

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210826001

温度梯度下石墨烯薄片定向运动的 分子动力学模拟*

马玉峰 王静秋 戴庆文 黄巍 王晓雷
(南京航空航天大学机电学院 南京 210016)

摘要: 固体在具有温度梯度的表面会从高温区向低温区定向迁移。为解明这种热驱运动的机理及影响因素,采用分子动力学模拟方法研究不同温度梯度下石墨烯薄片在单层石墨烯表面上的定向运动,分析石墨烯薄片在运动过程中的速度、能量变化。研究观察到,在不同温度梯度下石墨烯薄片的定向运动,即从石墨烯表面的热端运动到冷端,温度梯度越高,石墨烯薄片的运动距离越远,运动速度越快,且石墨烯薄片的运动速度与当前接触表面的温度相关。最后,从功和自由能的角度对这种热驱运动的机理进行分析。研究发现,系统对石墨烯薄片做正功,并且随着温度梯度的增大,石墨烯薄片所受力做的功越大;石墨烯薄片在运动过程中自由能不断减小,且向着系统能量低的方向运动。

关键词: 热驱动; 温度梯度; 石墨烯; 自由能; 分子动力学模拟

中图分类号: O485

Directed Motion of a Graphene Flake under Temperature Gradient: A Molecular Dynamics Study

MA Yufeng WANG Jingqiu DAI Qingwen HUANG Wei WANG Xiaolei
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: The solid will migrate directionally from the high temperature area to the low temperature area on the surface with temperature gradient. In order to understand the mechanisms and influencing factors of this thermal driving movement, the movement of graphene flake on the surface of single-layer graphene under different temperature gradients is studied by molecular dynamics simulation, and the velocity and energy of graphene flake are analyzed. It is observed that the directional movement of graphene flake under different temperature gradients is from the hot end to the cold end of the graphene surface. The higher the temperature gradient is, the farther and faster the graphene flake moves, and the velocity of graphene flake is related to the temperature of the current contact surface. Finally, the mechanism of thermal driving is analyzed from the view point of work and free energy. It is found that the system does positive work on graphene flake, and as the temperature gradient increases, the work on graphene flake increases. The graphene flake moves towards the direction of low system energy and its free energy decreases continuously during the moving period.

Keywords: thermal driving; temperature gradient; graphene; free energy; molecular dynamics simulation

0 前言

石墨烯作为二维新型材料,自被发现以来就受到众多学者的关注和研究^[1-4]。由于其出色的物理化学性质,在诸多领域有着重要的应用前景,被认为是一种革命性的材料^[5]。例如,石墨烯的

高热导率使其成为微纳米机电系统传热的良好候选材料。另一方面,微纳机械和航天机械的发展也促使人们不断探索新的驱动方式,温度梯度驱动就是其中一种。BARREIRO等^[6]研究了碳纳米管在温度梯度驱动下的运动现象,利用粒子在碳纳米管外圈上方移动的能量变化解释了碳纳米管的各种定向运动,并基于此设计了一种热驱动马

* 国家自然科学基金资助项目(51805252)。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51805252).
20210826 收到初稿, 20211129 收到修改稿

达。王金剑等^[7]研究了纳米粒子在具有温度梯度碳纳米管外壁上的运动行为、运动模式及其众多因素,发现纳米粒子在碳纳米管外壁上的运动不仅包括从高温向低温区域的轴向运动,还包括环绕轴向的旋转运动。

液体蠕爬^[8-10]和固体迁移^[11-12]是液体和固体受温度梯度驱动的典型行为。液体在具有温度梯度的表面会从高温区向低温区定向蠕爬,固体也存在类似行为,例如 C60 会在有温度梯度的石墨烯表面发生定向迁移^[13]。研究者们从表面能等多个角度进行了解释^[14-15],如董赟^[16]利用分子动力学进行研究,提出表面上石墨烯受热驱动是热激发效应和表面的弹性变形能两者耦合作用的结果。然而,这种热驱动运动的机理及影响因素还不甚明确,有待进一步探索。

