذ) قله چهارم و (ر) قله پنجم تابع توزیع شعاعی.

همانطور که از شکل (۴-۱۵) مشاهده می‌شود، پیک‌های منظم نشان دهنده این است که بین اتم‌ها همبستگی خوبی برقرار است. شکل (ب) نشان دهنده اولین قله نمودار در فاصله $1/5 A^0$ ، شکل (ج) دومین قله در فاصله $2/5 A^0$ ، شکل (د) سومین قله در فاصله $2/9 A^0$ ، شکل (ذ) چهارمین قله در فاصله $3/7 A^0$ و شکل (ر) نشان دهنده پنجمین قله در فاصله $4/3 A^0$ می‌باشد. چهارمین قله در این نمودار، به اندازه $2 A^0$ روی محور افقی جابجایی داشته است و در فاصله $3/9 A^0$ تشکیل شده است. با دقت در نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش انرژی، ارتفاع قله که نشان دهنده تعداد ذره در آن فاصله مشخص می‌باشد، کاهش پیدا کرده است و این کاهش ارتفاع رابطه مستقیمی با افزایش انرژی دارد یعنی انرژی 3 eV کم‌ترین کاهش ارتفاع و انرژی 12 eV بیشترین کاهش ارتفاع را دارد.

قله اول فاصله‌ای است که بیشترین نظم دارد و به ترتیب شدت قله‌ها کم می‌شود و نظم اطراف اتم مرکزی با افزایش فاصله کاهش پیدا می‌کند. کاهش ارتفاع در قله اول که محل تشکیل پیوند C-C می‌باشد در نمودار گواه آن است که تعداد اتم‌های کربن در آن فاصله شعاعی کمتر شده اند و در نتیجه تعداد اتم‌هایی که دارای پیوند C-C سالم می‌باشند کاهش یافته اند و از نظم ساختاری گرافن کاسته می‌شود و این نتیجه کاملاً مطابق با نتایج تصاویر حفره‌های ایجاد شده در صفحه گرافن می‌باشد.

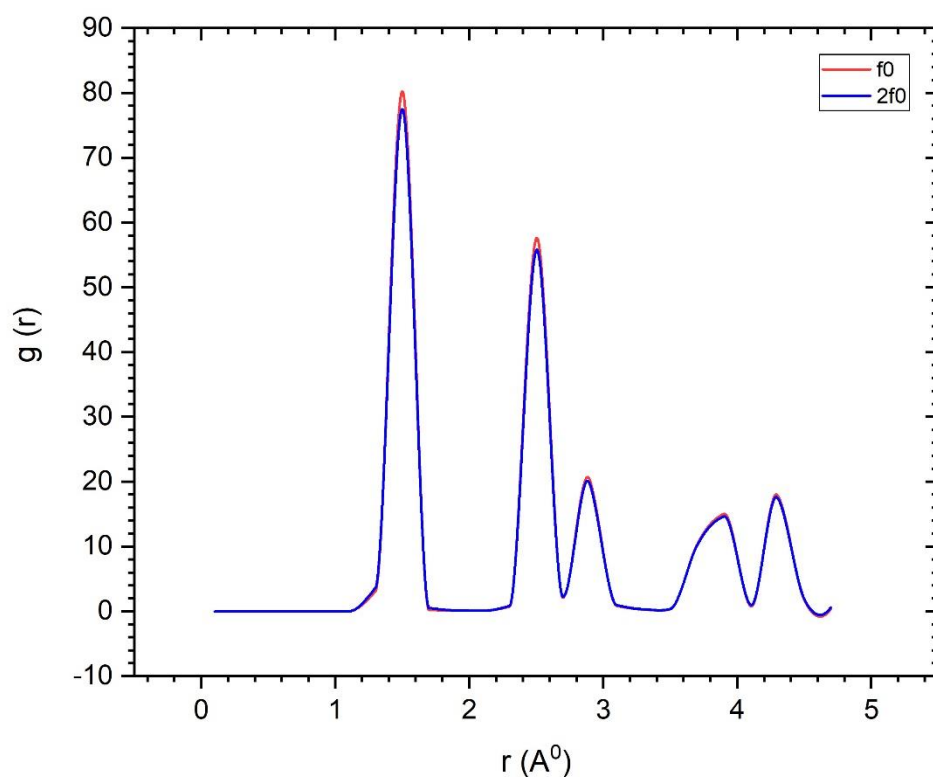
در شکل (۴-۱۶) (الف) نمودار تابع توزیع شعاعی اتم‌های کربن در گرافن قبل و بعد از بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی ۳، ۶، ۹ و 12 eV و به ازای فلو $2f_0$ نشان داده شده است. شکل (ب) نشان دهنده اولین قله نمودار در فاصله $1/5 A^0$ ، شکل (ج) دومین قله در فاصله $2/5 A^0$ ، شکل (د) سومین قله در فاصله $2/9 A^0$ ، شکل (ذ) چهارمین قله در فاصله $3/7 A^0$ و شکل (ر) نشان دهنده پنجمین قله در فاصله $4/3 A^0$ می‌باشد. چهارمین قله در این نمودار، به اندازه $2 A^0$ روی محور افقی جابجایی داشته است و در فاصله $3/9 A^0$ تشکیل شده است. با دقت در نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش انرژی، ارتفاع قله که نشان دهنده تعداد ذره در آن فاصله مشخص می‌باشد، کاهش پیدا کرده است و این کاهش ارتفاع رابطه مستقیمی

با افزایش انرژی دارد یعنی انرژی 3 eV کمترین کاهش ارتفاع و انرژی 12 eV بیشترین کاهش ارتفاع را دارد.



شکل ۱۲-۱۶: (الف) تابع توزیع شعاعی گرافن قبل و بعد از بمباران بمباران توسط اتمهای اکسیژن با انرژی ۳، ۶، ۹ و 12 eV و فلو $2f_0$. (ب) قله اول. (ج) قله دوم. (د) قله سوم. (ذ) قله چهارم و (ر) قله پنجم تابع توزیع شعاعی.

