فصل‌نامه علمی ـ پژوهشی
مواد پیشرفته در مهندسی

بررسی جذب سطحی در نانوکامپوزیت‌های گرافن/ اکسیدگرافن- پلیمرهای تقویت شده به‌روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی

گیتی پیشه‌ورز[۱]، حمید عرفان‌نیا[۱*] و اسماعیل زمین‌پیما[۲]
۱. دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲. گروه فیزیک، واحد قزوین، دانشگاه آزاد اسلامی قزوین، قزوین، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۲۲ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۳/۲۳)

چکیده- در این پژوهش، میزان جذب سطحی پلیمرهای مزدوج بر گرافن/ اکسید گرافن به‌روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با میدان نیروی واکنشی مورد تحقیق قرار گرفت. پلیمرها عبارتند از پلی(۳- هگزیل تیوفن) و پلی(فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن. طول و عرض ورقه گرافنی به‌ترتیب برابر با ۹۵/۱۹۶ آنگستروم و ۵۴/۱۶۴ آنگستروم است. ورقه‌های اکسیدگرافن با درصدهای اکسیدشدگی متفاوت درنظر گرفته شدند. نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی میزان جذب سطحی بیشتری را روی ورقه‌های اکسید گرافن نسبت به ورقه گرافن نشان دادند؛ علاوه بر این پلی(فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن میزان جذب سطحی بیشتری از پلی(۳- هگزیل تیوفن) در بررسی با هر دو گروه عاملی هیدروکسی و اپوکسی نشان داده است. همچنین، برخی خواص ساختاری پلیمرها مانند شعاع چرخشی پلیمر و تابع توزیع شعاعی، در محل‌های واکنشی محاسبه شدند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، گرافن، اکسید گرافن، پلیمر مزدوج، دینامیک مولکولی، میدان نیروی واکنشی.

A study on the Adsorption of Graphene/Graphene Oxide–reinforced Polymer Nanocomposites using Reactive Molecular Dynamics

G. Pishehvarz[1], H. Erfan-Niya[1*], and E. Zaminpayma[2]
1. Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Department of Physics, Qazvin Branch, Islamic Azad University, Qazvin, Iran.

Abstract*: In this work, the amounts of the adsorption of conjugated polymers onto graphene/ graphene oxide were examined by reactive force-field molecular dynamics simulation. The polymers were poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and poly(phenothiazine vinylene-polythiophene)(PTZV-PT). The length and width of the graphene sheet were 95.19 Å and 54.16 Å, respectively. The graphene oxide sheets with different oxidation percentages were considered. The molecular dynamics simulation results demonstrated a higher amount of adsorption onto graphene oxide sheets in comparison to graphene; furthermore, poly(phenothiazine vinylene-polythiophene) revealed a larger amount of adsorption in comparison with poly(3-hexylthiophene) in both functionalized groups of hydroxyl and epoxy. Also, some structural properties of polymers, such as radius of gyration of polymer and radial distribution function, were calculated at different reactive sites.*

Keywords: *Adsorption, Graphene, Graphene oxide, Conjugated polymer, Molecular Dynamics.*

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: herfan@tabrizu.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

فهرست علائم

BO'_{ij}	مرتبه پیوند	r_o^{σ}	شعاع تعادلی پیوند سیگما (آنگستروم)
BO_{ij}	مرتبه پیوند تصحیح شده	r_{vdW}	شعاع واندروالس (آنگستروم)
BO_{ij}^{σ}	مرتبه پیوند سیگما	r_o^{π}	شعاع تعادلی پیوند پای (آنگستروم)
BO_{ij}^{π}	مرتبه پیوند پای اول	$r_o^{\pi\pi}$	شعاع تعادلی پیوند پای دوم (آنگستروم)
$BO_{ij}^{\pi\pi}$	مرتبه پیوند پای دوم	V_1	ارتفاع سد اول چرخشی (کیلوکالری/مول)
D_e	عمق حداقل انرژی پتانسیل (کیلوکالری/مول)	V_2	ارتفاع سد دوم چرخشی (کیلوکالری/مول)
D_{ij}	انرژی پایه بین جفت اتمی (کیلوکالری/مول)	α_{ij}	قطبش‌پذیری
FG	گرافن عامل‌دار شده	γ	تصحیح هم‌پوشانی اوربیتالی (آنگستروم)
G	گرافن	ε	ثابت انرژی (کیلوکالری/مول)
GO	اکسید گرافن	η	مقدار سختی سیستم (الکترون ولت)
g(r) / RDF	تابع توزیع شعاعی	Θ_o	زاویه تعادلی والانس (°)
P3HT	پلی(۳- هگزیل تیوفن)	Θ_{ijk}	زاویه والانس (°)
PTZV-PT	پلی(فنوتیازین وینیلن)-پلی‌تیوفن	χ	مقدار الکترونگاتیوی سیستم (الکترون ولت)
R_g	شعاع چرخشی پلیمر (آنگستروم)	π–π	برهمکنش پای- پای
r_{ij}	فاصله بین‌اتمی (آنگستروم)		

۱- مقدمه

نانولوله‌های کربنی به‌عنوان یکی از دگرشکل‌های کربن از لحاظ خواص مکانیکی و استحکام فوق‌العاده از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند [۱]؛ در حالی که برای تولید به صرف هزینه بالایی نیاز دارند [۲] و انحلال‌ناپذیری، ناخالصی و ساختار دسته‌ای و تجمعی [۳] آنها از عوامل نامطلوبی هستند که مانع از کارایی مناسب وسایل الکتریکی شده است [۴]؛ اما گرافن به‌عنوان دیگر نانوساختار کربنی دوبعدی با ضخامت لایه‌ای به اندازه یک اتم [۵] خواص برجسته‌ای را از خود نشان داده است. از خواص قابل توجه آن می‌توان به نسبت سطح به حجم بالای آن اشاره کرد [۱] که در مسئله‌های مربوط به خواص سطح و افزایش میزان چسبندگی به منظور انتقال مؤثر بارهای الکتریکی در لایه فعال[1] سلول‌های خورشیدی پلیمری [۲] و افزایش تأثیرگذار آن در میزان بازدهی می‌توان اشاره کرد؛ از این‌رو خاصیت رسانایی گرمایی [۳]، الکتریکی بالا [۴] و انعطاف‌پذیری مکانیکی [۵] گرافن در مقایسه با نانولوله‌های کربنی منجر به بهره‌گیری بیشتر از گرافن به‌عنوان ماده‌ای ایده‌آل به‌صورت نانوکامپوزیت پلیمری در تهیه سنسورها، وسایل الکترونیکی و موارد دیگر شده است [۶].

با نگاهی از منظر شیمی سطح به آلوتروپ‌های[2] کربنی چون نانولوله‌های کربنی و گرافن می‌توان به عدم در دسترس بودن سطح داخلی نانولوله کربنی در برابر پلیمرها در نانوکامپوزیت‌های پلیمری اشاره کرد؛ از این‌روگرافن از پتانسیل بالاتری در جهت بهبود خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری از جمله خواص الکتریکی برخوردار است [۷]. آنچه که در به‌کارگیری مؤثر گرافن نقش مهمی ایفا خواهد کرد، می‌توان به داشتن فهم بهتری از فیزیک و شیمی سطح گرافن و برهمکنش‌های شیمیایی در فصل مشترک گرافن و پلیمرها اشاره کرد؛ در نتیجه طراحی مناسب سطح گرافن و عامل‌دار کردن آن با مؤثرترین روش و گروه‌های عاملی از مقوله‌هایی است که بایستی به دقت مورد بررسی قرار بگیرد [۸] و با درنظر گیری گروه‌های عاملی مناسب، برهمکنش‌هایی قوی با قدرت

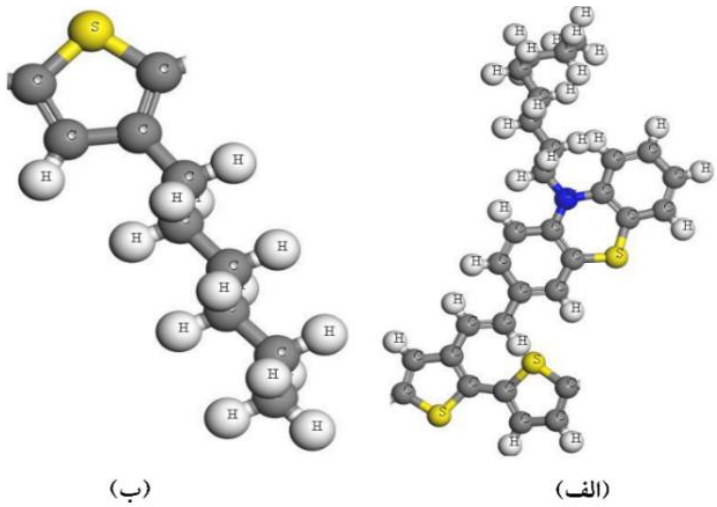
[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

بالا میان واحد نانوساختارکربنی و پلیمرها صورت پذیرد. وجود برهمکنش‌هایی ضعیف میان گرافن و پلیمرها منجر به آن می‌شود که نانوورقه‌های گرافنی تمایل به متراکم شدن و شکل توده‌ای به خود گرفتن پیدا کنند ، که این خود موجب کاهیده شدن بیشتر کارایی نهایی نانوکامپوزیت می‌شود [۹]. بنابراین اصلاح سطح با استفاده از مواد آلی یا معدنی می‌تواند در بهبود خواص سطح مورد بررسی قرار گیرد. اما اکسید گرافن به‌عنوان مشتقی از گرافن مطرح می‌شود که شامل گروه‌های عاملی قطبی متصل شده به‌واسطه پیوند کووالانسی، شامل هیدروکسی و اپوکسی روی سطح گرافن و کربونیل، کربوکسیل روی لبه‌های آن است [۱۰]. در این تحقیق اثر آن در میزان استحکام و چسبندگی نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله عواملی که منجر به ایجاد نانوکامپوزیت‌های تقویت شده پلیمری می‌شود، استفاده از ورقه‌های گرافنی است. تحقیق‌های صورت گرفته عموماً روی نانولوله‌های کربنی بوده است. اما برهمکنش‌هایی چون π–π بین گرافن و ساختار آروماتیکی مولکول‌های آلی به‌ویژه پلیمرهای مزدوج وجود دارد که می‌تواند بستر مناسبی را جهت ایجاد نانوکامپوزیت‌های پلیمری مستحکم میسر سازد [۱۱ و ۱۲]. از این‌رو با توجه به نسبت سطح به حجم بیشتر گرافن در مقایسه با نانولوله‌های کربنی و استفاده از فرایند عامل‌دار کردن روی ورقه‌های گرافنی می‌توان از بازدهی بالاتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های حاصل از نانولوله‌های کربنی برخوردار بود. البته بایستی درنظر داشت که با عامل‌دار کردن ورقه‌های گرافن نقص‌هایی بر ساختار گرافن وارد شده و در واقع ساختار متناوب شش ضلعی از بین خواهد رفت که منجر به کاهش میزان هدایت گرمایی و الکتریکی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود [۱۳]. از این‌رو، عامل‌دار کردن بایستی درحد مطلوبی صورت بگیرد.

بررسی اثر عامل‌دار کردن از طریق شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرارگرفته است. این بررسی‌ها از سوی ونگ و همکاران [۱۴] که اثر طول صفحه گرافن و عامل‌دار کردن گرافن توسط اکسیژن را با درصد پوشش‌های مختلف روی نیروی برشی فصل مشترک مورد سنجش قرار دادند، صورت گرفته است. نتایج حاصل از این ارزیابی که بنا به شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و با به‌کارگیری میدان نیروی متناسب پلیمری[۳] انجام شد، نشان داد که عامل‌دار کردن تأثیر بسزایی در میزان متغیر مدنظر داشته و با افزایش درصد پوشش، میزان نیروی برشی افزایش یافته و درنهایت در درصد پوششی اکسیژن برابر با هفت درصد، میزان نیروی برشی به حداکثر میزان ممکن و سپس به مقدار ثابتی رسیده است. نیکخواه و همکاران [۱۵] با بررسی اثر گروه‌های عاملی قطبی، غیرقطبی در فصل مشترک پلیمر پلی‌اتیلن روی گرافن مشاهده کردند که تمام گروه‌های عاملی قطبی به‌غیر از گروه غیرقطبی موجب افزایش میزان چسبندگی شده است و از سوی دیگر تأثیر گروه‌های عاملی بر روی دمای گذار شیشه‌ای پلیمر مورد بررسی قرار گرفته است که با افزایش میزان گروه‌های عاملی، به‌دلیل کاهش میزان تحرک‌پذیری زنجیره پلی‌اتیلنی، مقدار دمای گذار شیشه‌ای پلیمری افزایش داشته است. در تحقیق صورت گرفته از سوی کامپتون و همکاران [۱۶] بر روی خواص مکانیکی از طریق تنظیم پیوندهای هیدروژنی در نانوکامپوزیت حاصل از اکسید گرافن و پلی‌وینیل الکل که با استفاده از میدان نیروی واکنشی[۴] صورت گرفته است، با نتایج آزمایشگاهی مطابقت داشته است. در مطالعه‌ای دیگر از سوی اسماعیلی و دشت بیاض [۱۷] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی میزان خواص الاستیک نانوکامپوزیت با زمینه فلزی Al-SiC مورد بررسی قرار گرفت که با انطباق بیشتری با نتایج حاصل از مدل سنتی فگت، در مقایسه با روش‌های سنتی میکرومکانیکی همراه بوده است.