大部分涉及能量交换、运动和信号传递的物理过程是通过表面来实现的^[17],开展温度梯度驱动物

体定向运动的研究,理解其表/界面间作用及运动机理,进一步掌握物体迁移运动行为规律和调控方法,将为纳米机电系统等设计提供潜在解决途径。本文以石墨烯作为研究对象,采用分子动力学模拟的方法,分析了不同温度梯度下石墨烯薄片在石墨烯表面的运动速度和自由能变化,探究温度梯度对物体定向运动的影响。

1 模拟模型与方法

1.1 模拟系统

模拟系统由单层石墨烯表面和石墨烯薄片组成,如图 1 所示。石墨烯表面的尺寸为 $10\text{ nm} \times 50\text{ nm}$,共 19 352 个碳原子。石墨烯薄片大小为 $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$,由 1 008 个碳原子组成,最初放置于其质心距石墨烯表面左端 8 nm 处。建立的石墨烯模型边缘均是锯齿型(Zigzag)结构。

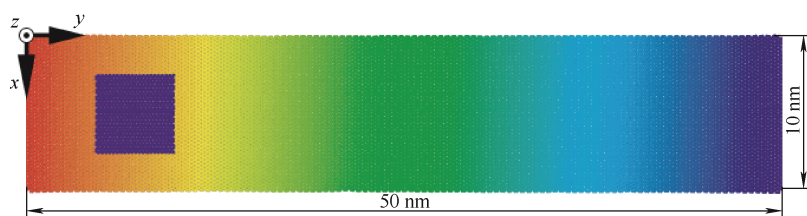


图 1 石墨烯薄片在具有温度梯度的石墨烯表面上的模拟初始模型

Fig. 1 Initial simulated model of the graphene flake on a graphene surface with a temperature gradient

1.2 模拟细节

本文中使用 LAMMPS 软件^[18]进行分子动力学模拟。整个模拟系统置于 $30\text{ nm} \times 70\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ 的模拟盒中,在 x 、 y 、 z 三个方向均采用周期性边界条件。模拟过程中沿着 y 方向将石墨烯表面两端 10 Å 长度的原子固定住,与固定端相邻 40 Å 长度的区域与 Nosé-Hoover 恒温器连接用于控温,恒温器衰减系数为 0.1 ps^{-1} ,石墨烯表面中间部分采用 NVE 系综保持能量守恒。模拟开始时,将该模拟系统在 300 K 温度下平衡 1 ns ,时间步长为 1 fs ,在此过程中,石墨烯薄片的质心被固定。接着改变右端设置为冷浴端,温度始终保持在 300 K ,表面左端设置为热浴端,分别施加 350 、 400 、 450 和 500 K 的温度以获得 1.25 、 2.5 、 3.75 和 5 K/nm 的温度梯度,运行 1 ns 平衡后,石墨烯表面的温度分布如图 2 所示。最后不再固定石墨烯薄片质心,运行 1 ns ,模拟石墨烯薄片在石墨烯表面上的运动过程。

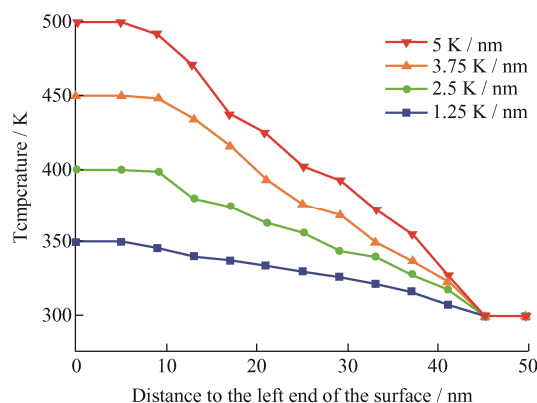


图 2 不同温度梯度石墨烯表面沿 y 方向的温度分布

Fig. 2 Temperature distribution along the y -direction on the surface of graphene with different temperature gradients

1.3 计算方法

模拟中石墨烯的碳原子之间相互作用采用 Airebo 势函数^[19],如式(1)所示。这是 Stuart 基于 Brenner 键势提出的一个改进势,能够正确模拟石

墨、金刚石等晶体结构, 因此被广泛应用于碳纳米材料相关性质的研究中。李焜等^[20]通过对比得到 Airebo 势函数计算石墨烯纳米带的导热率高于另一个常用于碳原子之间相互作用的 Tersoff 势函数, 更适用于具有温度梯度的研究中。