در شکل (۴-۱۷) تابع توزیع شعاعی گرافن قبل و بعد از بمباران بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی ۹ eV و به ازای فلو f_0 و $2f_0$ نشان داده شده است. در قله اول ارتفاع قله در فلو f_0 بیشتر می‌باشد. دلیل آن این است که با افزایش فلو، آسیب به پیوند های C-C بیشتر می‌شود و در نتیجه تعداد اتم‌های کربنی که در محل قله اول که محل تشکیل پیوند C-C می‌باشد قرار دارند، کاهش پیدا کرده است و ارتفاع قله کم شده است. قله‌های بعدی نمودار نشان دهنده آن است که با افزایش فاصله از اتم مرکزی، نظم کاهش می‌یابد و با توجه به شکل (۴-۱۷) کاهش ارتفاع قله‌ها در فلو $2f_0$ بیشتر می‌باشد پس می‌توان نتیجه گرفت که افزایش فلو موجب افزایش بی‌نظمی در ساختار گرافن شده است.



شکل ۱۲-۱۷: تابع توزیع شعاعی اتم‌های کربن در گرافن قبل و بعد از بمباران بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی ۹ eV و به ازای فلو f_0 و $2f_0$.

۳-۴-۱۲ پارامتر آسیب

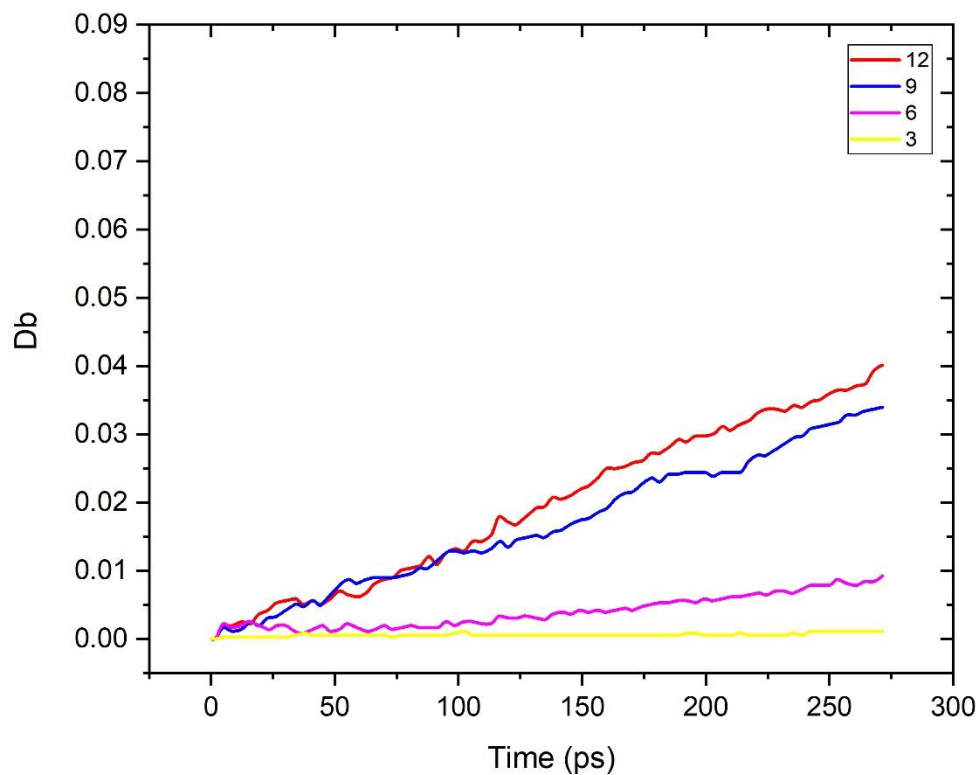
با تعریف پارامتر آسیب D_b به عنوان کسری از پیوندهای C-C شکسته در صفحه گرافن، میزان آسیب سطح گرافن تعیین می‌شود. D_b را از عدد کوردیناسیون (تعداد اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌های پیوند یافته با اتم مرجع) متوسط اتم‌های C محاسبه می‌شود. پارامتر آسیب با استفاده از فرمول (۹-۴) برای انرژی‌های مختلف و به ازای دو فلووی متفاوت محاسبه شده است و نتایج حاصل از آن‌ها را به صورت نمودارهایی بر حسب زمان انجام شبیه‌سازی، نمایش داده شده است.

$$D_b = \frac{N_{b0} - N_b}{N_{b0}} \quad (9-4)$$

که در آن، N_{b0} برابر است با تعداد پیوندهای متوسط C-C در گرافن اولیه قبل از برخورد، N_b برابر است با تعداد پیوندهای متوسط C-C در زمان مشخصی از شبیه‌سازی که در آن پارامتر آسیب را محاسبه می‌شود. اگر $D_b = 0$ باشد، یک صفحه بدون آسیب می‌باشد. اگر $D_b = 1$ باشد، به معنی اتمیزه شدن کامل ورق گرافن است و هیچ پیوند C-C بر روی بستر باقی نمانده است. پارامتر آسیب صفحه گرافن در این شبیه‌سازی، در انرژی‌های ۳، ۶، ۹ و ۱۲ eV، $0 < D_b < 1$ می‌باشد.