در بررسی آزمایشگاهی انجام شده از سوی چوندر و همکاران [۱۸] در مورد ساخت نانوکامپوزیت اکسید گرافن به‌همراه پلی (۳- هگزیل تیوفن)، مشاهده شد که با شکل‌گیری کامپوزیت حاصل، میزان رسانایی نسبت به پلیمر به تنهایی، افزایش چشم‌گیری داشته است؛ از این‌رو، با بررسی فاز بین‌سطحی، می‌توان خواص الکتریکی کامپوزیت‌ها را نیز مورد تنظیم قرار داد. بنابراین با بررسی فاز بین‌سطحی در این کار، میزان جذب سطحی نانوساختارهای کربنی و پلیمرهای مزدوج

[DOI: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۱- ساختار مونومری: الف) پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن ب) پلی (۳- هگزیل تیوفن) [۱۹]

جدول ۱- مشخصات ورقه‌های گرافنی مورد مطالعه

نسبت کربن به اکسیژن	تعداد هیدروکسی	تعداد اپوکسی	تعداد کربوکسیل	تعداد کربونیل
۵	۲۸۸	۷۲	۲۲	۹
۱۰	۱۳۲	۳۳	۱۶	۹
۱۵	۷۶	۱۹	۱۸	۷
۲۰	۶۰	۱۵	۱۱	۶

چون پلی (۳- هگزیل تیوفن) و پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن، مورد بررسی دقیق‌تر قرار گرفته است.

۲- روش حل مسئله

۲-۱- مدل محاسباتی

مدل محاسباتی در این تحقیق از قرارگیری هریک از دو پلیمر مزدوج پلی(فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن (شکل۱- الف) [۱۹] و پلی(۳- هگزیل تیوفن) (شکل۱- ب) [۲۰] در فاصله نه آنگستروم از ورقه گرافن و ورقه‌های اکسید گرافن حاصل شده‌اند.

به‌دلیل آنکه شرط برابری تعداد اتم‌های پلی (۳- هگزیل تیوفن) و پلی(فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن برای مقایسه مناسب جذب سطحی برقرار باشد، ساختارهایی به‌ترتیب برابر با ۱۲۷ و ۱۲۸ اتم درنظر گرفته شده است. ورقه گرافنی با ابعاد طول و عرضی به‌ترتیب برابر با۹٫۵۱۹۶ نانومتر و۵٫۴۱۶۴ نانومتر و عامل‌دار کردن با گروه‌های عاملی، در نرم‌افزار متریالز استودیو[5] مورد رسم قرار گرفته است.

ورقه اکسید گرافن ابتدا با میزان نسبت کربن به اکسیژن برابر با ۱۰ درنظر گرفته شده است و برای بررسی تأثیر درصد اکسیداسیون بر میزان جذب سطحی نسبت کربن به اکسیژن را کاهش داده و به مقدار پنج و در نسبت‌های بالاتر از ۱۰ به میزان ۱۵ و ۲۰ تغییر داده شده است، که مشخصات ورقه‌های اکسید گرافن در جدول (۱) درج شده است. برای بررسی دقیق‌تر میزان تأثیر گروه‌های عاملی اکسید گرافن در میزان چسبندگی (فیزیکی)، ساختارهایی با گروه‌های عاملی یکسان درنظر گرفته شده است؛ به‌گونه‌ای که ورقه گرافنی با میزان درصد پوششی ۱۰، ۱۵، ۲۵ و ۵۰ با گروه‌های عاملی هیدروکسی و اپوکسی عامل‌دار شده‌اند و بررسی در مورد گروه‌های عاملی کربونیل و کربوکسیل روی لبه ورقه‌گرافنی، با تعداد برابر صورت گرفته است. عامل‌دارکردن ورقه‌های گرافنی

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

جدول ۲- پارامترهای میدان نیروی واکنشی برای تعیین مرتبه پیوند و انرژی کشش پیوندی سیستم درنظر گرفته شده

پیوندها	D_e	$p_{be,۱}$	$p_{be,۲}$	$p_{bo,۱}$	$p_{bo,۲}$	$p_{bo,۳}$	$p_{bo,۴}$	$p_{bo,۵}$	$p_{bo,۶}$
C-C	۱۴۵/۴۰۷۰	۰/۲۱۷۶	−۰/۱۹۴	۵/۹۷۲۴	۱/۰۰۰۰	۸/۶۷۳۳	۱/۰۰۰۰	−۰/۷۸۱۶	۰/۳۲۱۷
C-H	۱۶۷/۱۷۵۲	−۰/۴۴۲۱	۱/۰۰۰۰	۸/۵۴۴۵	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۵۹۶۹
C-O	۱۷۱/۰۴۷	۰/۳۶	−۰/۲۶۶۰	۵/۰۶۳۷	۰/۰۰۰۰	۷/۴۳۹۶	۱/۰۰۰۰	−۰/۱۶۹۶	۰/۳۷۹۶
C-N	۱۳۴/۹۹۹۲	۰/۰۴۲	−۰/۳۱۶۱	۵/۴۹۸۰	۱/۰۰۰۰	۷/۰۰۰۰	۱/۰۰۰۰	−۰/۱۳۷۰	۰/۲۴۱۵
H-O	۲۱۶/۶۰۱۸	−۰/۴۲۰۱	۱/۰۰۰۰	۵/۹۴۵۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۹۱۴۳
C-S	۱۲۸/۹۹۴۲	۰/۱۰۳۵	−۰/۲۳۹۸	۵/۶۷۳۱	۱/۰۰۰۰	۸/۱۱۷۵	۱/۰۰۰۰	−۰/۵۲۱۱	۰/۶۰۰۰

با استفاده از الگوهای درج شده توسط بوخالوو و همکاران [۲۱] که به‌عنوان ساختارهای پایدار اکسید گرافنی (با درنظرگیری گروه‌های عاملی هیدروکسی به‌همراه اپوکسی روی ورقه گرافنی و هر یک از گروه‌های عاملی هیدروکسی و اپوکسی به‌صورت مجزا مورد محاسبه قرار گرفته‌اند)، به‌صورت پشت و رو در ساختارهای مربوطه لحاظ شده‌اند.

۲-۲- روش حل روابط و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مدل‌سازی برهمکنش‌ها دراین تحقیق از طریق میدان نیروی واکنشی [۲۲] صورت گرفته است که درواقع میدان نیروی غیرپیوندی بوده و تشخیص پیوندها برحسب فاصله بین دو اتم در ساختار مربوطه، برطبق ضریب‌های کوانتومی که در میدان نیرو لحاظ شده است، صورت می‌گیرد. از این‌رو نیروی پتانسیل درنظر گرفته شده از نوع پتانسیل‌های عمومی وابسته به مرتبه پیوند[۶] است. انرژی سیستم به‌صورت مجموعی از انرژی‌های معین است که صورت کلی آن در رابطه (۱) آورده شده است. هر یک از جمله‌های مربوط به برهمکنش‌های درون‌مولکولی به‌ترتیب به کشش پیوندی[۷] و خمش زاویه‌ای[۸] درمیان سه اتم و انرژی زاویه پیچشی[۹]، واندروالسی[۱۰] و کولومبیک[۱۱] اشاره خواهند داشت که ثوابت مؤثر در توابع برهمکنشی متناظر در ادامه ذکر شده‌اند [۲۳].

$$E_{system} = E_{bond} + E_{val} + E_{tors} + E_{Hbond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (۱)$$

با تعریف پارامتر BO'_{ij}، به‌عنوان مرتبه پیوند بین یک جفت اتم که وابسته به فاصله میان دو اتم است، سهم پیوندهای سیگما، پای- پای دوم لحاظ می‌شود. بایستی درنظر داشت که مرتبه‌های پیوند در هر گام زمانی مورد محاسبه دوباره قرار می‌گیرند. در رابطه (۲) پارامترهای $P_{bo۱}$، $P_{bo۲}$، $P_{bo۳}$ و $P_{bo۴}$، $P_{bo۵}$ و $P_{bo۶}$ به‌ترتیب نشان‌دهنده مرتبه‌های پیوند سیگما، پیوند پای اول و پیوند پای دوم است. مقادیر این پارامترها در جدول (۲) آورده شده است. به این ترتیب، مقدار انرژی پیوندی با محاسبه مقدار BO'_{ij} به‌عنوان مرتبه پیوند اصلاح شده، طبق رابطه (۳) محاسبه می‌شود. مقادیر مربوط به D_e، $P_{bo۱}$ و $P_{bo۲}$ در جدول (۲) مشخص شده‌اند.

$$BO'_{ij} = BO^{\sigma}_{ij} + BO^{\pi}_{ij} + BO^{\pi\pi}_{ij} = \exp[p_{bo۱}\cdot\left(\frac{r_{ij}}{r^{\sigma}_{o}}\right)^{p_{bo۲}}] + \exp[p_{bo۳}\cdot\left(\frac{r_{ij}}{r^{\pi}_{o}}\right)^{p_{bo۴}}] + \exp[p_{bo۵}\cdot\left(\frac{r_{ij}}{r^{\pi\pi}_{o}}\right)^{p_{bo۶}}] \quad (۲)$$

$$E_{bond} = D_e \cdot BO'_{ij} \cdot \exp\left[p_{be۱}\left(۱-\left(BO'_{ij}\right)^{p_{be۲}}\right)\right] \quad (۳)$$

رابطه (۴) مقدار انرژی زاویه والانس ناشی از انحراف زاویه Θ_{ijk} را از زاویه تعادلی Θ_o تعیین می‌کند که پارامتر Δ_j برای اتم‌ها به‌عنوان تفاوت میان مرتبه پیوند کل در اطراف اتم و تعداد الکترون پیوندی والانس تعریف می‌شود. زاویه تعادلی Θ_o برای Θ_{ijk}، وابسته به مجموع مرتبه‌های پیوند π اطراف اتم مرکزی j و تغییرهای زاویه‌ای آن است. مقادیر پارامتری برای تعیین انرژی زاویه‌ای والانس در جدول (۳) مشخص شده است. مقادیر $f_۱\left(BO_{jk}\right)$ و $f_۲\left(\Delta_{ij}\right)$ در رابطه (۴) بر اساس

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

جدول ۳- پارامترهای میدان نیروی واکنشی برای تعیین انرژی خمش- زاویه‌ای سیستم درنظر گرفته-شده

زاویه‌های والانس	Θ_0 (درجه)	$p_{val,1}$ (کیلوکالری بر مول)	$p_{val,2}$ $(\text{رادیان})^{-2}$	$p_{val,3}$	$p_{val,4}$
C-C-C	۷۰/۰۲۶۵	۱۳/۶۳۳۸	۲/۱۸۸۴	۰/۱۶۷۶	۱/۰۴۰۰
C-C-H	۶۹/۷۷۸۶	۱۰/۳۵۴۴	۸/۴۳۲۶	۰/۱۱۵۳	۱/۰۴۰۰
H-C-H	۷۴/۶۰۲۰	۱۱/۸۶۲۹	۲/۹۲۹۴	۰/۱۳۶۷	۱/۰۴۰۰
C-C-O	۷۲/۹۵۸۸	۱۶/۷۱۰۵	۳/۵۲۴۴	۱/۱۱۲۷	۱/۱۸۸۰
O-C-O	۸۰/۰۷۰۸	۴۵/۰۰۰۰	۲/۱۴۸۷	۱/۱۱۲۷	۱/۱۸۸۰
C-C-N	۶۱/۵۰۵۵	۴۵/۰۰۰۰	۱/۲۲۴۲	۱/۱۱۲۷	۱/۱۸۸۰
H-C-O	۶۶/۶۱۵۰	۱۳/۶۴۰۳	۳/۸۲۱۲	۰/۰۷۵۵	۱/۰۵۰۰
H-C-N	۶۸/۹۶۳۲	۱۶/۳۵۷۵	۳/۱۴۴۹	۰/۰۷۵۵	۱/۰۵۰۰
C-O-C	۷۹/۱۰۹۱	۴۵/۰۰۰۰	۰/۷۰۶۷	۰/۶۱۴۲	۱/۰۷۸۳
C-O-H	۷۸/۱۵۳۳	۴۴/۷۲۲۶	۱/۳۱۳۶	۰/۱۲۱۸	۱/۰۵۰۰
C-N-C	۶۶/۱۴۷۷	۲۲/۹۸۹۱	۱/۵۹۲۳	۱/۶۷۷۷	۱/۰۵۰۰
C-C-S	۷۴/۹۳۹۷	۲۵/۰۵۶۰	۱/۸۷۸۷	۰/۰۵۵۹	۱/۰۴۰۰
C-S-C	۸۶/۹۵۲۱	۳۶/۹۹۵۱	۲/۰۹۰۳	۰/۰۵۵۹	۱/۰۴۰۰
H-C-S	۷۴/۹۳۹۷	۲۵/۰۵۶۰	۱/۸۷۸۷	۰/۰۰۰۰	۱/۰۴۰۰

رابطه (۴- الف) و (۴- ب) مورد محاسبه قرار می‌گیرند. پارامتر $f_1(BO_{ij})$ سهم انرژی والانس را که به آرامی در طی از هم گسیخته شدن پیوند ناپدید می‌شود، لحاظ می‌کند و نیز با درنظرگیری $f_2(\Delta_j)$، تأثیر کئوردیناسیون اضافی و کاهش کئوردیناسیون در اتم مرکزی j، بر انرژی زاویه‌ای والانس درنظر گرفته می‌شود:

$$E_{val} = f_1(BO_{ij}) \cdot f_1(BO_{jk}) \cdot f_2(\Delta_j) \times \left\{ p_{val1} - p_{val1} \exp\left[-p_{val2} \left(\Theta_0(BO) - \Theta_{ijk} \right)^2 \right] \right\} \quad (۴)$$

$$f_1(BO_{ij}) = 1 - \exp\left(-BO_{ij}^{p_{val3}}\right) \quad (۴\text{- الف})$$

$$f_2(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(\Delta_j)}{1 + \exp(\Delta_j) + \exp(-p_{val4} \cdot \Delta_j)} \quad (۴\text{- ب})$$