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_j^i + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{\text{TORSION}} \right] \quad (1)$$

Airebo 势函数由三部分组成, E_{ij}^{REBO} 是 REBO 势函数, E_j^i 是 Lennard-Jones 势函数, $E_{kijl}^{\text{TORSION}}$ 是二面角扭转势能, i, j, k, l 均是原子序号。

本文参考了以往研究中所使用的热力学积分和微扰方法^[21-22]来计算石墨烯薄片在运动过程中的自由能变化。利用石墨烯薄片所受的驱动力做的功来计算其在运动过程中的自由能, 如式(2)所示。

$$\Delta F = -\beta^{-1} \ln \overline{\exp(-\beta W)} \quad (2)$$

式中, $\beta = 1/k_B T$, T 为模拟系统中石墨烯表面的平均温度, k_B 为玻尔兹曼常数。由于模拟数据按特定的时间步长输出, 计算石墨烯薄片所受驱动力做的功时, 假设每一步之间力保持恒定, 计算如式(3)所示。

$$W = \int_0^s F ds \cos \theta \quad (3)$$

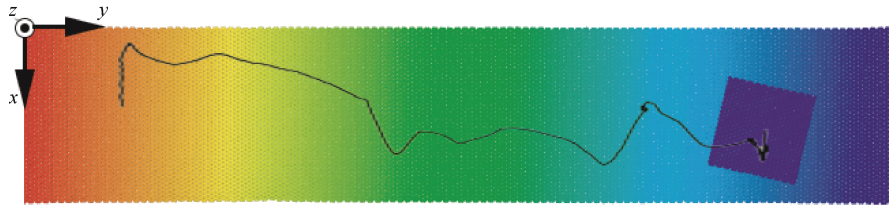


图 3 400~300 K 温度梯度下石墨烯薄片的运动轨迹

Fig. 3 Trajectory of the graphene flake at 400–300 K temperature gradient

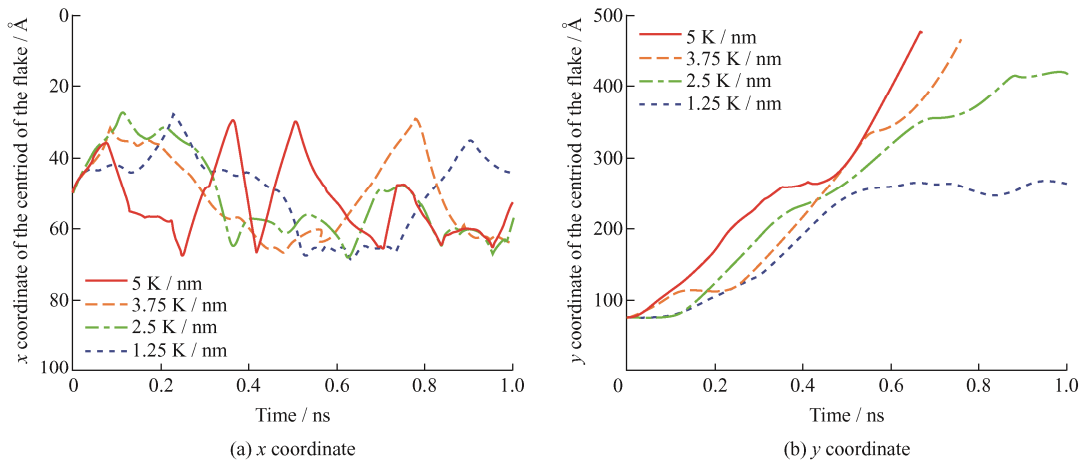


图 4 石墨烯薄片质心位置随时间变化曲线

Fig. 4 Curve of centroid position of graphene flake over time

式中, F 为原子在每一步之间所受的合力, s 为原子每个时间步长内移动的距离, θ 为合力与距离之间的夹角。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯薄片运动分析