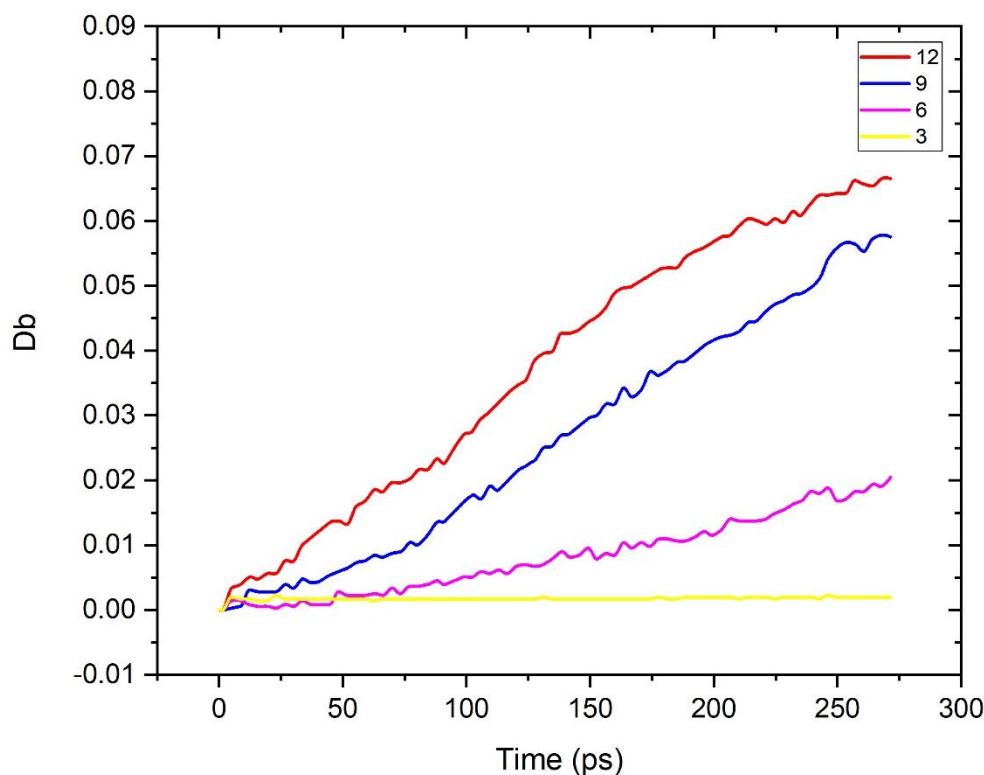
در نمودار (۴-۱۸) پارامتر آسیب برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی ۳، ۶، ۹ و ۱۲ eV و به ازای فلو f_0 بر حسب زمان رسم شده است. با افزایش زمان شبیه‌سازی، تعداد اتم‌های اکسیژن ورودی افزایش می‌یابد و در نتیجه موجب افزایش برخورد اتم‌های اکسیژن با صفحه گرافن شده و صفحه گرافنی دچار آسیب بیشتری می‌شود. روند این نمودار در زمان، صعودی می‌باشد. با توجه به شکل (۴-۱۸) بیشترین مقدار پارامتر آسیب برای انرژی ۳، ۶، ۹ و ۱۲ eV می‌باشد که نشان دهنده این است که صفحه گرافن تقریباً آسیبی ندیده است. از آنجایی که انرژی پیوند C-C، ۳/۵۸۶ eV می‌باشد و بیشتر از انرژی اتم‌های اکسیژن ورودی در این مرحله می‌باشد به همین علت اتم‌های ورودی انرژی کافی برای آسیب به پیوندهای کربن را نداشته‌اند. با

افزایش انرژی از ۳ به ۶ eV مشاهده می‌شود که D_b بیشترین مقدارش به ۰/۰۰۹۲۶ افزایش یافته است. در انرژی ۹ eV بیشترین مقدار پارامتر آسیب به ۰/۰۳۳۹۵ می‌باشد. در بالاترین سطح انرژی که ۱۲ eV می‌باشد، بیشترین مقدار پارامتر آسیب به ۰/۰۴۰۱۲ رسیده است که نشان دهنده بیشترین آسیب وارد شده به صفحه گرافن می‌باشد. با استفاده از نمودارهای به دست آمده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، با افزایش انرژی اتم‌های اکسیژن ورودی به سیستم، میزان آسیب به پیوندهای C-C در ساختار گرافن افزایش پیدا کرده است.



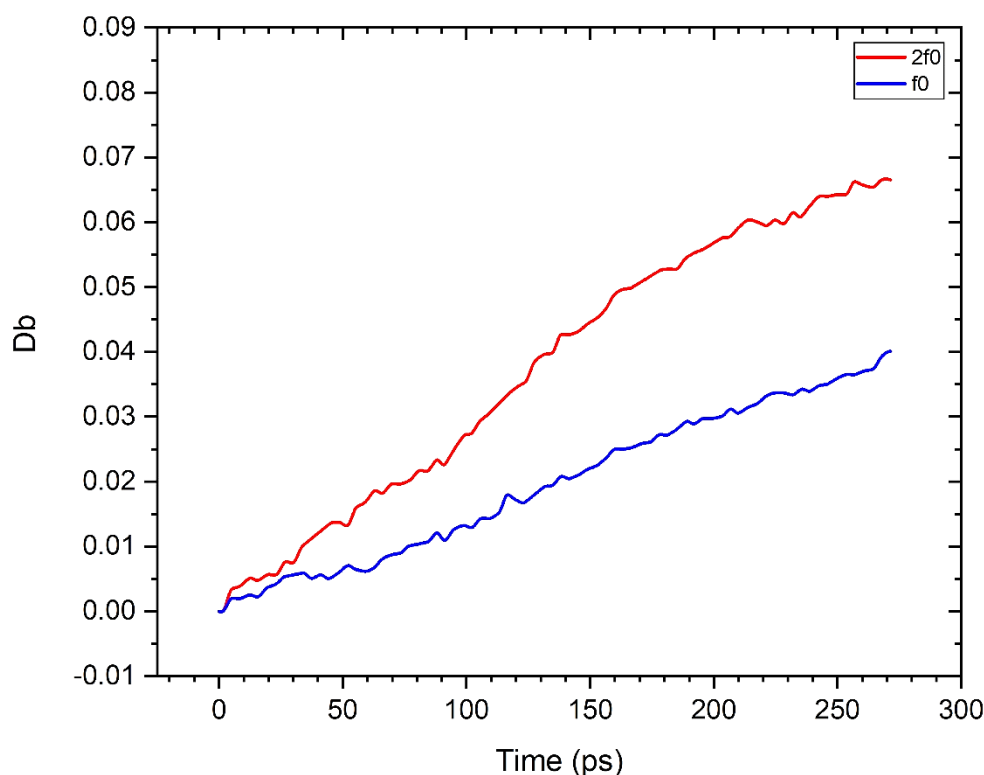
شکل ۱۲-۱۸: نمودار پارامتر آسیب بر حسب زمان برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی ۳، ۶، ۹ و ۱۲ eV و ازای f_0