رابطه (۵) مقدار انرژی پیچشی را به‌عنوان تابعی از مرتبه پیوند مشخص می‌سازد و پارامتر Δ به‌عنوان پارامتر تأثیرگذار، اثر کئوردیناسیون اضافی و کاهش یافته کئوردیناسیون اتم را اعمال می‌کند. مقادیر $f_3(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl})$ و $f_4(\Delta_j, \Delta_k)$ به‌ترتیب با توجه به روابط (۵- الف) و (۵- ب) مشخص می‌شوند. مقادیر ثوابت تابع پیچشی در جدول (۴) ذکر شده است که اتم نامشخص در برخی از زوایای پیچشی تعریف شده در جدول، بیانگر آن است که هرکدام از اتم‌های موجود در سیستم می‌تواند درنظر گرفته شود.

$$E_{tors} = f_3(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \sin\Theta_{ijk} \cdot \sin\Theta_{jkl} \times \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2} V_1 \cdot \exp\left\{ p_{tor} \cdot \left(BO_{jk} - 1 + f_4(\Delta_i, \Delta_k) \right)^2 \right\} \\ \times \left(1 - 2\cos\omega_{ijkl} \right) + \frac{1}{2} V_2 \left(1 + \cos 3\omega_{ijkl} \right) \end{array} \right] \quad (۵)$$

$$f_3(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = \left[1 - \exp(BO_{ij}) \right] \cdot \left[1 - \exp(BO_{jk}) \right] \times \left[1 - \exp(BO_{kl}) \right] \quad (۵\text{- الف})$$

$$f_4(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + \exp(-\Delta_j - \Delta_k)}{1 + \exp(-\Delta_j - \Delta_k) + \exp(-\Delta_j + \Delta_k)} \quad (۵\text{- ب})$$

رابطه (۶) وابستگی انرژی پیوندهای هیدروژنی به مرتبه پیوند را در میدان نیروی برهمکنش‌ی به‌کار گرفته شده، نشان می‌دهد. در جدول (۵) مقادیر مربوط به r_{hb}^o، p_{hb1}، p_{hb2} و p_{hb3} برای تعیین انرژی پیوندهای هیدروژنی E_{Hbond} نشان داده شده است.

$$E_{Hbond} = p_{hb1} \cdot \left[1 - \exp(p_{hb2} \cdot BO_{XH}) \right] \times \exp\left[p_{hb3} \left(\frac{r_{hb}^o}{r_{HZ}} + \frac{r_{HZ}}{r_{hb}^o} - 2 \right) \right] \cdot \sin^8\left(\frac{\Theta_{XHZ}}{2} \right) \quad (۶)$$

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

جدول ۴- پارامترهای میدان نیروی واکنشی برای تعیین انرژی پیچشی سیستم درنظر گرفته شده

زاویه‌های پیچشی	V_1 (کیلوکالری بر مول)	V_2 (کیلوکالری بر مول)	p_{tor}
C-C-C-C	۲۳/۲۱۶۸	۰/۱۸۱۱	-۴/۶۲۲۰
C-C-C-H	۴۵/۷۹۸۴	۰/۳۵۹۰	-۵/۷۱۰۶
H-C-C-H	۴۴/۶۴۴۵	۰/۳۴۸۶	-۵/۱۷۲۵
X-C-H-X	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
X-C-O-X	۱۶/۷۳۴۴	۰/۵۵۹۰	-۳/۰۱۸۱
X-C-N-X	۶۶/۲۰۳۶	۰/۳۸۵۵	-۴/۴۴۱۴
X-C-C-X	۰/۹۳۰۵	۰/۰۰۰۰	-۲۴/۲۵۶۸
X-C-S-X	۳۰/۳۴۳۵	۰/۰۳۶۵	-۲/۷۱۷۱

جدول ۵- پارامترهای میدان نیروی واکنشی برای تعیین انرژی برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی

اتم‌های پیوند هیدروژنی	r_{hb}^{o}	p_{hb1}	p_{hb2}	p_{hb3}
O-H-O	۲/۰۴۳۱	-۶/۶۸۱۳	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
O-H-N	۱/۶۷۴	-۱۰/۹۵۸۱	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
N-H-O	۱/۴۸۸۹	-۹/۶۴۶۵	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
N-H-N	۱/۸۳۲۴	-۸/۰۰۷۴	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
O-H-S	۲/۶۶۴۴	-۳/۹۵۴۷	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
N-H-S	۴/۰۴۷۶	-۵/۷۰۳۸	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
S-H-O	۲/۱۱۲۶	-۴/۵۷۹۰	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
S-H-N	۲/۲۰۶۶	-۵/۷۰۳۸	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵
S-H-S	۱/۹۴۶۱	-۴/۰۰۰۰	۳/۵۰۰۰	۱/۷۲۹۵

برهمکنش‌های واندروالس با استفاده از معادله پتانسیلی مورس تصحیح شده[12] رابطه (۷) مورد محاسبه قرار گرفته‌اند. در این رابطه با تعریف پارامتری با عنوان برهمکنش محافظت شده[13] که از رابطه (۷- الف) محاسبه می‌شود، از وجود دافعه‌های بسیار بالایی در میان اتم‌های متصل (برهمکنش ۲-۱) و اتم‌های سهیم در زاویه والانس (برهمکنش ۳-۱)، جلوگیری شده است. مقادیر D_{ij} به‌عنوان ترم انرژی پایه از یک جفت اتمی، r_{vdW} به‌عنوان شعاع واندروالسی هستند. مقادیر این پارامترها و دیگر پارامترهای مورد نیاز برای محاسبه انرژی واندروالس در جدول (۶) مشخص شده است.

$$f_5(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{p_{vdW1}} + \left(\frac{1}{\gamma_w}\right)^{p_{vdW}} \right]^{\frac{1}{p_{vdW1}}} \qquad (۷)$$

محاسبه انرژی کولومبیک با استفاده از رابطه (۸) صورت گرفته است و بارهای اتمی با استفاده از متد تعادلی الکترون محاسبه می‌شوند. مقادیر اولیه برای روش تعادلی الکترون، پارامترهای $\eta(eV)$، $\chi(eV)$ و $\gamma(Å)$ بوده که در جدول (۷) نشان داده شده‌اند.

$$E_{Coulomb} = C.\frac{q_i.q_j}{[r_{ij}^{3} + \left(\frac{1}{\gamma_{ij}}\right)^{3}]^{\frac{1}{3}}} \qquad (۸)$$

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مربوطه تحت کد لمپس[14] و با قرارگیری ساختارهای پلیمری در فاصله نه آنگستروم از گرافن و اکسید گرافن، با میزان شعاع قطع برابر ۱۲ آنگستروم [۱۵] صورت گرفته است؛ که مقدار شعاع قطع نسبت به فاصله میان پلیمر و نانوساختارهای کربنی (به‌عنوان فیزیک مسئله)، بیشتر درنظر گرفته شده است. در همه شبیه‌سازی‌ها به‌مدت ۷۰ پیکوثانیه از هنگرد کانونی[15] و از ترموستات نوز- هوور[16] برای

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

جدول ۶- پارامترهای میدان نیروی واکنشی برای تعیین انرژی برهمکنش‌های وان دروالسی

نوع اتم	D_{ij} (کیلوکالری بر مول)	r_{vdW} (آنگستروم)	ε (کیلوکالری بر مول)	α_{ij}	γ_w	p_{vdW1}
C	۰/۱۸۱۸	۱/۸۸۵۷	۰/۸۷۱۲	۹/۵۹۲۸	۲/۰۷۸۴	۱/۵۵۹۱
H	۰/۰۶۰۰	۱/۶۰۳۰	۰/۷۶۲۵	۹/۳۹۵۱	۴/۴۱۸۷	۱/۵۵۹۱
O	۰/۰۸۸	۱/۹۷۴۱	۱/۰۸۰۴	۱۰/۲۱۹	۷/۷۷۱۹	۱/۵۵۹۱
N	۰/۱۳۷۶	۱/۹۳۲۴	۰/۸۵۹۶	۱۰/۰۶۷	۷/۸۴۳۱	۱/۵۵۹۱
S	۰/۲۰۹۹	۲/۰۶۷۷	۱/۰۳۳۶	۹/۹۵۷۵	۴/۹۰۵۵	۱/۵۵۹۱

جدول ۷- پارامترهای میدان نیروی واکنشی برای تعیین انرژی برهمکنش‌های کولومبیک

نوع اتم	η (الکترون ولت)	χ (الکترون ولت)	γ (آنگستروم)
C	۶٫۹۲۳۵	۵٫۷۲۵۴	۰٫۸۷۱۲
H	۹٫۸۸۳۲	۳٫۸۱۹۶	۰٫۷۶۲۵
O	۷٫۸۳۸۶	۸٫۵۰۰	۱٫۰۸۰۴
N	۶٫۳۴۰۴	۶٫۸۴۱۸	۰٫۸۵۹۶
S	۸٫۲۵۴۵	۶٫۵۰۰	۱٫۰۳۳۶

ثابت نگه‌داشتن دمای سیستم در ۳۰۰ کلوین استفاده شده است. معادلات حرکت با استفاده از الگوریتم ورله[17] مورد انتگرال‌گیری قرار گرفته و گام زمانی که برای تمام شبیه‌سازی‌ها درنظر گرفته شده است برابر با ۰٫۱ فمتوثانیه است [۲۴ و ۲۵]. درنهایت پس از شبیه‌سازی به‌مدت ۶۵ پیکوثانیه و ایجاد حالت تعادل، با انجام چسبندگی (فیزیکی) پلیمرها روی ورقه‌های گرافنی و اکسید گرافن، به‌مدت پنج پیکوثانیه و در وقفه‌های ۰٫۰۱ پیکوثانیه، برهمکنش‌های انرژی مورد ثبت قرار گرفته است. این برهمکنش‌ها از نوع غیرکووالانسی بوده که منجر به جذب سطحی شده‌اند و میزان انرژی چسبش (فیزیکی) میان نانوساختارهای کربنی و پلیمرها از رابطه (۹) حاصل شده است:

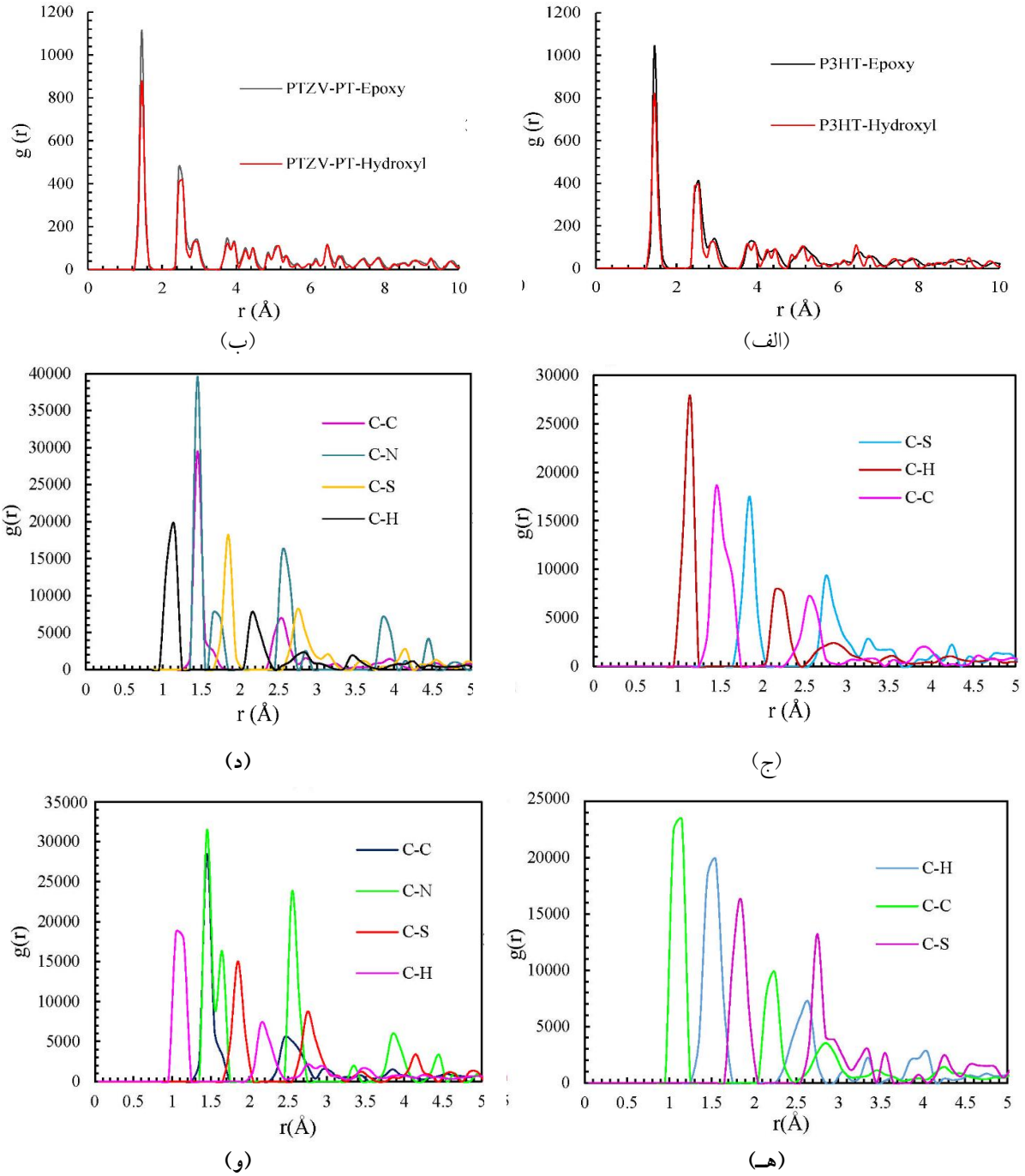
$$E_{Interaction} = E_{Total} - E_{Carbon\ nanostructure} - E_{Polymer} \quad (۹)$$

که در آن E_{Total}، $E_{Carbon\ nanostructure}$ و $E_{Polymer}$ به‌ترتیب انرژی پتانسیل نانوکامپوزیت حاصل، انرژی پتانسیل نانوساختار کربنی و انرژی پتانسیل پلیمر هستند. گزارش مقادیر منفی بیانگر ایجاد جذب سطحی خواهد بود.