通过对模拟数据进行可视化操作后可以观察到, 不同温度梯度下石墨烯薄片均会自发地从高温区域往低温区域的方向运动。

图 3 为在 2.5 K/nm 温度梯度下石墨烯薄片的运动轨迹; 图 4 是在四种温度梯度下石墨烯薄片运动过程中其质心 x 、 y 坐标随时间的变化。从图 4a 可以看出, 在四种温度梯度下, 石墨烯薄片在 x 方向 (与温度梯度垂直方向) 为随机运动, 即石墨烯薄片在 x 方向上的运动及在 xy 平面上的转动是不确定的, 方向不断改变且不具备一定的规律性。这是因为每个原子时刻都在做无规则的热运动, 在不同位置所受作用力不同, 从薄片整体来看, 在 x 方向不存在温度梯度, 不会产生 x 方向的持续运动, 旋转运动亦是如此, 薄片的两侧在 y 方向存在微小的温度差, 导致薄片受力不均从而发生了转动。从图 4b 可以看出, 石墨烯薄片在 y 方向 (温度梯度方向) 做定向运

动, 其中在 1.25 K/nm 和 2.5 K/nm 温度梯度下, 经过 1 ns 后, 石墨烯薄片在 y 方向上分别移动到 $250 \text{ \AA}$ 和 $400 \text{ \AA}$ 的位置。在 3.75 K/nm 和 5 K/nm 温度梯度下, 石墨烯薄片均运动到 $450 \text{ \AA}$ 的位置, 即表面的冷端, 但在 5 K/nm 温度梯度下, 石墨烯薄片只需 0.6 ns 即可到达。也就是说, 温度梯度越高, 石墨烯薄片更容易从高温区域定向运动到低温区域, 运动的距离更远并且运动的更快, 运动具有规律性。

图 5 为不同温度梯度下石墨烯薄片质心的运动速度。石墨烯薄片获得的初始速度随温度梯度增大而增大。石墨烯薄片初始速度的激增主要原因在于模拟过程中释放了对石墨烯薄片质心的固定, 石墨烯薄片原子受到表面温度梯度的作用, 瞬间产生了较大的动量^[10], 而温度梯度越高的表面能够给与石墨烯薄片越大的动能, 促使着石墨烯薄片向着能量低的方向运动。从图 5 中可以看出, 石墨烯薄片的运动速度与石墨烯表面的温度相关, 最后趋向于一样的速度, 其原因在于表面原子的热运动。当温度越高时, 表面原子的热运动越激烈, 传递给石墨烯薄片的动能也越多, 由于模拟中设置的冷端温度均为 300 K , 所以在石墨烯薄片运动到冷端的时候, 其自身的温度接近于表面的温度, 从而在冷端处石墨烯薄片原子的热运动在不同温度梯度下基本趋于一致, 也就造成了冷端石墨烯薄片运动速度的相近。热端温度越高, 石墨烯薄片获得的初始运动速度越高, 从而在温度梯度更高的情况下, 石墨烯薄片运动得更快。

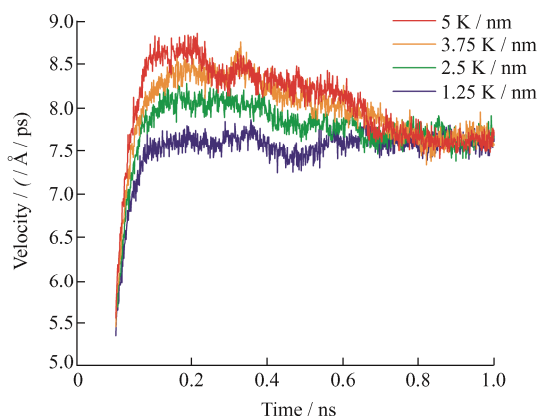


图 5 不同温度梯度下石墨烯薄片质心运动速度随时间变化曲线

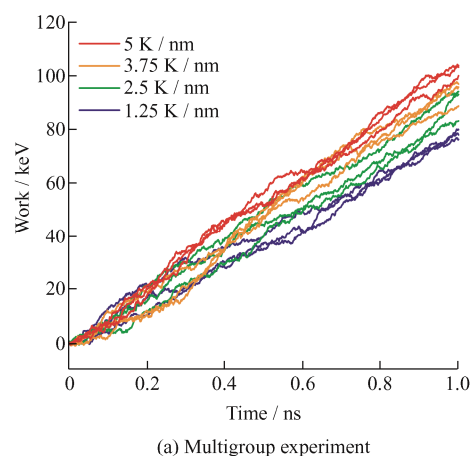
Fig. 5 Curve of the speed of centroid movement of the graphene flake with time under different temperature gradients