در نمودار (۴-۱۹) پارامتر آسیب برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی‌های ۳، ۶، ۹ eV و ۱۲ eV به ازای فلو $2f_0$ بر حسب زمان رسم شده است. در انرژی ۳ eV، بیشترین مقدار پارامتر آسیب برابر با ۰/۰۱۹۶ می‌باشد که این مقدار بسیار کم، نشان دهنده‌ی آن است که تقریباً صفحه بدون آسیب می‌باشد. در انرژی ۶ eV این مقدار به ۰/۰۲۰۴۸ رسیده است. با افزایش انرژی به ۹ eV بیشترین مقدار پارامتر آسیب نیز به ۰/۰۵۷۵۲ افزایش پیدا کرده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در بالاترین انرژی که ۱۲ eV می‌باشد پارامتر آسیب به بیشترین مقدار خود یعنی ۰/۰۶۶۵ رسیده است. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش زمان شبیه‌سازی و همچنین افزایش فلو اتم‌های اکسیژن از f_0 به $2f_0$ ، صفحه گرافن دچار آسیب بیشتری می‌شود و مقدار این پارامتر افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۱۲-۱۹: نمودار پارامتر آسیب بر حسب زمان برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی ۳، ۶، ۹ eV و ۱۲ eV و به ازای فلو f_0 .

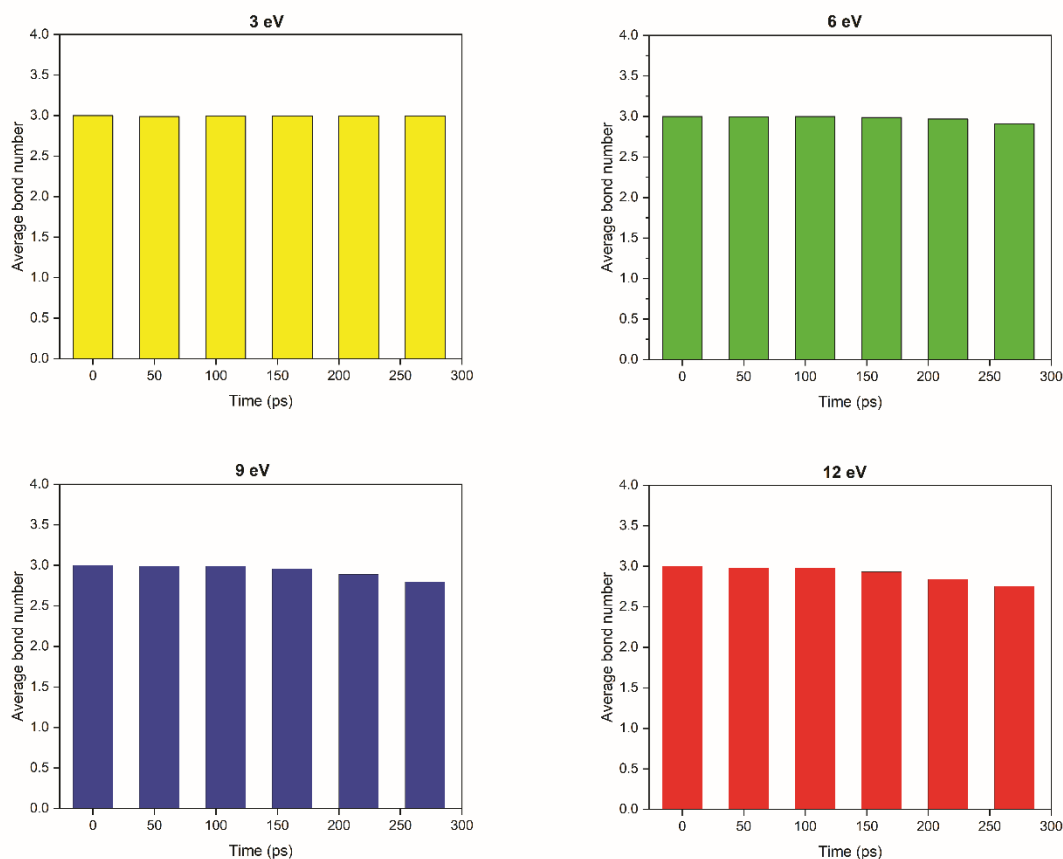
در شکل (۴-۲۰) نمودار پارامتر آسیب بر حسب زمان برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی ۱۲ eV و به ازای فلو f_0 و $2f_0$ رسم شده است. بیشترین مقدار پارامتر آسیب برای فلو f_0 برابر با ۰/۰۴۰۱ و برای فلو $2f_0$ برابر با ۰/۰۶۶۵ می‌باشد. با مقایسه دو نمودار رسم شده، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش فلو، باعث افزایش تعداد برخورد اکسیژن‌ها به صفحه گرافن شده و موجب افزایش آسیب و شکسته شدن پیوندهای C-C می‌شود و مقدار پارامتر آسیب افزایش می‌یابد. بنابراین یک رابطه مستقیم بین فلوهای اکسیژن ورودی و پارامتر آسیب وجود دارد.



شکل ۱۲-۲۰: نمودار پارامتر آسیب بر حسب زمان برای اتم‌های اکسیژن ورودی با انرژی ۱۲ eV و به ازای فلو f_0 و $2f_0$.