۲-۳- اعتبارسنجی

صحت مقدار طول پیوند بر اساس نمودارهای تابع توزیع شعاعی حاصل از به‌کارگیری میدان نیروی مورد استفاده در مطالعه شبیه‌سازی، به صحت نتایج حاصل از شبیه‌سازی اشاره خواهد داشت. در این تحقیق نیز مطابق شکل (۲- الف و ۲- ب) طول پیوند کربن- کربن در ساختار گرافن عامل‌دار شده با هیدروکسی و اپوکسی (اولین پیک حاصل) را تقریباً برابر با ۱٫۴۵ آنگستروم نشان می‌دهد که به مقدار حاصل بر مبنای تابع چگالی شبه پتانسیل[18] و تحت کد سیستا[19]، نزدیک است [۲۱]. بر اساس شکل (۲- ج، ۲- د، ۲- هـ و ۲- و) مقدار طول پیوندهای مختلف در دو پلیمر در نانوکامپوزیت‌های مختلف به‌ترتیب در مورد پلی (۳- هگزیل تیوفن) و گرافن عامل‌دار شده با اپوکسی ۱۵ درصد، پلی(فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن و گرافن عامل‌دار شده با اپوکسی ۱۵ درصد، پلی (۳- هگزیل تیوفن) و گرافن عامل‌دار شده با هیدروکسی ۲۵ درصد و پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن و گرافن عامل‌دار شده با هیدروکسی ۲۵ درصد نیز مورد بررسی قرار گرفت. مقدار طول

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۲- نمودار تابع توزیع شعاعی کربن- کربن برای گرافن عامل‌دار شده با اپوکسی و هیدروکسی در نانوکامپوزیت‌های:
الف) پلی(۳- هگزیل تیوفن)، ب) پلی(فنوتیازین وینیلن)-پلی‌تیوفن، ج)، د)، هـ) و و) نمودار تابع توزیع شعاعی جفت اتم‌های مشخص به‌ترتیب
در ساختارهای نانوکامپوزیت‌های پلی (۳- هگزیل تیوفن) و گرافن عامل‌دار شده با اپوکسی ۱۵ درصد،
پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن و گرافن عامل‌دار شده با اپوکسی ۱۵ درصد، پلی (۳- هگزیل تیوفن) و گرافن عامل‌دار شده
با هیدروکسی ۲۵ درصد و پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن با گرافن عامل‌دارشده با هیدروکسی ۲۵ درصد (رنگی در نسخه الکترونیکی)

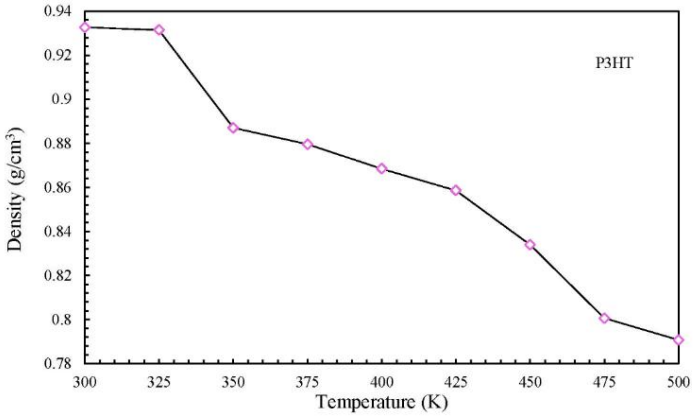
[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

باندهایی برابر با ۱/۴۳ آنگستروم (کربن- کربن)، ۱/۸ آنگستروم (کربن- سولفور) و ۱/۰۵ آنگستروم (کربن- هیدروژن) و ۱/۴ آنگستروم (کربن- نیتروژن) درمورد مشتقات پلی‌تیوفنی درنظر گرفته شده در این کار از جمله پلی (۳- هگزیل تیوفن) و پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن با نتایجی برابر با ۱/۴۴۶ آنگستروم (کربن- کربن)، و ۱/۱ آنگستروم (کربن- هیدروژن) حاصل از کار تجربی [۲۶] در مورد پلی (۳- هگزیل تیوفن) انطباق خوبی داشته و به‌طور مشابه در مورد پلیمر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن نیز منطبق بر کار شبیه‌سازی دیگر برابر با ۱/۳۹آنگستروم (کربن- کربن)، ۱/۴۱ آنگستروم (کربن- نیتروژن) و ۱/۷۷ آنگستروم (کربن- سولفور) بوده است [۲۷].

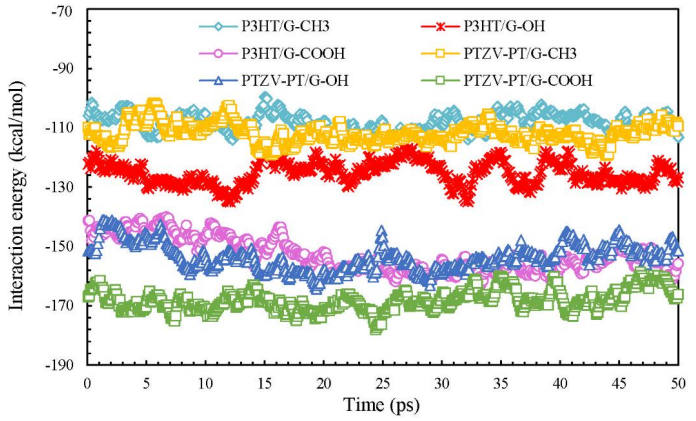
از جمله آنالیزهای بسیار دقیق دیگر انجام شده به‌منظور افزایش اعتبار نتایج حاصل از این کار، می‌توان به مقدار دمای شیشه‌ای محاسبه شده با استفاده از میدان نیروی واکنشی به‌کارگرفته شده در این کار، در مورد پلیمر پلی (۳- هگزیل تیوفن) اشاره کرد و مقایسه‌ای که با میزان دمای تجربی شیشه‌ای پلیمر پلی (۳- هگزیل تیوفن) انجام شده است. در شبیه‌سازی انجام گرفته ۳۰ زنجیره تک مونومری درون جعبه شبیه‌سازی بسیار بزرگی قرار داده شد. سپس به‌مدت ۲۰۰ پیکوثانیه سیستم را در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار یک اتمسفر به‌حالت تعادل رسانده و در مرحله بعد دمای سیستم را در بازه‌های دمایی ۲۵ کلوین از دمای ۳۰۰ کلوین با استفاده از هنگرد هم‌دما- هم‌فشار[۲۰] به دمای ۵۰۰ کلوین رسانده و مدت زمان هر مرحله برابر با ۵۰ پیکوثانیه بوده است. در شکل (۳) مقدار تغییرات چگالی برحسب دما در فشار یک اتمسفر رسم شده است. مقدار چگالی محاسبه شده در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار یک اتمسفر با استفاده از میدان نیروی مورد استفاده در این کار، برابر با ۰٫۹۳۴۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب بوده است که به مقدار تجربی آن یعنی ۰٫۹۳۶گرم بر سانتی‌متر مکعب [۲۸] بسیار نزدیک است. در شکل (۳)، یک شکستگی در بازه دمایی ۳۵۰- ۳۲۵ کلوین مشاهده شد که برابر با دمای شیشه‌ای شدن پلیمر است و مقدار دمای شیشه‌ای تجربی پلیمر پلی (۳- هگزیل تیوفن) برابر با ۳۴۰ کلوین [۲۹] است که منطبق با تخمین دمای شیشه‌ای حاصل از شبیه‌سازی انجام گرفته با استفاده از میدان نیروی واکنشی به‌کار گرفته شده، است و بر اعتبار نتایج حاصل از این کار می‌افزاید.

در کارهای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیشین نیز با به‌کارگیری این میدان نیروی واکنشی، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت گرافن و پلیمر پلی‌تیوفن به‌خوبی و با دقت بالایی محاسبه شده‌اند [۳۰]. در بررسی دیگر با درنظرگیری گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسی و متیل با درصد پوشش یکسان و برابر با پنج درصد روی ورقه گرافنی و اندازه‌گیری میزان جذب سطحی نانوکامپوزیت‌های پلیمری درنظر گرفته شده، بررسی مقایسه‌ای در مورد مقدار انرژی جذب سطحی شکل (۴) صورت گرفت. میزان انرژی برهمکنش در مورد پلیمرهای پلی (۳- هگزیل تیوفن) و ورقه‌های گرافنی عامل‌دار شده به‌وسیله کربوکسیل پنج درصد، هیدروکسی پنج درصد و متیل پنج درصد به‌ترتیب برابر با ۱۵۲/۸۶۷-، ۱۲۵/۱۷- و ۱۰۸/۰۲۴- کیلوکالری بر مول بوده است. درحالی‌که میزان انرژی برهمکنش در مورد پلیمر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن با کربوکسیل پنج درصد، هیدروکسی پنج درصد و متیل پنج درصد به‌ترتیب برابر با ۱۶۸/۱۱۶-، ۱۵۳/۴۷۷- و ۱۱۱/۸۵۴- کیلوکالری بر مول حاصل شد. از این‌رو، به نتایجی کاملاً مشابه با کار نیکخواه و همکاران [۱۵] مبنی بر افزایش جذب سطحی پلیمر در اثر جایگزین کردن گروه‌های عاملی متیل به‌ترتیب با گروه‌های عاملی هیدروکسی و کربوکسیل انجامید که به اعتبار نتایج این کار می‌افزاید. آنچه که نیکخواه و همکاران به‌عنوان عامل مؤثری در افزایش میزان چسبندگی پلیمرها بر روی ورقه گرافنی عامل‌دار شده ذکر کرده‌اند ساختار پلیمری و نیز میزان الکترونگاتیوی گروه‌های عاملی است که گروه‌های عاملی کربوکسیل با الکترونگاتیویته بالاتر نسبت به هیدروکسی موجب افزایش جذب سطحی بیشتر پلیمر و متیل با پایین‌ترین الکترونگاتیوی، از میزان برهمکنش‌ها می‌کاهد. بنابراین،

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۳- نمودار تغییرات چگالی پلیمر پلی (۳- هگزیل تیوفن) بر حسب دما

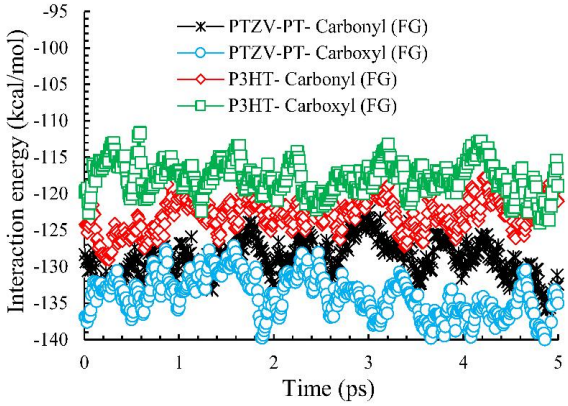


شکل ۴- نمودار انرژی برهمکنش پلیمرهای پلی (۳- هگزیل تیوفن)، پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن و گرافن عامل‌دار شده با هیدروکسی پنج درصد، متیل پنج درصد و کربوکسیل پنج درصد (رنگی در نسخه الکترونیکی)

مطابق نمودار انرژی برهمکنش برحسب زمان در مورد نانوکامپوزیت‌های اشاره شده در شکل (۴)، کاملاً منطبق با توالی افزایشی ذکر شده توسط نیکخواه و همکاران بوده است و حداکثر و حداقل میزان برهمکنش‌ها به‌ترتیب مربوط به زمانی است که ورقه گرافنی با گروه عاملی کربوکسیل و متیل عامل‌دار شده باشد؛ باتوجه به آنکه توالی مقدار انرژی برهمکنش ذکر شده در مورد گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسی و متیل، کاملاً منطبق با روند مقدار الکترونگاتیوی محاسبه شده بر مبنای روش برتش[۲۱] در مورد گروه‌های عاملی ذکر شده به‌ترتیب برابر با ۲/۸۰، ۲/۶۸ و ۲/۲۸ بوده است [۳۱].