通过上述运动分析可知, 在温度梯度驱动下, 石墨烯片在石墨烯表面上的运动是从高温端向低温

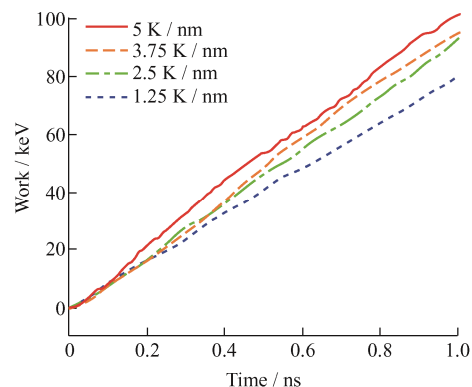
端的定向运动, 相当于是在平面上运动, 运动方向主要是沿着梯度方向, 伴随着垂直于梯度方向(x 方向), 幅度较小的随机运动。而在纳米粒子和碳纳米管的研究^[7]中, 发现纳米粒子在碳纳米管外壁上的运动不仅包括从高温端向低温端的轴向运动, 还包括环绕轴向的旋转运动, 是一种三维运动。

2.2 功与自由能分析

石墨烯薄片在运动过程中受到来自表面碳原子的作用力, 该作用力驱动着石墨烯薄片不断前进。根据式(3)计算出石墨烯薄片所受力对其做的功, 结果如图 6 所示。功是一个过程量, 虽然图中是功随时间的变化, 但给出的是从开始到当前时刻石墨烯薄片所受力做的总功。为排除模拟实验中偶然误差的不确定性, 本文在每个温度梯度做了 3 组模拟, 分别改变其冷热浴端初速度的随机数种子以进行不同初始条件下的模拟。图 6b 表明温度梯度越高, 石墨烯薄片所受力做的功越大, 其中一个原因是温度梯度高的模拟中石墨烯薄片运动的距离更远, 另一个原因是温度梯度高时, 表面碳原子对石墨烯薄片的作用力更大, 这是由石墨烯表面的振动所引起。图 7a 展示了 2.5 K/nm 温度梯度下石墨烯表面冷端