۴-۴-۱۲ تعداد پیوند متوسط C-C

به منظور بررسی دقیق در مورد تغییرات پیوند کربن در طول فرآیند حکاکی پلاسمایی، تعداد پیوند متوسط در انرژی و زمان‌های مختلف محاسبه شده و در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است. تعداد پیوند متوسط برای C-C از تقسیم تعداد کل پیوندهای C-C در ساختار اولیه گرافن به تعداد اتم‌های C گرافن در زمان و انرژی مورد نظر محاسبه شده است. تعداد پیوند متوسط C-C در طول فرآیند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی 3 eV و با شار $2f_0$ ، از ۳ به $2/994$ کاهش یافته است که مربوط به شکستن تعداد محدودی از پیوندهای کربن بوده است. تعداد پیوند متوسط در انرژی 6 eV و با شار $2f_0$ ، از ۳ به $2/9385$ ، در انرژی 9 eV و با شار $2f_0$ ، تعداد پیوند متوسط از ۳ به $2/8274$ و در انرژی 12 eV و با شار $2f_0$ که ماکزیمم انرژی و فلو بوده است، تعداد پیوند متوسط از ۳ به $2/7005$ کاهش یافته است. در اینجا مقدار کاهش یافته بیشتر از انرژی‌های قبلی بوده است که مربوط به شکستن تعداد بیشتری از پیوندهای کربن می‌باشد.

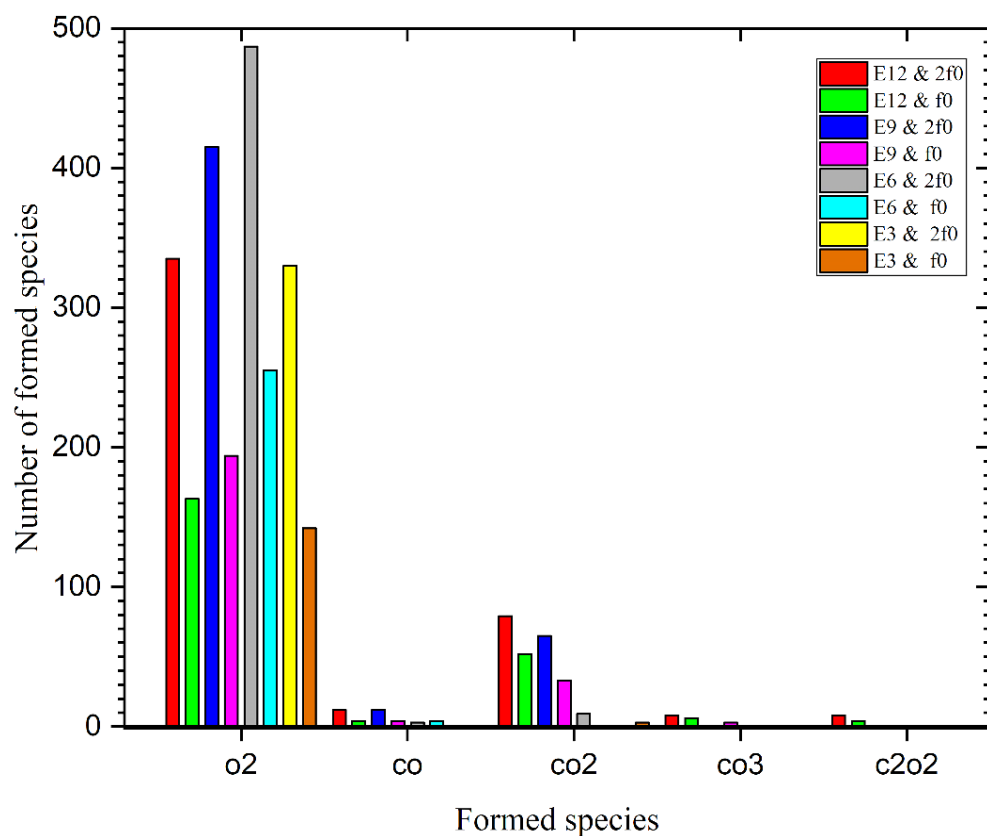


شکل ۱۲-۲۱: تغییر در تعداد پیوند متوسط C-C در طول فرآیند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیرلایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی‌های ۳، ۶، ۹ و ۱۲ eV و با شار 2×10^{18} .

با توجه به شکل (۴-۲۱) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تعداد متوسط پیوندهای C-C در گرافن، با افزایش انرژی اتم‌های اکسیژن ورودی کاهش می‌یابد زیرا بر اثر برخورد اتم‌های اکسیژن به صفحه گرافن باعث آسیب و شکسته شدن پیوندهای C-C شده است و تعداد پیوندهای C-C سالم کاهش یافته است.

۵-۴-۱۲ گونه‌های تشکیل شده

در شبیه‌سازی از میدان نیروی واکنشی Reaxff استفاده شده است و به دلیل اینکه در میدان‌های نیرو ReaxFF مرتبه‌های پیوند، گام به گام محاسبه و به روز می‌شوند و اتصال واقعی اتمی به وسیله این مرتبه‌های پیوند تعیین می‌شوند، توصیف دقیقی از تشکیل و شکستن پیوندها ارائه داده می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده بعد از بمباران صفحه گرافن، بین اتم‌های کربن سطح گرافن و اکسیژن‌های ورودی واکنش انجام شده است که موجب کنده شدن اتم‌های کربن از صفحه گرافن و واکنش این اتم‌های کنده شده با خود و با اتم‌های اکسیژن شده است و همچنین واکنش‌هایی بین اتم‌های اکسیژن با اکسیژن مشاهده شده است. گونه‌های تشکیل شده در نمودار (۴-۲۲) آورده شده است.



شکل ۱۲-۲۲: گونه‌های تشکیل شده بعد از بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی‌های ۳، ۶، ۹ eV و ۱۲ eV و به ازای فلو f_0 و $2f_0$.

بیشترین گونه‌ی تشکیل شده در این شبیه‌سازی مولکول‌های O_2 با تعداد ۴۸۹ بوده که در بمباران صفحه گرافن با انرژی ۶ eV و فلو $2f_0$ انجام شده است.

در انرژی ۳ eV و فلو f_0 چون اتم‌های فرودی انرژی لازم برای شکستن پیوند‌های C-C در گرافن را نداشته اند و فقط ۱۴۲ عدد مولکول O_2 شکل گرفته است. در همین انرژی ولی با فلو $2f_0$ بیشترین گونه تشکیل شده O_2 با تعداد ۳۳۰ عدد مولکول بوده است.