از این میدان نیروی واکنشی در ارزیابی ساختاری اکسید گرافن (مبنای اصلی این مقاله نیز است) به‌طور موفقیت‌آمیزی مورد استفاده قرارگرفته است و توافق خوبی با مکانیک کوانتوم و نتایج آزمایشگاهی نشان داده است [۳۲ و ۳۳]. از سوی دیگر کلوچی و همکاران [۳۴] نیز جهت ارزیابی برهمکنش‌های کووالانسی و غیرکووالانسی در سیستم اکسید گرافن و ساختارهای آروماتیکی دیگر از این میدان نیروی واکنشی استفاده کرده که با نتایج آزمایشگاهی مطابقت داشته‌اند. این میدان نیروی واکنشی در کارهای تحقیقاتی دیگر در جهت ارزیابی استحکام کامپوزیت‌های اکسید گرافن در حضور آب به‌کار گرفته شده است که به‌خوبی قادر به ارزیابی انواع پیوندهای بین مولکولی (مانند هیدروژنی، π–π و ...) با نتایج

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۵- نمودار ارزیابی انرژی برهمکنش برحسب زمان برای نانوکامپوزیت‌های ورقه گرافن عامل‌دار شده (با کربوکسیل و کربونیل به‌طور جداگانه)/ پلیمر در طی پنج پیکوثانیه نهایی در ۳۰۰ درجه کلوین (رنگی در نسخه الکترونیکی)

آزمایشگاهی بوده است [۱۶ و ۳۵] و همچنین با به‌کارگیری این میدان نیرو در حضور آب و مولکول‌هایی آلی نتایجی مطابق با مقادیر آزمایشگاهی حاصل شده است [۳۶]. مواردی چون انطباق نتایج حاصل از این شبیه‌سازی دینامیک مولکولی صورت گرفته با نتایج آزمایشگاهی مورد مشاهده قرار خواهد گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- انرژی پتانسیل

انرژی پتانسیل مربوط به نانوکامپوزیت‌های هر دو پلیمر در نانوکامپوزیت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نشان‌دهنده آن بوده که پس از چند پیکوثانیه به حالت تعادلی رسیده است.

۳-۲- انرژی برهمکنش

۳-۲-۱- انرژی برهمکنش و زمان

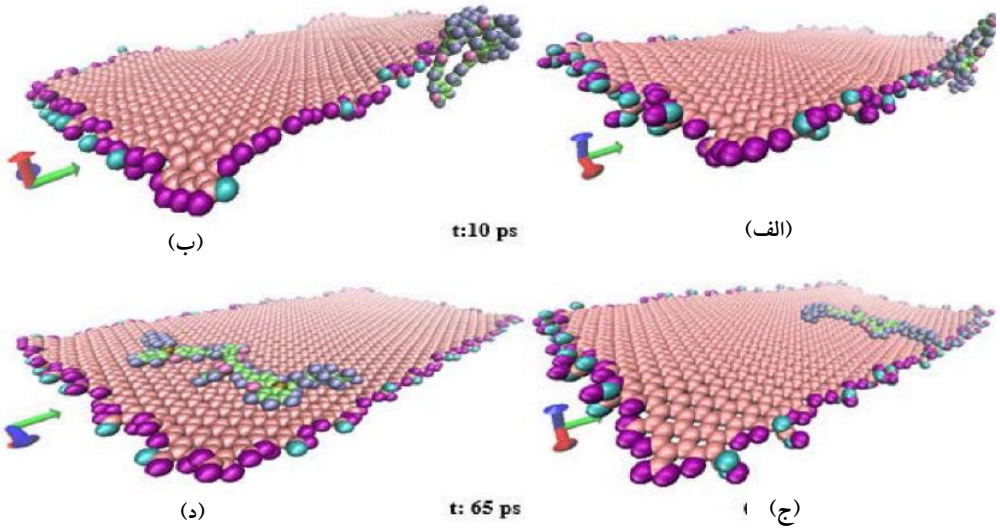
انرژی برهمکنش حاصل از قرارگیری جداگانه گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل در لبه‌های ورقه‌های گرافن در شکل (۵) آورده شده است. برهمکنش واندروالسی ضعیفی میان گروه‌های کربوکسیل و کربونیل عمدتاً در چند پیکوثانیه اولیه از سوی زنجیره آلکیلی در مورد هر پلیمر مشاهده شد، پس از آن با برهمکنش‌های π–π روی ورقه گرافنی، حرکت به سوی سطح گرافن صورت گرفته است و ضمن قرارداشتن روی ورقه گرافنی (برهمکنش‌های π–π)، برهمکنش‌های لحظه‌ای با گروه‌های عاملی در لبه دیگر با گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل رخ می‌دهد؛ در مورد گروه‌های عاملی کربوکسیل با برهمکنش‌های الکترواستاتیکی [۳۷ و ۳۸] روبه‌رو بوده که میان واحدهای قطبی $COO^- H^+$ و پلیمرها رخ خواهد داد و اما درمورد گروه عاملی کربونیل نیز با اعمال نیروهای واندروالسی، برهمکنش‌های متفاوتی در مورد هر دو پلیمر مشاهده شد.

تصویرهایی از نحوه برهمکنش با گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل که بر لبه‌های ورقه گرافنی قرارگرفته‌اند و پلیمر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن در شکل‌های (۶- الف، ۶- ب، ۶- ج و ۶- د) در ابتدا و انتهای زمان شبیه‌سازی آورده شده است.

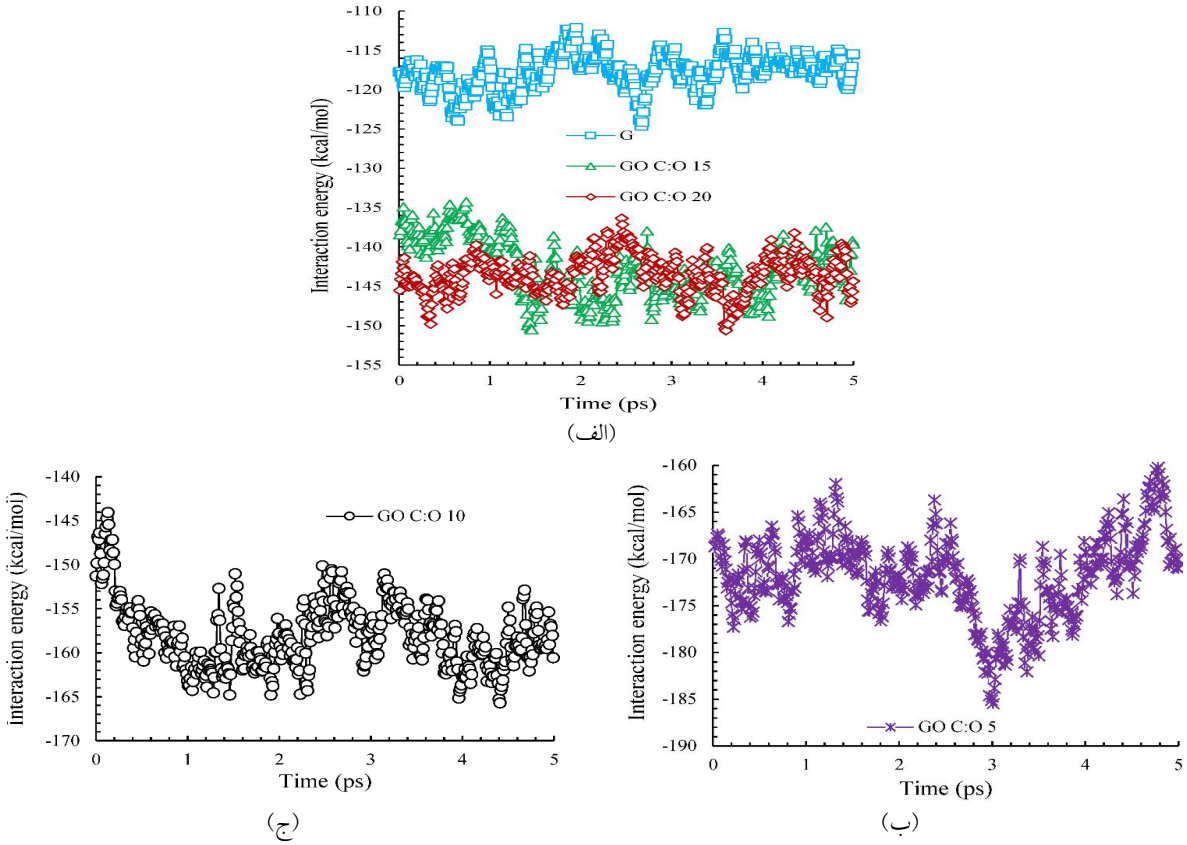
در مورد گروه‌های عاملی اپوکسی و هیدروکسی که روی ورقه گرافنی قرار گرفته‌اند، نتایج حاصل از برهمکنش میان پلی (۳- هگزیل تیوفن) با گرافن و اکسید گرافن در شکل‌های (۷- الف، ۷- ب و ۷- ج) قابل مشاهده است.

میزان برهمکنش با گرافن کمتر از ورقه‌های اکسید گرافن با نسبت‌های مختلف اکسایشی بوده و تا حدی با افزایش درصد

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل۶- تصویرهای برهمکنش پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن در لحظه ۱۰ پیکوثانیه با گروه‌های عاملی: الف) کربوکسیل، ب) کربونیل روی لبه ورقه گرافن و در لحظه ۶۵ پیکوثانیه با گروه‌های عاملی، ج) کربوکسیل و د) کربونیل



شکل ۷- نمودار ارزیابی انرژی برهمکنش برحسب زمان برای نانوکامپوزیت‌های گرافن و ورقه اکسید گرافن: الف) با نسبت‌های کربن به اکسیژن ۱۵، ۲۰، ب) با نسبت کربن به اکسیژن ۵ و ج) (با نسبت کربن به اکسیژن ۱۰) / پلی (۳- هگزیل تیوفن) در ۳۰۰ درجه کلوین (رنگی در نسخه الکترونیکی)

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

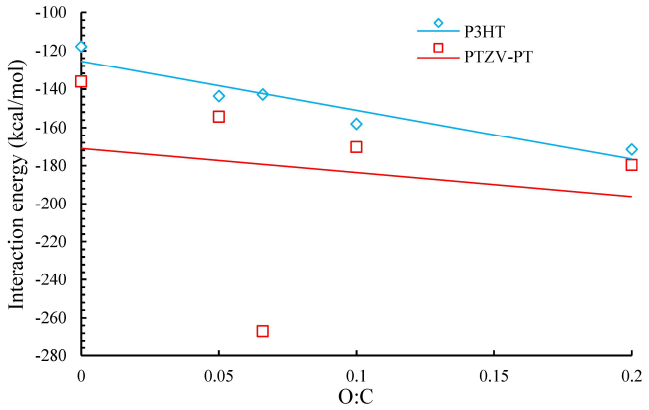
اکسیداسیون بر میزان چسبندگی فیزیکی افزوده شده است. مقدار متوسط انرژی برهمکنش پلی (۳- هگزیل تیوفن) با گرافن و ورقه‌های اکسید گرافن با نسبت کربن به اکسیژن برابر با ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ به‌ترتیب برابر با ۱۱۷/۷۷۶-، ۱۷۱/۵۱۲-، ۱۵۸/۰۳۸-، ۱۴۲/۸۷- و ۱۴۳/۵۸۹- کیلوکالری بر مول بوده است.

با به‌کارگیری ورقه گرافنی، میزان جذب سطحی پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن برابر با ۱۳۶/۱۳۶- (کیلوکالری بر مول) بوده است. اما مقادیر حاصل در مورد اکسید گرافن با نسبت‌های مختلف، در نسبت کربن به اکسیژن برابر ۱۵ با مقدار متوسط ۲۶۶/۹۷۱- (کیلوکالری بر مول) بیشترین میزان را به‌خود اختصاص داده و کمترین مقدار متعلق به نسبت برابر ۲۰ به میزان ۱۵۴/۳۸۳- (کیلوکالری بر مول) است؛ ولی در نسبت‌های بالاتر اکسیداسیون و برابر با ۵ و ۱۰، به‌ترتیب به میزان ۱۷۹/۶۵۳- (کیلوکالری بر مول) و ۱۷۰/۲۹۷- (کیلوکالری بر مول) حاصل شده که مقادیری نزدیک به‌هم هستند. افزایش میزان برهمکنش‌ها در اکسیدگرافن با نسبت اکسیژن به کربن برابر با ۰/۰۶۵، با مقدار شعاع چرخشی پلیمر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن بر روی ورقه‌های اکسیدگرافن درنظر گرفته شده نیز کاملاً متناسب است. مقدار شعاع چرخشی پلیمر روی ورقه‌های اکسیدگرافن با نسبت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ به‌ترتیب برابر با ۷/۸۱، ۸/۶۰، ۸/۶۱ و ۷/۵۶ است که نشان‌دهنده انبساط پلیمر در نسبت اکسیژن به کربن برابر با ۰/۰۶۵ و ۰/۱ در مقایسه با ورقه‌های دیگر اکسیدگرافن درنظر گرفته شده، بوده است. در نسبت کربن به اکسیژن برابر با پنج که از بیشترین میزان اکسایش برخوردار بوده و در پایین‌ترین نسبت اکسیداسیون، پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن کمترین میزان شعاع چرخشی را به‌خود اختصاص داده‌اند که نشان از انقباض پلیمر و کاهش میزان جذب سطحی داشته است. در مقایسه میان دو نسبت کربن به اکسیژن برابر با ۱۰ و ۱۵، می‌توان انحراف غیرعادی در مقدار انرژی برهمکنش پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن با اکسیدگرافن در نسبت اکسیژن به کربن برابر با ۰/۰۶۵ (کربن به اکسیژن برابر با ۱۵) را به‌دلیل آن دانست که طبق مشاهده، در این نسبت اکسایشی متناسب با تعداد گروه‌های عاملی و نحوه تراکم آنها، پلیمر با انجام حداکثر برهمکنش π–π به برهمکنش با گروه‌های عاملی روی ورقه اکسیدگرافن نیز پرداخته است. عدم قرارگیری حلقه‌های تیوفنی به‌صورت مسطح روی ورقه گرافنی و عدم حداکثر برهمکنش π–π در نسبت‌های بالایی از درصد اکسایش ورقه گرافنی، عامل مطلوبی نبوده است. برهمکنش‌های متفاوت حلقه تیوفنی و فنوتیازین با ورقه گرافنی به‌علت افزایش تراکم گروه‌های عاملی با چرخش و زاویه‌دار شدن و عدم مسطح بودن قرارگیری پلیمر همراه بوده است. اثر زاویه‌دار بودن حلقه تیوفنی و اثر جهت‌گیری تک‌حلقه تیوفنی روی ورقه گرافنی و نانولوله گرافنی توسط دنیز و همکاران [۳۹] مورد بررسی قرار گرفته که این جهت‌گیری‌های مختلف، در مقدار میزان جذب سطحی، نتایج متفاوتی را نشان داده‌اند. بنابراین در نسبت اکسیژن به کربن برابر با ۰/۰۶۵ که با حداکثر برهمکنش‌های π–π در اثر جهت‌گیری مناسب از سوی حلقه تیوفنی و فنوتیازین روی ورقه گرافنی همراه بوده، به برهمکنش با گروه‌های عاملی روی ورقه گرافنی پرداخته است. بنابراین نشان داده شده که لزوماً افزایش گروه‌های عاملی روی ورقه گرافنی منجر به افزایش جذب سطحی نمی‌شود؛ از این‌رو، نحوه توزیع گروه‌های عاملی و تعداد گروه‌های عاملی را می‌توان از عوامل بسیار مؤثر در میزان جذب سطحی دانست.