(a) Multigroup experiment



(b) Average work

图 6 系统对石墨烯薄片做功曲线

Fig. 6 Work curve of the system on the graphene flake

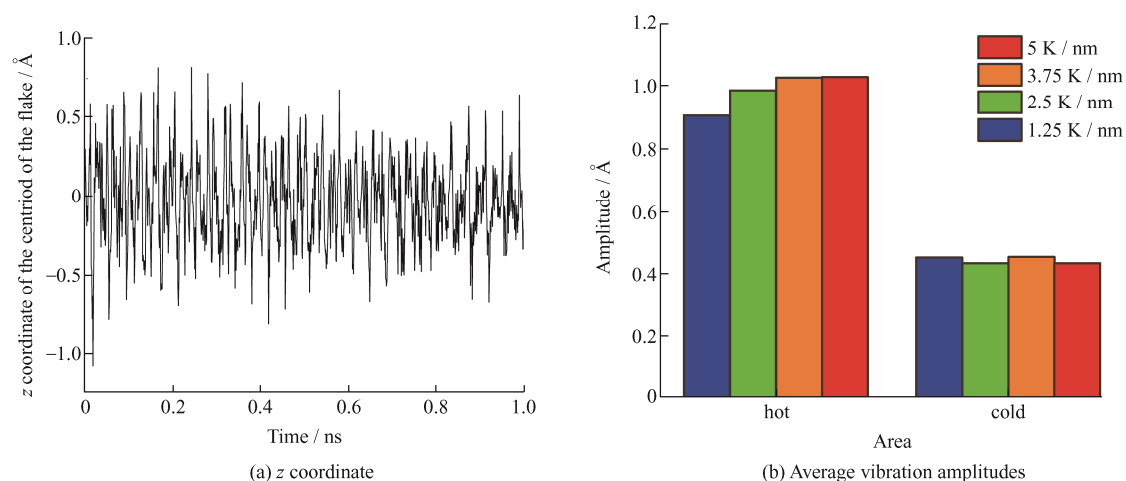


图 7 400~300 K 温度梯度下石墨烯表面振动分析

Fig. 7 Surface vibration analysis of graphene at 400~300 K temperature gradient

质心 z 坐标随时间的变化, 可以观察到石墨烯表面在石墨烯薄片运动过程中一直处于振动状态, 图 7b 则给出四种温度梯度下热端和冷端的平均振动幅值对比, 通过对比发现温度梯度越高, 表面碳原子热运动更剧烈, 同时振动的幅度更大, 因为冷浴端设置的同一温度, 所以热浴端与冷浴端之间的振动幅值差更大, 导致其对石墨烯薄片的热驱动力更大。

自由能通常指热力学过程中系统减少的内能中可以转化为对外做功的部分。根据牛顿第三定律——“力的作用是相互的”可知: 石墨烯薄片原子对表面碳原子的作用力是与运动方向相反的力, 石墨烯薄片受到的驱动力对其做正功, 则石墨烯薄片本身克服表面碳原子的相互作用力对外做负功, 将对外做的负功代入式(2)可求得石墨烯薄片在运动过程中的自由能变化。图 8 给出石墨烯薄片自由能随时间的变化。相较于功的比较, 不同温度梯度下自由能的变化曲线更为接近, 但总体来看石墨烯

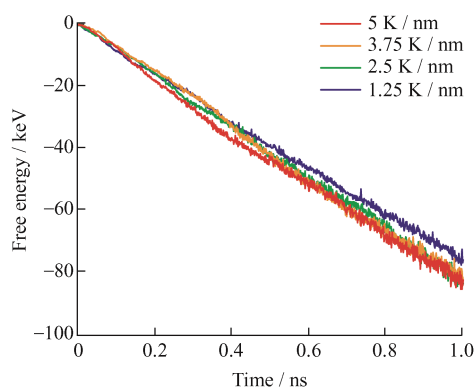


图 8 不同温度梯度下石墨烯薄片在运动过程中自由能随时间的变化

Fig. 8 Free energy of the graphene flake varies with time under different temperature gradients

薄片的自由能均是在不断减少, 这与 LOHRASEBI 等^[13]得出的试验结果类似。温度梯度越高, 石墨烯薄片的自由能减少越多。这也进一步解释了为什么石墨烯薄片自发从高温区域定向运动到低温区域, 石墨烯薄片原子会自发趋于能量低的方向, 所以在运动过程中, 石墨烯薄片的自由能随时间不断减小。

3 结论

为探究固体在具有温度梯度的表面定向移动的机理, 采用分子动力学模拟方法研究不同温度梯度下石墨烯薄片在单层石墨烯表面上的定向运动, 从功和自由能的角度对其运动机理进行了探讨。

(1) 在具有温度梯度的石墨烯表面上, 石墨烯薄片会从高温区域到低温区域定向运动。在较低的温度梯度下, 石墨烯薄片运动速度较慢, 而在较高的温度梯度下, 石墨烯薄片运动速度较快且运动距离较远。

(2) 石墨烯薄片的运动速度与当前接触的石墨烯表面的温度相关, 较高的温度梯度下, 石墨烯薄片在热端的速度更大, 当石墨烯薄片运动到冷端时, 即使是不同温度梯度下, 石墨烯薄片都会达到一个近似相同的运动速度。

(3) 较高的温度梯度方向上原子振动幅值差形成的热驱动力更大, 系统对石墨烯薄片做的功更大。同时石墨烯薄片在运动过程中遵循能量最低原理, 其自由能在不断减少, 且随着温度梯度的增大, 自由能减少的越多, 其定向运动实质上可以理解为向着系统能量低的方向运动。