در انرژی 6 eV و فلو f_0 ، مولکول‌های O_2 و CO به ترتیب ۲۵۵ و ۴ عدد تشکیل شده اند. در انرژی 6 eV و فلو $2f_0$ علاوه بر مولکول‌های O_2 و CO ، مولکول CO_2 نیز به ترتیب با تعداد ۴۸۷، ۳ و ۹ تشکیل شده اند. بیشترین تعداد مولکول O_2 تشکیل شده در این شبیه‌سازی، در انرژی 6 eV و فلو $2f_0$ بوده است.

در انرژی 9 eV و فلو f_0 ، مولکول‌های O_2 با تعداد ۱۹۴، CO با تعداد ۴، CO_2 با تعداد ۳۳ و CO_3 با تعداد ۳ عدد شکل گرفته‌اند. در این مرحله، گونه CO_3 شکل گرفته که در انرژی و فلوهای پایین‌تر تشکیل نشده بود است. همچنین در انرژی 9 eV و فلو $2f_0$ ما شاهد تشکیل مولکول‌های O_2 ، CO و CO_2 به ترتیب با تعداد ۴۱۵، ۱۲ و ۶۵ بوده‌ایم.

در انرژی 12 eV و فلو f_0 علاوه بر چهار گونه‌ی O_2 ، CO ، CO_2 و CO_3 که در مراحل قبل شاهد تشکیل آن‌ها بوده‌ایم، گونه جدید C_2O_2 نیز شکل گرفته است. تعداد این گونه‌ها به ترتیب ۱۶۳، ۴، ۵۲، ۶ و ۴ عدد می‌باشند. در انرژی 12 eV و فلو $2f_0$ که بالاترین انرژی و فلو بوده است، شاهد تشکیل پنج گونه متفاوت از اتم‌های کربن و اکسیژن بوده‌ایم که شامل مولکول O_2 با ۳۳۵ عدد، مولکول CO با ۱۲ عدد، مولکول CO_2 با ۷۹ عدد، مولکول CO_3 با ۸ عدد و مولکول C_2O_2 با ۸ عدد می‌باشد.

بیشترین تعداد مولکول O_2 تشکیل شده در انرژی 6 eV و فلو $2f_0$ ، با ۴۸۷ عدد، مولکول CO_2 در انرژی 6 eV و فلو $2f_0$ ، با ۷۹ عدد، مولکول CO در انرژی 12 eV و فلو $2f_0$ و در انرژی 9 eV و فلو $2f_0$ ، با ۱۲ عدد، مولکول CO_3 در انرژی 6 eV و فلو $2f_0$ ، با ۳ عدد و مولکول C_2O_2 در انرژی 6 eV و فلو $2f_0$ ، با ۸ عدد بوده است.

۵-۱۲ نتیجه گیری

در این مطالعه، فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیرلایه SiO_2 با بمباران یون های اکسیژن، با هدف بررسی تاثیر انرژی و شار یون های فرودی در فرآیند، با روش دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است. با تعریف پارامتر آسیب D_b به عنوان کسری از پیوندهای C-C شکسته در صفحه گرافن، میزان آسیب سطح گرافن تعیین کردیم. مقدار این پارامتر در انرژی و فلوهای مختلف برای صفحه گرافن، بین ۰ و ۱ بوده است. نتایج حاصل نشان داده که با افزایش انرژی یون های بمباران کننده از ۳ تا ۱۲ eV و همچنین افزایش شار یون ها از f_0 تا $2f_0$ ، تعداد و اندازه حفره های ایجاد شده در صفحه گرافن افزایش پیدا کرده است. برای بررسی مشخصات پیوند ساختار گرافن در طول بمباران اتم های اکسیژن، تابع توزیع شعاعی (RDF) را قبل و بعد بمباران محاسبه کردیم. مشاهده کردیم که حکاکی پلاسمایی موجب بی نظمی در ساختار گرافن شده است. بیشترین مقدار پارامتر آسیب در فلو f_0 بین ۰ و ۰/۰۴ و برای فلو $2f_0$ بین ۰ و ۰/۰۶ بوده است. مقدار پارامتر آسیب بر حسب زمان، انرژی و فلو ذرات ورودی روند افزایشی داشته است. تعداد متوسط پیوندهای C-C در گرافن، با افزایش انرژی اتم های اکسیژن ورودی کاهش می یابد که نشان دهنده از بین رفتن پیوندهای کربن می باشد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که در انرژی ۱۲ eV ۳ آسیب وارد شده به گرافن ناچیز است. به دلیل اینکه در میدان های نیرو ReaxFF توصیف دقیقی از تشکیل و شکستن پیوندها ارائه داده می شود، ما شاهد تشکیل گونه های O_2 ، CO، CO_2 ، C_2O_2 و CO_3 بوده ایم.

فصل پنجم

نتیجہ گیری و پیشہنادات

۱-۲۲ نتیجه گیری

در این مطالعه، فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه گرافن لایه نشانی شده بر روی زیر لایه SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن، با هدف بررسی تاثیر انرژی و شار یون‌های فرودی در فرایند، با روش دینامیک مولکولی و با استفاده از نرم افزار لمپس مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش انرژی یون‌های بمباران کننده از ۳ تا ۱۲ eV و همچنین با افزایش شار یون‌ها از f_0 تا $2f_0$ ، تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه گرافن افزایش پیدا می‌کند و صفحه گرافن دچار آسیب بیشتری شده است. با توجه به نتایج به دست آمده در این شبیه‌سازی، مناسب ترین انرژی یون‌های اکسیژن برای انجام فرایند حکاکی صفحه گرافن، ۹ و ۱۲ eV بوده است.