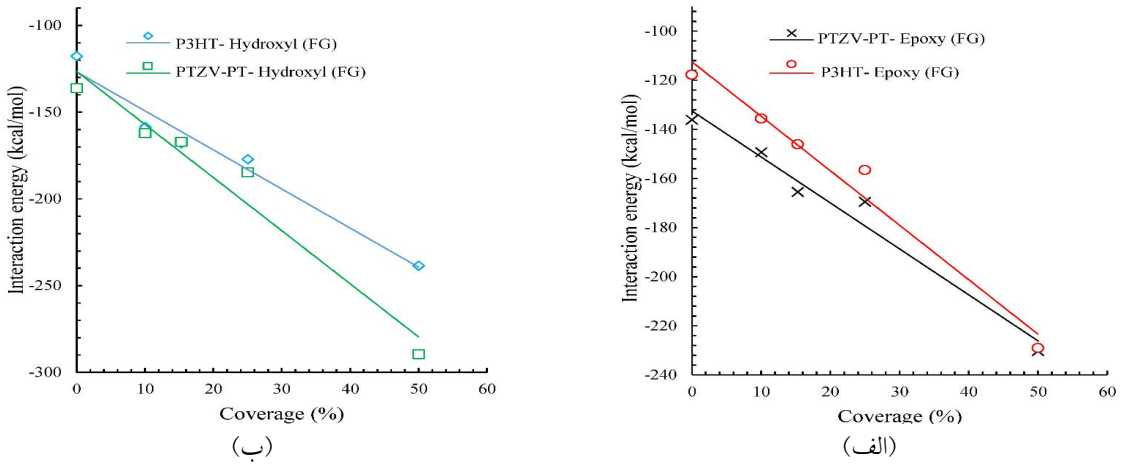
۳-۲-۲- انرژی برهمکنش و درصد اکسیداسیون

با توجه به شکل (۸) با تغییر در میزان درصد اکسیداسیون، پلیمر پلی (۳- هگزیل تیوفن) بنا به شیب نمودار نسبت به پلیمر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن تغییر محسوس‌تری را نشان داده است اما بیشترین میزان برهمکنش متعلق به پلیمر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن بوده است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۸- نمودار ارزیابی انرژی برهمکنش برحسب نسبت اکسیژن به کربن برای نانوکامپوزیت‌های ورقه اکسید گرافن/ پلیمر در ۳۰۰ درجه کلوین



شکل ۹- نمودار ارزیابی انرژی برهمکنش برحسب درصد پوشش اپوکسی و هیدروکسی برای نانوکامپوزیت‌های گرافن عامل‌دار شده: الف) با اپوکسی و ب) هیدروکسی به‌طور جداگانه/ پلیمر در ۳۰۰ درجه کلوین

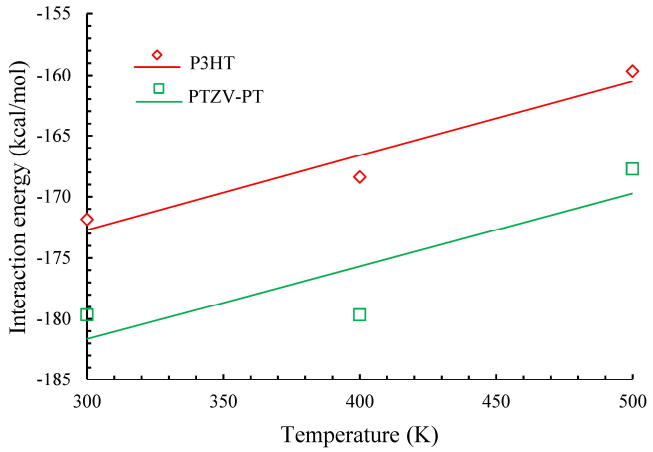
۳-۲-۳- انرژی برهمکنش و درصد پوشش

انرژی برهمکنش درمورد گروه‌های عاملی هیدروکسی و اپوکسی به‌صورت جداگانه مورد مقایسه قرار گرفته است و عامل اصلی ایجاد چسبندگی فیزیکی در مورد هریک از پلیمرها مورد ارزیابی واقع شده است. با توجه به شکل (۹- الف و ۹- ب) می‌توان به‌ترتیب میزان مؤثر بودن گروه عاملی اپوکسی و گروه عاملی هیدروکسی را در مورد جذب سطحی هر دو پلیمر مشاهده کرد؛ در بررسی گروه عاملی اپوکسی مطابق شکل (۹- الف) می‌توان دریافت که میزان تأثیر گروه عاملی اپوکسی روی پلی (۳- هگزیل تیوفن) بنا به شیب نمودار، کمی بیشتر از تأثیر گروه اپوکسی در مورد پلیمر دیگر در مقایسه با برهمکنش پلیمرها با گرافن بوده است. بر اساس شکل (۹- الف)، میزان برهمکنش گروه عاملی اپوکسی با پلیمر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن بیشتر بوده است. شکل (۹- ب) نشان می‌دهد که میزان تأثیر گروه عاملی هیدروکسی بر پلی (فنوتیازین وینیلن)- پلی‌تیوفن بیش از پلی (۳- هگزیل تیوفن) بوده است.

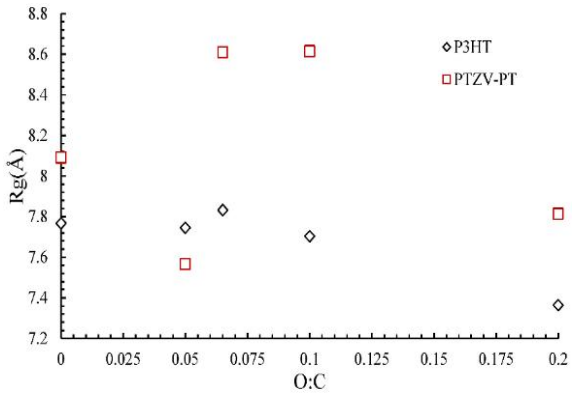
۳-۲-۴- رابطه دما و انرژی برهمکنش

اثر تغییر دما در بازه ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلوین بر میزان انرژی

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۱۰- نمودار ارزیابی انرژی برهمکنش برحسب دما برای نانوکامپوزیت‌های ورقه اکسید گرافن (با نسبت کربن به اکسیژن پنج)/ پلیمر



شکل ۱۱- نمودار ارزیابی شعاع چرخشی پلیمرها برحسب نسبت اکسیژن به کربن برای نانوکامپوزیت‌های ورقه گرافن و اکسید گرافن/ پلیمر در ۳۰۰ درجه کلوین

برهمکنش در شکل (۱۰) نشان داده شده است. در مورد هر دو نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود که میزان انرژی برهمکنش کاهش یافته است. با افزایش دما میزان تحرک زنجیره پلیمری افزایش خواهد یافت، این امر منجر به کاهش میزان جذب سطحی شد. در صورتی که در دماهای پایین‌تر به‌دلیل ثابت ماندن زنجیره پلیمری و کاهش میزان تحرک آن، برهمکنش بیشتری را درپی خواهد داشت که این اثر با نتایج آزمایشگاهی منطبق بوده است [۴۰].

۳-۳- شعاع چرخشی پلیمر

۳-۳-۱- شعاع چرخشی پلیمر و نسبت اکسیداسیون

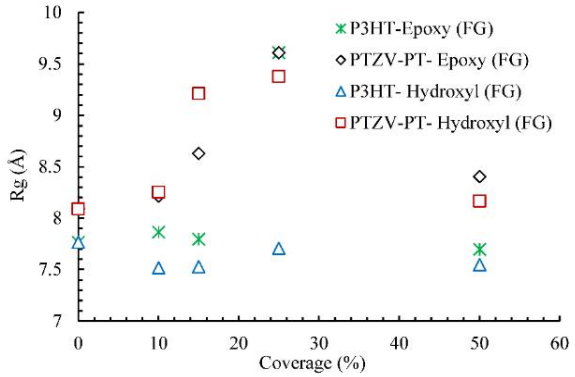
برای توصیف میزان فشردگی و ابعاد زنجیری پلیمر از کمیت شعاع چرخش پلیمری استفاده می‌شود. میزان این کمیت از رابطه (۱۰) مورد محاسبه قرار می‌گیرد:

$$R_g = \left(\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \left(r_i - r_{cm} \right)^2 \right\rangle \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (۱۰)$$

که در آن r_i بردار موقعیت هر اتم در زنجیره مولکولی و r_{cm} بردار مرکز جرم کل زنجیره مولکولی و R_g میزان شعاع چرخش پلیمری را نشان می‌دهد.

با درنظرگیری شعاع چرخشی پلیمر، با توجه به شکل (۱۱) می‌توان مشاهده کرد که میزان شعاع چرخشی پلیمر نوسان زیادی در برابر افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از خود نشان داده است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۱۲- نمودار ارزیابی شعاع چرخشی پلیمرها برحسب درصد پوشش گروه‌های عاملی هیدروکسی و اپوکسی برای نانوکامپوزیت‌های ورقه گرافن (دارای اپوکسی و هیدروکسی به‌طور جداگانه)/ پلیمر در ۳۰۰ درجه کلوین

۳-۳-۲- شعاع چرخشی پلیمر و درصد پوشش‌دهی با گروه عاملی هیدروکسی و اپوکسی

با توجه به شکل (۱۲) می‌توان مشاهده کرد که پلیمر پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) در برهمکنش با اپوکسی میزان نوسان‌های شعاع چرخشی کمتری در مقایسه با هیدروکسی داشته است که می‌تواند نشان‌دهنده چسبندگی فیزیکی یکنواخت‌تری باشد و عدم تغییر بالای مقدار شعاع چرخشی پلیمر پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) نسبت به ساختار پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن می‌تواند نشان‌دهنده انبساط بیشتر پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن بر روی ورقه گرافنی عامل‌دار باشد، زیرا میزان سایت‌های فعال‌تر بیشتری به‌منظور برهمکنش‌های با گروه‌های عاملی داشته است و منجر به افزایش مقدار شعاع چرخشی پلیمر شده است. در واقع انقباض بیشتر پلیمر پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) نشان‌دهنده میزان صلبی بودن بیشتر ساختار آن است.

۳-۴- تابع توزیع شعاعی و برهمکنش‌های بین‌مولکولی

با توجه به تابع توزیع شعاعی و رابطه (۱۲) می‌توان احتمال وجود تعداد اتم‌های توزیع شده در فاصله r در پوسته کروی شکل به ضخامت Δr از اتم مرکزی مدنظر را مورد محاسبه قرار داد:

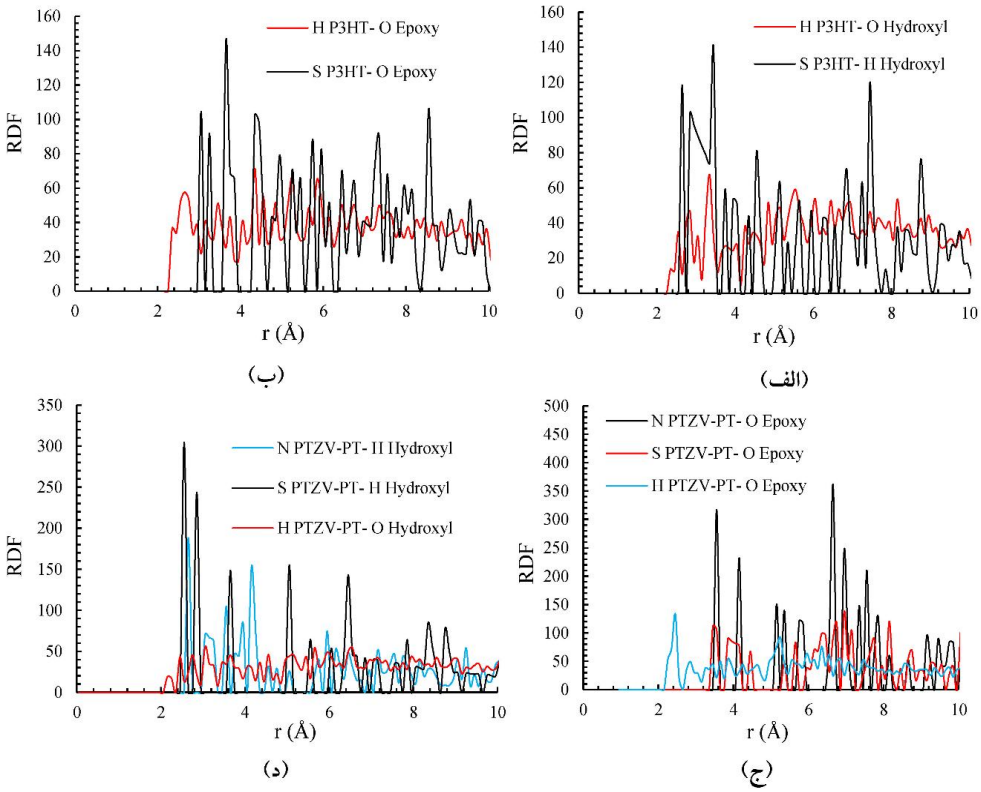
$$g(r) = n(r) / (\rho ۴\pi r^{۲} \Delta r) \qquad (۱۲)$$

از این‌رو در این تحقیق احتمال حضور اتم‌های مدنظر به‌دلیل برهمکنش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵].