参 考 文 献

[1] CASTRO N A H, GUINEA F, PERES N M R, et al. The

- electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109-162.
- [2] BODENMANN A K, MACDONALD A H. Graphene: exploring carbon flatland[J]. *Physics Today*, 2007, 60(8): 35-41.
- [3] 孔尚, 胡文敬, 李久盛. 石墨烯在 PAO 基础油中的摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(3): 162-169.
KONG Shang, HU Wenjing, LI Jiusheng. Tribological properties of graphene in PAO base oil[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(3): 162-169. (in Chinese)
- [4] 杨红梅, 李久盛, 曾祥琼. 烷基胺边缘功能化氧化石墨烯 Pickering 乳液的摩擦学行为[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(5): 151-159.
YANG Hongmei, LI Jiusheng, ZENG Xiangqiong. Triobological behavior of pickering emulsions stabilized with alkylamine edge-functionalized graphene oxide[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(5): 151-159. (in Chinese)
- [5] FAN C, SUN Y, TIAN T, et al. Progress in biological safety of graphene[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(20): 1927-1936.
- [6] BARREIRO A, RURALI R, HERNANDEZ E R, et al. Subnanometer motion of cargoes driven by thermal gradients along carbon nanotubes[J]. *Science*, 2008, 320(9): 775-778.
- [7] 王金剑, 王寅, 朱小蕾. 纳米粒子在具有温度梯度的碳纳米管上运动模式的研究[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2012, 35(3): 68-73.
WANG Jinjian, WANG Yin, ZHU Xiaolei. A study on motion modes of nanoparticles supported on carbon nanotubes with temperature gradient[J]. *Journal of Nanjing Normal University(Natural Science Edition)*, 2012, 35(3): 68-73. (in Chinese)
- [8] DAI Q W, KHONSARI M M, SHEN C, et al. Thermocapillary migration of liquid droplets induced by a unidirectional thermal gradient[J]. *Langmuir*, 2016, 32(30): 7485-7492.
- [9] 黄平, 温诗铸. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.
HUANG Ping, WEN Shizhu. *Principles of tribology*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002. (in Chinese)
- [10] RAJEGOWDA R, KANNAM S K, HARTKAMP R, et al. Thermophoretically driven water droplets on graphene and boron nitride surfaces[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(21): 215401.
- [11] BECTON M, WANG X. Thermal gradients on graphene to drive nanoflake motion[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10(2): 722-730.
- [12] CHENG Y, ZHANG G, ZHANG Y, et al. Large diffusion anisotropy and orientation sorting of phosphorene nanoflakes under a temperature gradient[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4): 1660-1666.
- [13] LOHRASEBI A, NEEK-AMAL M, EJTEHADI M R. Directed motion of C60 on a graphene sheet subjected to a temperature gradient[J]. *Physical Review*, 2011, E(83): 042601.
- [14] WANG J Q, ZHANG Y, WANG X L, et al. Layer-based thermal migration of an ionic liquid nano-droplet on a graphene surface: A molecular dynamics study[J]. *Molecular Simulation*, 2020, 46(11): 829-836.
- [15] DAI Q W, HUANG W, WANG X L, et al. Directional interfacial motion of liquids: Fundamentals, evaluations, and manipulation strategies[J]. *Tribology International*, 2021, 154: 106749.
- [16] 董赞. 二维材料及半导体摩擦界面的耗能机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
DONG Yun. Study on the mechanism of energy dissipation at the friction interfaces of two-dimensional materials and semiconductors[D]. Nanjing: Southeast University, 2020. (in Chinese)
- [17] WANG J Q. State of the art in innovative design of surface texture[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2015, 51(23): 84-95.
- [18] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [19] BRENNER D W, SHENDEROVA O A, HARRISON J A, et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(4): 783-802.
- [20] 李焜, 兰生, 高新昀. 石墨炔纳米带热传导的分子动力学模拟[J]. *电气开关*, 2017, 55(5): 27-30.
LI Kun, LAN Sheng, GAO Xinyun. Heat transfer of graphyne nanoribbons simulated by molecular dynamics[J]. *Electrical Switch*, 2017, 55(5): 27-30. (in Chinese)
- [21] COLONNA F, LOS J H, FASOLINO A, et al. Properties of graphite at melting from multilayer thermodynamic integration[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(13): 134103.
- [22] JARZYNSKI C. Nonequilibrium equality for free energy differences[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(14): 2690-2693.

作者简介: 马玉峰, 男, 1997 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为计算机模拟。

E-mail: 2290485902@qq.com

王静秋 (通信作者), 女, 博士, 副教授。主要研究方向为计算机模拟。

E-mail: meeqwang@nuaa.edu.cn