۲-۲۲ پیشنهادات

استفاده از پلاسمای گازهای مختلف

استفاده از گرافن دو لایه و چند لایه

استفاده از میدان‌های نیروی واکنشی مختلف برای توصیف برهمکنش‌های ذرات

انجام شبیه‌سازی در انرژی‌ها و شار ذرات ورودی مختلف

یافتن شرایط بهینه برای ایجاد حکاکی یکنواخت

یافتن شرایط بهینه برای ایجاد حفره ها با سایز دلخواه

- [1] C. K. Diawara, "Nanofiltration process efficiency in water desalination," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 37, no. 3, pp. 302–324, 2008, doi: 10.1080/15422110802228770.
- [2] S. Homaeigohar and M. Elbahri, "Graphene membranes for water desalination," *NPG Asia Mater.*, vol. 9, no. 8, pp. e427–e427, 2017, doi: 10.1038/am.2017.135.
- [3] A. A. F. K.S. Novoselov¹, A.K. Geim¹, S.V. Morozov², D. Jiang¹, M.I. Katsnelson³, I.V. Grigorieva¹, S.V. Dubonos², "Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene K.S.," *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 45–52, 2013, doi: 10.9790/5736-0644552.
- [4] H. Mousavi, "Graphene as gas sensors," *Commun. Theor. Phys.*, vol. 56, no. 2, pp. 373–376, 2011, doi: 10.1088/0253-6102/56/2/30.
- [5] J. Bong et al., "Dynamic graphene filters for selective gas-water-oil separation," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1038/srep14321.
- [6] J. W. Coburn, "Plasma-assisted etching," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–41, 1982, doi: 10.1007/BF00566856.
- [7] V. M. Donnelly and A. Kornblit, "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 5, p. 050825, 2013, doi: 10.1116/1.4819316.
- [8] S. Franssila, *Introduction to microfabrication*. John Wiley & Sons, 2010.
- [9] A. Fridman, *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [10] M. Sarmadi and F. Denes, "Surface modification of polymers under cold plasma conditions," *Tappi J.*, vol. 79, no. 8, pp. 189–204, 1996.
- [11] W. G. Oldham, A. R. Neureuther, J. L. Reynolds, S. N. Nandgaonkar, and C. Sung, "A

- General Simulator for VLSI Lithography and Etching Processes: Part II—Application to Deposition and Etching,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, no. 8, pp. 1455–1459, 1980, doi: 10.1109/T-ED.1980.20056.
- [12] E. Neyts, P. Brault, E. Neyts, and P. Brault, “Molecular dynamics simulations for plasma-surface interactions To cite this version : Molecular dynamics simulations for plasma-surface interactions,” 2016, doi: 10.1002/ppap.201600145/epdf.
- [13] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953, doi: 10.1063/1.1699114.
- [14] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard, “Dynamics of radiation damage,” *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 4, pp. 1229–1253, 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.1229.
- [15] A. R. (Argonne N. Laboratory), “Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon,” *Physical Review*, vol. 136, no. 2A, p. ., 1964, doi.org/10.1103/PhysRev.136.A405
- [16] D. E. Hanson, J. D. Kress, and A. F. Voter, “Reactive ion etching of Si by Cl and Cl₂ ions: Molecular dynamics simulations with comparisons to experiment,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 4, pp. 1510–1513, 1999, doi: 10.1116/1.581844.
- [17] A. Harpale, M. Panesi, and H. B. Chew, “Plasma-graphene interaction and its effects on nanoscale patterning,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 3, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.035416.
- [18] M. C. Prado, D. Jariwala, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Optimization of graphene dry etching conditions via combined microscopic and spectroscopic analysis,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 19, 2013, doi: 10.1063/1.4807425.
- [19] H. Al-Mumen, F. Rao, W. Li, and L. Dong, “Singular Sheet Etching of Graphene with Oxygen Plasma,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 116–124, 2014, doi: 10.1007/BF03353775.

- [20] C. L. David, “MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENE SHEETS,” no. May, p. 101, 2008.
- [21] L. C. Cheng, X. Jiang, J. Wang, C. Chen, and R. S. Liu, “Nano-bio effects: Interaction of nanomaterials with cells,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, pp. 3547–3569, 2013, doi: 10.1039/c3nr34276j.
- [22] K. S. Ibrahim, “Carbon nanotubes-properties and applications: a review,” *Carbon Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 131–144, 2013, doi: 10.5714/cl.2013.14.3.131.
- [23] K. Win, “Structure and electrochemical behavior of nitrogen doped diamond-like carbon thin films with or without platinum and ruthenium doping,” PhD diss., Ph. D. Thesis, Nanyang Technological University, Singapore, 2011.
- [24] M. C. Tanzi, S. Farè, and G. Candiani, Organization, “ Structure, and Properties of Materials“. 2019.
- [25] V. Vermeeren, S. Wenmackers, P. Wagner, and L. Michiels, “ DNA sensors with diamond as a promising alternative transducer material “, vol. 9, 7. 2009, doi.org/10.3390/s90705600.
- [26] A. Hirsch, Fullerenes Chemistry and Reactions, *Sensors* 9, no. 7: 5600-5636. 2009, <https://doi.org/10.3390/s90705600>.
- [27] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, “Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation,” *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, 2012, doi: 10.1016/j.arabjc.2010.08.022.
- [28] K. S. Novoselov et al., “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [29] J. Lloyd-Hughes and T. I. Jeon, “A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials,” *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 33, no. 9, pp. 871–925, 2012, doi: 10.1007/s10762-012-9905-y.
- [30] C. B. Clemons, M. W. Roberts, J. P. Wilber, G. W. Young, A. Buldum, and D. D. Quinn,

- “Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate,” *J. Nanotechnol.*, no. May, 2010, doi: 10.1155/2010/868492.
- [31] B. Lang, “A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 317–329, 1975, doi: 10.1016/0039-6028(75)90132-6.
- [32] X. Lu, M. Yu, H. Huang, and R. S. Ruoff, “Tailoring Graphite - Nanotechnology,” *Nanotechnology*, vol. 10, pp. 269–272, 1999, doi: 10.1088/0957-4484/10/3/308/meta.
- [33] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, “Graphene-Like Two-Dimensional Materials,” *Chemical reviews* 113, no. 5: 3766-3798, 2013, doi.org/10.1021/cr300263a.
- [34] S. Ganguly and J. J. Ghosh, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films Science,” *Indian J. Biochem. Biophys.*, vol. 16, no. 2, pp. 61–65, 1979, DOI: 10.1126/science.1102896.
- [35] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, and K. S. Novoselov, “The mechanics of graphene nanocomposites: A review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 12, pp. 1459–1476, 2012, doi: 10.1016/j.compscitech.2012.05.005.
- [36] C. N. R. Rao, A. K. Sood, R. Voggu, and K. S. Subrahmanyam, “Some novel attributes of graphene,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 572–580, 2010, doi: 10.1021/jz9004174.
- [37] M. Yasin, Sediqy, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon*, 48(8), pp.2127-2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>.
- [38] D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, and T. Chakraborty, “Properties of graphene: A theoretical perspective,” *Adv. Phys.*, vol. 59, no. 4, pp. 261–482, 2010, doi: 10.1080/00018732.2010.487978.
- [39] A. A. Balandin, “Thermal Properties of Graphene, Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbon Materials Alexander,” *ResearchGate*, pp. 1–37, 2011.
- [40] Q. Liu, J. Shi, and G. Jiang, “Application of graphene in analytical sample preparation,”