محل پیک‌های موجود در نمودارهای تابع توزیع شعاعی برحسب فاصله در شناسایی این برهمکنش‌ها مؤثر خواهد بود، که وجود پیک‌هایی عمدتاً در فاصله‌های دو تا سه آنگستروم به برهمکنش‌های واندروالسی اشاره داشته و با کاهش فاصله در کمتر از دو آنگستروم بر افزایش شدت برهمکنش‌ها دلالت دارد [۴۱]. وجود پیک‌ها تا فاصله شش آنگستروم نشان‌دهنده آمورفی بودن ساختار است و از شدت برهمکنش‌های بین‌مولکولی کاسته شده است [۴۲].

نتایج حاصل از شبیه‌سازی برهمکنش گروه‌های عاملی هیدروکسی و اپوکسی مطابق با نتایج حاصل از کار آزمایشگاهی چوندر و همکاران [۱۸] در مورد پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) است که اشاره به برهمکنش‌های الکترون‌دهی لحظه‌ای از نوع برهمکنش‌های واندروالسی دارد که با پیک‌ها در نمودارهای تابع توزیع شعاعی در فاصله ۰/۶-۰/۲ نانومتر مطابقت داشته است. این پیک‌ها در نمودارهای تابع توزیع شعاعی در مورد ساختارهای درنظر گرفته شده در (شکل ۱۳- الف، ۱۳- ب، ۱۳- ج و ۱۳- د) مشخص شده‌اند. در مورد پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن با توجه به وجود زنجیره جانبی با قدرت آروماتیکی بیشتر در هر واحد مونومری نسبت به پلی (۳- هگزیل‌تیوفن)، افزایش میزان برهمکنش‌ها به‌واسطه

[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]
[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]

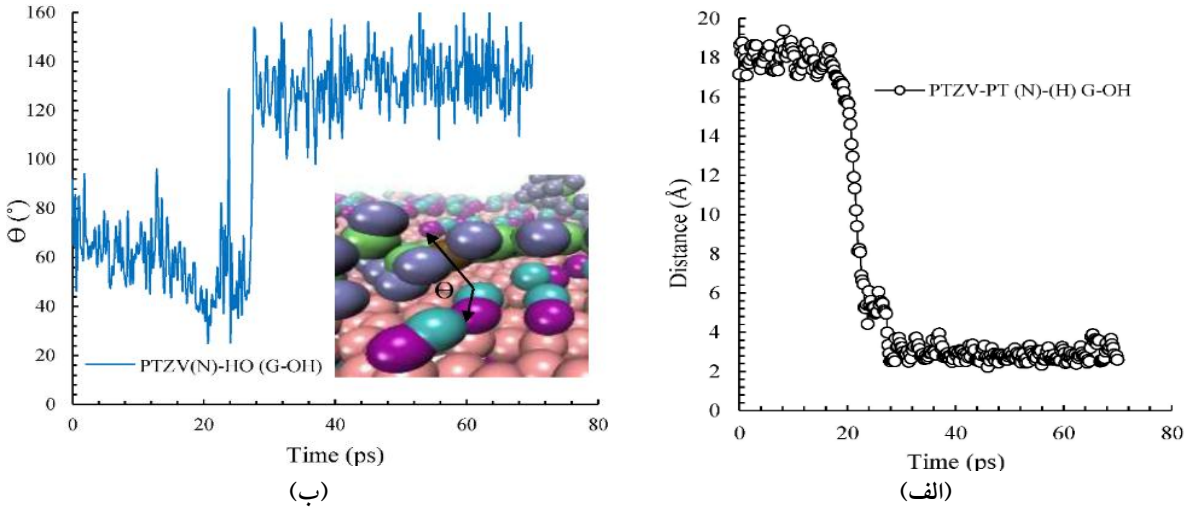


شکل ۱۳- پروفایل تابع توزیع شعاعی در محل‌های برهمکنش‌های پلیمر پلی (۳- هگزیل‌تیوفن): الف) اپوکسی، ب) هیدروکسی بر روی ورقه گرافن و پروفایل تابع توزیع شعاعی در محل‌های برهمکنش پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن، ج) هیدروکسی و د) اپوکسی در دمای ۳۰۰ درجه کلوین (رنگی در نسخه الکترونیکی)

برهمکنش‌های از نوع π–π، الکترون‌دهی لحظه‌ای و هیدروژنی مشاهده است. وجود پیک‌هایی مطلوب با شدت بیشتر در فاصله‌ای کمتر از سه آنگستروم در شکل (۱۳- ج و ۱۳- د) در مورد پلیمر پلی (فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن به‌واسطه برهمکنش با گروه‌های عاملی اپوکسی و هیدروکسی است.

با توجه به شکل (۱۴) ایجاد پیوندهای هیدروژنی میان اتم نیتروژن در زنجیره جانبی پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن و گروه‌های عاملی هیدروکسی مورد بررسی قرار گرفت. تعریف پیوندهای هیدروژنی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر اساس حاصل شدن دو معیار ارزیابی می‌شود که عبارتند از: فاصله میان اتم گیرنده هیدروژن و هیدروژن کمتر از سه آنگستروم و زاویه میان اتم گیرنده هیدروژن و هیدروژن و اتم دهنده هیدروژن به بیش از ۱۱۰ درجه افزایش یابد [۱۱]. بر اساس شکل (۱۴- الف) فاصله میان نیتروژن و هیدروژن در گروه‌های عاملی هیدروکسیل به فاصله ای کمتر از سه آنگستروم در فاصله زمانی ۳۰ تا ۷۰ پیکوثانیه رسیده است و مطابق شکل (۱۴- ب) زاویه N ··· H ··· O از مقدار ۱۱۰ افزایش یافته است که نشان می‌دهد برهمکنش‌های پیوندهای هیدروژنی با افزایش درصد پوشش هیدروکسی، رخ داده است. ایجاد پیوندهای هیدروژنی میان پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن (وجود گروه آمین آروماتیکی در فنوتیازین [۴۳]) با گروه عاملی هیدروکسی بر میزان جذب سطحی بیشتر افزوده است. مطلوب بودن گروه‌های عاملی هیدروکسی به‌ویژه در مورد پلیمر پلی(فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن (شکل ۹- ب) که در بخش(۳-۲-۳) مورد نتیجه‌گیری

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

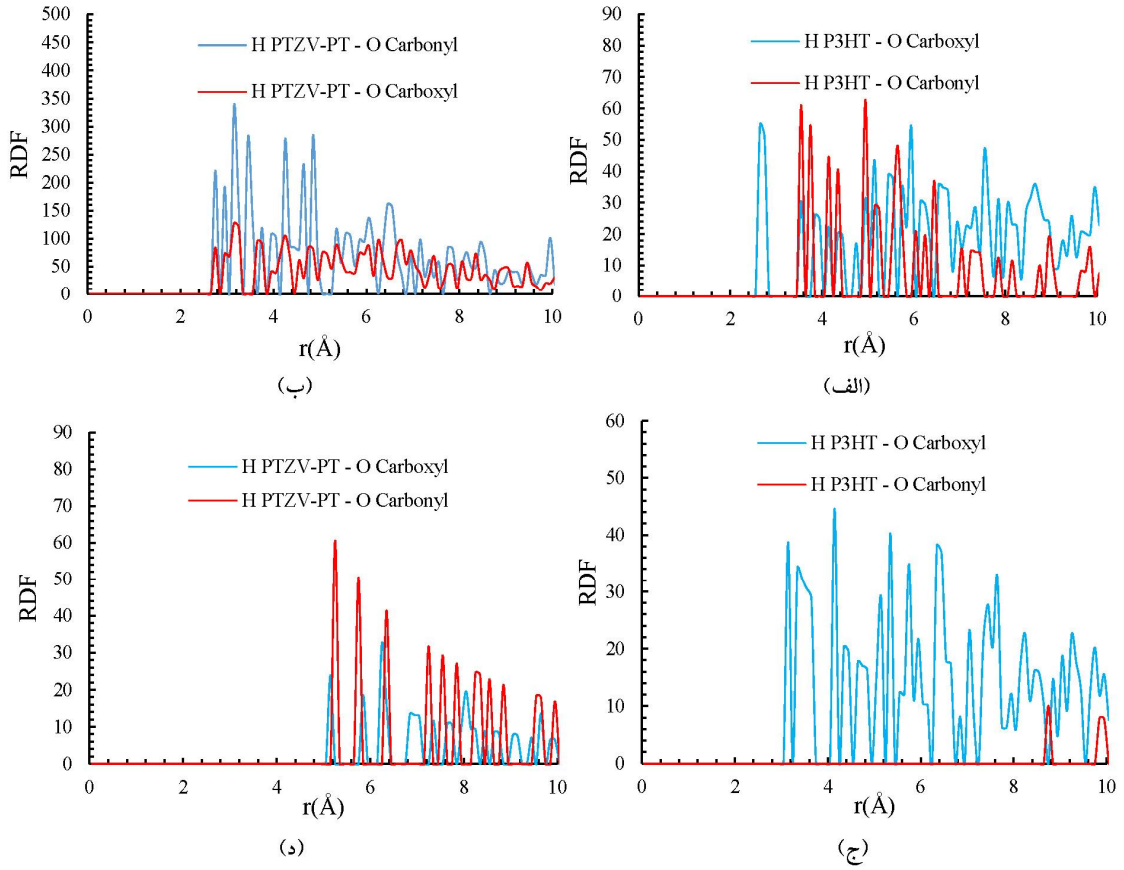


شکل ۱۴- الف) پروفایل تغییرات فاصله میان هیدروژن و نیتروژن، ب) پروفایل تغییرات زاویه چرخشی در N H O میان (پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن و گروه‌های عاملی هیدروکسی روی ورقه گرافنی در دمای ۳۰۰ درجه کلوین (گوی‌های آبی کم رنگ و بنقش به‌ترتیب اتم‌های هیدروژن (هیدروکسی)، اکسیژن و نیلی متالیک، زیتونی، سبز رنگ به‌ترتیب اتم‌های هیدروژن، کربن و نیتروژن در پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن را نشان می‌دهند) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

قرار گرفت به‌دلیل اثر پیوندهای هیدروژنی به‌ویژه در درصدهای بالای پوشش از گروه عاملی هیدروکسی و در دسترس قرار گرفتن گروه عاملی هیدروکسی در برابر آمین گروه‌های فنوتیازین است. برهمکنش‌ها در مورد هیدروژن (پلیمر) و اکسیژن (گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل) باتوجه به نمودارهای تابع توزیع شعاعی در زمان‌های ابتدایی و انتهایی شبیه‌سازی بررسی شده‌اند. با توجه به شکل (۱۵– الف و ۱۵– ب) و ارتفاع و محل پیک‌های حاصل در زمان ابتدایی شبیه‌سازی (۱۰ پیکوثانیه)؛ به‌ترتیب در مورد پلی(۳- هگزیل‌تیوفن) و پلی (فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن می‌توان به نحوه متفاوت برهمکنش‌ها پی برد. برهمکنش‌های پلیمرها در لحظه‌های انتهایی (۶۵ پیکوثانیه) به‌ترتیب در مورد پلی(۳- هگزیل‌تیوفن) و پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن در شکل (۱۵– ج و ۱۵– د) نیز نشان داده شده است. مطابق مشاهده به‌دلیل حرکت پلیمرها، پس از برهمکنش‌های کمی با گروه‌های عاملی (کربوکسیل و کربونیل) در لبه ورقه گرافنی و شروع برهمکنش‌ها با سطح ورقه گرافنی از میزان پیک‌ها کاسته شده است و برهمکنش‌های ضعیفی از سوی زنجیره پلیمری با گروه‌های عاملی در لبه دیگر قابل مشاهده است. با توجه به شکل (۱۵– ج) در مقایسه با شکل (۱۵– د) مشاهده می‌شود که برهمکنش‌های پلی (فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن با گروه‌های عاملی کربوکسیل در لبه دیگر در زمان انتهایی نسبت به کربونیل و برهمکنش‌های پلیمر پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) و گروه‌های عاملی (کربوکسیل و کربونیل) بیشتر بوده است. این اثر با بیشتر بودن برهمکنش‌های نشان داده شده در شکل (۵) در مورد پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن و گروه‌های عاملی کربوکسیل در مجموع با برهمکنش‌های π-π بر روی صفحه گرافن، در مقایسه با پلیمر دیگر مطابقت دارد.