- TrAC - Trends Anal. Chem., vol. 37, pp. 1–11, 2012, doi: 10.1016/j.trac.2012.03.011.
- [41] M. Haughney, M. Ferrario, and I. R. McDonald, “Molecular-dynamics simulation of liquid methanol,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 19, pp. 4934–4940, 1987, doi: 10.1021/j100303a011.
- [42] J. S. Smith, D. Bedrov, and G. D. Smith, “A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1599–1605, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00061-7.
- [43] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Studies in molecular dynamics. I. General method,” *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, 1959, doi: 10.1063/1.1730376.
- [44] W. Smith, “The computer simulation of liquids by molecular dynamics,” *Phys. Educ.*, vol. 22, no. 6, p. 355, 1987, doi: 10.1088/0031-9120/22/6/005/meta.
- [45] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984, doi: 10.1063/1.448118.
- [46] B. J. Alder, “Computations in statistical mechanics,” in *Particles, Quantum Fields and Statistical Mechanics*, Springer, 1975, pp. 73–117.
- [47] A. S. Lemak and N. K. Balabaev, “On the berendsen thermostat,” *Mol. Simul.*, vol. 13, no. 3, pp. 177–187, 1994, doi: 10.1080/08927029408021981.
- [48] N. L. Allinger, “Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-Field Methods,” *Adv. Phys. Org. Chem.*, vol. 13, no. C, pp. 1–82, 1976, doi: 10.1016/S0065-3160(08)60212-9.
- [49] A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, and F. Lorant, “ReaxFF,” pp. 9396–9409, 2001.
- [50] K. Chenoweth, A. C. T. Van Duin, and W. A. Goddard, “Supporting information for the manuscript ‘ A ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation ’ by Chenoweth , van Duin and Goddard : ReaxFF Potential

- Functions Supporting,” J. Phys. Chem. A, vol. 112, pp. 1–10, 2008.
- [51] G. Ciccotti, D. Frenkel, and I. R. McDonald, “Simulation of liquids and solids,” 1987.
- [52] L. Verlet, “Computer ‘experiments’ on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions,” Phys. Rev., vol. 165, no. 1, pp. 201–214, 1968, doi: 10.1103/PhysRev.165.201.
- [53] K. I. Ramachandran, G. Deepa, and K. Namboori, ”Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications”. Springer Science & Business Media, 2008,
- [54] “Improving the Functional Control of Ferroelectrics using Insights from Atomistic modelling.” , Improving the Functional Control of Ferroelectrics using Insights from Atomistic modelling
- [55] S. Plimpton, “LAMMPS: molecular dynamics simulator (Lammps. Sandia. Gov., 2011).” .
- [56] “Visual Molecular Dynamics.Pdf.” .
- [57] A. Allouche, “Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares,” J. Comput. Chem., vol. 32, pp. 174–182, 2012, doi: 10.1002/jcc.
- [58] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool, Model. Simul. Mater. Sc. 18 (2010) 015012.” .
- [59] M. Sprik, “Ab initio molecular dynamics simulation of liquids and solutions,” J. Phys. Condens. Matter, vol. 12, no. 8A, p. A161, 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/8A/318/meta.

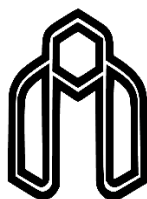
Abstract

In this research, the plasma etching process of graphene sheet layered on SiO₂ substrate is investigated. The graphene sheet is bombarded with oxygen ions and the simulation is performed by molecular dynamics using LAMMPS software. In this simulation, in order to investigate the effect of the energy of the incoming ions on the graphene sheet etching process, the ion energies are changed from 3 to 12 eV, respectively. Also, the flux changes between the two values. The results show that by increasing the energy of the bombarding ions from 3 to 12 eV, the number and size of holes created in the graphene sheet increase.

By defining the damage parameter, D_b , as the fraction of broken C-C bonds in the graphene sheet, we determined the degree of damage to the graphene surface. The value of this parameter in different energies and fluxes for graphene sheet was between 0 and 1. The results show that with increasing the energy of the bombarding ions from 3 to 12 eV and also increasing the flux of ions from f_0 (9 oxygen) to $2f_0$ (18 oxygen), the number and size of holes created in the graphene sheet have increased. The maximum value of damage parameter in flux f_0 was between 0 and 0.04 and for flux $2f_0$ was between 0 and 0.06. Value of damage parameter has increased with time, energy and flux of incoming particles.

Examination of the radial distribution function (RDF) before and after bombardment shows that the etching has caused irregularities in the structure of graphene. Also, the average number of C-C bonds in graphene decreases with increasing energy of the input oxygen atoms, which indicates the loss of carbon bonds with increasing energy. Also, the results show that at 3 eV energy the damage to the graphene sheet is negligible. It should be noted that in this simulation, which uses the Reax force field, we have witnessed the formation of O₂, CO, CO₂, C₂O₂ and CO₃ species.

Keywords: Graphene, Plasma Etching, Molecular Dynamics Simulation, Reax Force Field.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Atomic and Molecular Physics

Investigation of the Graphene Plasma Etching by Molecular Dynamics Simulation

By

Maryam kakoie

Supervisor

Somayeh Mehrabian

October 2020