با توجه به مقادیر ثابت انرژی (ε) (مؤثر در میزان برهمکنش‌های واندروالسی)، نتیجه حاصل از برهمکنش بیشتر پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن با ورقه گرافنی نسبت به پلی (۳- هگزیل‌تیوفن)، به‌دلیل وجود اتم گوگرد در زنجیره جانبی ساختار پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن است که دارای ثابت انرژی (عمق چاه پتانسیلی) برابر با ۱/۰۳۳۶کیلوکالری بر مول

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]



شکل ۱۵- پروفایل تابع توزیع شعاعی در محل‌های برهمکنش: الف) پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) و زمان ۱۰ پیکوثانیه، ب) پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن و زمان ۱۰ پیکوثانیه، ج) پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) و زمان ۶۵ پیکوثانیه و د) پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن و زمان ۶۵ پیکوثانیه به‌طور جداگانه با گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل در لبه‌های ورقه گرافن در ۳۰۰ درجه کلوین (رنگی در نسخه الکترونیکی)

بوده که در مقایسه با مقدار این کمیت در مورد کربن و برابر با ۰/۸۷۱۲ کیلوکالری بر مول، افزایش مقدار انرژی برهمکنش‌های واندروالسی را موجب می‌شود که با نتایج حاصل از شبیه‌سازی منطبق است.

همچنین با توجه به مطالب ذکرشده در بخش (۲-۳) (اعتبارسنجی) و نمودارهای تابع توزیع شعاعی حاصل در توافق با نتایج آزمایشگاهی، منجر به آن شده که نتایج حاصل از این کار برمبنای میدان نیروی واکنشی قابل استناد باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، با بررسی میزان جذب سطحی دو پلیمر مزدوج پلی(۳- هگزیل تیوفن) و پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن روی ورقه گرافنی و ورقه‌های اکسید گرافن، میزان انرژی برهمکنش بیشتری در برابر با اکسید گرافن به‌دلیل اثر گروه‌های عاملی مورد نتیجه‌گیری قرار گرفت. افزایش میزان سطح تماس با به‌کارگیری گروه‌های عاملی و در نتیجه افزایش برهمکنش‌های واندروالسی در برابر گروه‌های عاملی اپوکسی و هیدروکسی و همچنین برهمکنش‌های الکترواستاتیکی (در برابر گروه‌های عاملی کربوکسیل) و نیز پیوندهای هیدروژنی در مورد پلی(فنوتیازین‌وینیل)- پلی‌تیوفن) که به آن اشاره شد، افزون بر برهمکنش‌های π-π، منجر به افزایش میزان جذب سطحی روی اکسید گرافن شده است. آنچه که نقش تعیین کننده‌ای در میزان

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

برهمکنش‌ها داشته است، در واقع ساختار خاص هر پلیمر است که این عامل، در بزرگی مقادیر انرژی برهمکنش حاصل از پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن در برابر سایر گروه‌های عاملی مورد آزمون مشاهده شد؛ زیرا دارای زنجیره جانبی با میزان آروماتیسیته بالا و مستحکم ناشی از اتصال حلقه‌های فنوتیازین، حلقه تیوفنی و گروه وینیلنی است و نسبت به پلیمر رسانای پلی (۳- هگزیل‌تیوفن)، با گستردگی بیشتری به انجام برهمکنش با سایت‌های فعال روی ورقه‌های گرافن و اکسید گرافن پرداخته است. مقادیر بزرگ‌تر درج شده به‌عنوان میزان شعاع چرخشی پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن نسبت به پلی (۳- هگزیل‌تیوفن) روی گرافن نشان‌دهنده ساختار گسترده‌تر آن است، که با آزمودن اکسید گرافن میزان افت و خیزهای بزرگ‌تری در مقادیر شعاع چرخشی پلی (فنوتیازین‌وینیلن)- پلی‌تیوفن مشاهده شد. از سوی دیگر در مورد پلی (۳- هگزیل‌تیوفن)، ساختار صلبی آن و فشردگی بیشتر، نشان از انجام برهمکنش‌ها درشعاع محدودتری داشت. در مرحله نهایی نیز با استفاده از آنالیز تابع توزیع شعاعی نوع و محل وقوع این برهمکنش‌ها مورد شناسایی قرارگرفته شد.

واژه‌نامه

1. active layer
2. allotrope
3. polymer consistent force field (PCFF)
4. Reactive force fields (ReaxFF)
5. material studio
6. bond order
7. bond stretching
8. angle bending
9. torsion
10. van der Waals
11. coloumbic
12. corrected Morse potential
13. shielded interaction
14. large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS)
15. canonical ensemble (NVT)
16. Nosé-Hoover thermostat
17. Verlet
18. pseudopotential density functional
19. SIESTA
20. isothermal-isobaric ensemble
21. Bratsch

مراجع

1. Kim, H., Abdala, A. A., and Macosko, C. W., "Graphene / polymer Nanocomposites", *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 6515-6530, 2010.
2. Chirvase, D., Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J. C., and Dyakonov, V., "Influence of Nanomorphology on the Photovoltaic Action of Polymer-fullerene Composites", *Nanotechnology*, Vol. 15, p. 1317, 2004.
3. Rusanov, A., "Thermodynamics of Graphene", *Surface Science Reports*, Vol. 69, pp. 296-324, 2014.
4. Nika, D. L., and Balandin, A. A., "Two-dimensional Phonon Transport in Graphene", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 24, p. 233203, 2012.
5. Jiang, J. -W., Wang, J.- S., and Li, B., "Young's Modulus of Graphene: a Molecular Dynamics Study", *Physical Review B,* Vol. 80, p. 113405, 2009.
6. Du, J., and Cheng, H. M., "The Fabrication, Properties, and uses of Graphene/polymer Composites", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 213, pp. 1060-1077, 2012.
7. Liu, Z., Liu, Q., Huang, Y., Ma, Y., Yin, S., Zhang, X., Sun, W., and Chen, Y., "Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene", *Advanced Materials*, Vol. 20, pp. 3924-3930, 2008.
8. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S., "The Chemistry of Graphene Oxide", *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, pp. 228-240, 2010.
9. Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., and Nutt, S., "Covalent Polymer Functionalization of Graphene Nanosheets and Mechanical Properties of Composites", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, pp. 7098-7105, 2009.
10. Chua, C. K., and Pumera, M., "Covalent Chemistry on Graphene", *Chemical Society Reviews,* Vol. 42, pp. 3222-3233, 2013.
11. Xu, L., and Yang, X., "Molecular Dynamics Simulation of Adsorption of Pyrene–polyethylene Glycol Onto Graphene", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 418, pp. 66-73, 2014.
12. Bkakri, R., Kusmartseva, O. E., Kusmartsev, F., Song, M., and Bouazizi, A "Degree of Phase Separation Effects on the Charge Transfer Properties of P3HT: Graphene Nanocomposites", *Journal of Luminescence*, Vol. 161, pp. 264-270, 2015.
13. Teng, C. -C., Ma, C.-C. M., Lu, C.-H., Yang, S.-Y., Lee, S.-H., Hsiao, M.-C., Yen, M.-Y., Chiou, K.-C., and Lee, T.-M., "Thermal Conductivity and Structure of Non-covalent Functionalized Graphene/epoxy Composites", *Carbon*, Vol. 49, pp. 5107-5116, 2011.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]

[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

14. Wang, M., Lai, Z. B., Galpaya, D., Yan, C., Hu, N., and Zhou, L., "Atomistic Simulation of Surface Functionalization on the Interfacial Properties of Graphene-polymer Nanocomposites", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, p. 123520, 2014.
15. Nikkhah, S. J., Moghbeli, M., and Hashemianzadeh, S., "Investigation of the Interface Between Polyethylene and Functionalized Graphene: A Computer Simulation Study", *Current Applied Physics*, Vol. 15, pp. 1188-1199, 2015.
16. Compton, O. C., Cranford, S. W., Putz, K. W., An, Z., Brinson, L. C., Buehler, M. J., and Nguyen, S. T., "Tuning the Mechanical Properties of Graphene Oxide Paper and Its Associated Polymer Nanocomposites by Controlling Cooperative Intersheet Hydrogen Bonding", *Acs Nano*, Vol. 6, pp. 2008-2019, 2012.
17. Esmaeili, R., and Dashtbayazi, M. R., "Simulation of Mechanical Properties of Al-SiC Nanocomposite using Molecular Dynamics Method", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal*), Vol. 32, No. 2, pp. 43-54, 2013.
18. Chunder, A., Liu, J., and Zhai, L., "Reduced Graphene Oxide/Poly (3-hexylthiophene) Supramolecular Composites", *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 31, pp. 380-384, 2010.
19. Kim, Y., and Lim, E., "Development of Polymer Acceptors for Organic Photovoltaic Cells", *Polymers*, Vol. 6, pp. 382-407, 2014.
20. Bell, J. T., and Mola, G. T., "Improved Charge Transport in P3HT: PCBM Bulk Heterojunction PV Cell under Ambient Environment", *Physica B*: *Condensed Matter*, Vol. 437, pp. 63-66, 2014.
21. Boukhvalov, D. W., and Katsnelson, M. I., "Modeling of Graphite Oxide", *Journal of the American Chemical Society,* Vol. 130, pp. 10697-10701, 2008.
22. Mattsson, T. R., Lane, J. M. D., Cochrane, K. R., Desjarlais, M. P., Thompson, A. P., Pierce, F., and Grest, G. S. "First-principles and Classical Molecular Dynamics Simulation of Shocked Polymers", *Physical Review B*, Vol. 81, p. 054103, 2010.
23. Tongyan, P., Yang, L., and Zhaoyang, W., "Development of an atomistic-based chemophysical environment for modelling asphalt oxidation", *Polymer degradation and stability,* Vol. 97, pp. 2331-2339, 2012.
24. Liu, F., et al., "Investigation of Interfacial Mechanical Properties of Graphene-polymer Nanocomposites", *Molecular Simulation,* Vol. 42, pp. 1165-1170, 2016.
25. Bu, H., Chen, Y., Zou, M., Yi, H., Bi, K., and Ni, Z., "Atomistic Simulations of Mechanical Properties of Graphene Nanoribbons", *Physics Letters A*, Vol. 373, pp. 3359-3362, 2009.
26. Chen, S. A., and Ni, J. M., "Structure/properties of Conjugated Conductive Polymers. 1. Neutral poly (3-alkythiophene) s", *Macromolecules*, Vol. 25, pp. 6081-6089, 1992.
27. Yang, L., Feng, J. -K., and Ren, A. -M., "Theoretical Study on Electronic Structure and Optical Properties of Phenothiazine-containing Conjugated Oligomers and Polymers", *The Journal of Organic Chemistry,* Vol. 70, pp. 5987-5996, 2005.
28. Huang, D. M., Faller, R., Do, K., and Moulé, A. J., "Coarse-grained Computer Simulations of Polymer/fullerene Bulk Heterojunctions for Organic Photovoltaic Applications", *Journal of Chemical Theory and Computation,* Vol. 6, pp. 526-537, 2009.
29. Yazawa, K., Inoue, Y., Yamamoto, T., and Asakawa, N., "Twist Glass Transition in Regioregulated Poly (3-alkylthiophene)", *Physical Review B*, Vol. 74, p. 094204, 2006.
30. Nayebi, P., and Zaminpayma, E., "A Molecular Dynamic Simulation Study of Mechanical Properties of Graphene-polythiophene Composite with Reax Force Field ",*Physics Letters A*, Vol. 380, pp. 628-633, 2016.
31. Bratsch, S. G., "A Group Electronegativity Method with Pauling Units". *Journal of Chemical Education*, Vol. 62, p. 101, 1985.
32. Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., and Shenoy, V. B., "Structural Evolution During the Reduction of Chemically Derived Graphene Oxide", *Nature Chemistry,* Vol. 2, pp. 581-587, 2010.
33. Abolfath, R. M., and Cho, K., "Computational Studies for Reduced Graphene Oxide in Hydrogen-rich Environment", The *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 116, pp. 1820-1827, 2012.
34. Coluci, V. R., Martinez, D. S. f. T., Honório, J. G., de Faria, A. i. F., Morales, D. A., Skaf, M. S., Alves, O. L., and Umbuzeiro, G. A. "Noncovalent Interaction with Graphene Oxide: the Crucial Role of Oxidative Debris", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, pp. 2187-2193, 2014.
35. Medhekar, N. V., Ramasubramaniam, A., Ruoff, R. S., and Shenoy, V. B., "Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties", *Acs Nano,* Vol. 4, pp. 2300-2306, 2010.
36. Abolfath, R. M., Van Duin, A., and Brabec, T., "Reactive Molecular Dynamics Study on the First Steps of DNA Damage by Free Hydroxyl Radicals", *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 115, pp. 11045-11049, 2011.
37. Terrones, M., Martín, O., González, M., Pozuelo, J., Serrano, B., Cabanelas, J. C., Vega-Díaz, S. M., and Baselga, J., "Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges", *Advanced Materials,* Vol. 23, pp. 5302-5310, 2011.
38. Bourlinos, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., and Dékány, I. "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]

Primary Aliphatic Amines and Amino Acids", *Langmuir,* Vol. 19, pp. 6050-6055, 2003.
39. Denis, P. A., and Iribarne, F., "Thiophene Adsorption on Single wall Carbon Nanotubes and Graphene", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM,* Vol. 957, pp. 114-119, 2010.
40. Wu, C. and Xu, W., "Atomistic Molecular Simulations of Structure and Dynamics of Crosslinked Epoxy Resin", *Polymer,* Vol. 48, pp. 5802-5812, 2007.
41. Batsanov, S., "Van der Waals Radii of Elements", *Inorganic Materials,* Vol. 37, pp. 871-885, 2001.
42. Mohammadi, M. and Davoodi, J., "The Glass Transition Temperature of PMMA: A Molecular Dynamics Study and Comparison of Various Determination Methods", *European Polymer Journal,* Vol. 91, pp. 121-133, 2017.
43. González-Rodríguez, D., and Schenning, A. P., "Hydrogen-bonded Supramolecular π-functional Materials", *Chemistry of Materials*, Vol. 23, pp. 310-325, 2010.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.3.7.5]
[DOI: 10.29252/jame.37.3.25]