



شرایط وقوع پدیده شفافیت ترشوندگی نانورولایه های گرافینی در سیستم مس - گرافین

فاطمه ابراهیمی* و عارف پیشه‌ور

دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوساختار دوبعدی گرافین به عنوان رولایه و مس با سمتگیری بلوری ۱۱۱ به عنوان بستر شبیه سازی شده است. شبیه‌سازی‌ها به روش دینامیک مولکولی و به کمک نرم افزار LAMMPS انجام شده است. نتایج شبیه سازی‌ها روی سیستم‌هایی با تعداد متفاوت مولکول‌های آب نشان می‌دهد که برای نانوقطره های متشکل از ۴۰۰۰ مولکول و بالاتر، زاویه تماس مستقل از اندازه نانوقطره است. بنابراین نانوقطرات متشکل از ۴۰۰۰ مولکول مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی نقش بستر بر وقوع و تداوم شفافیت ترشوندگی گرافین، قدرت برهم کنشی اتم‌های مس با مولکول‌های آب را تغییر داده و وضعیت شفافیت ترشوندگی گرافین را در هر حالت بررسی کردیم. نتایج بدست آمده حکایت از وقوع شفافیت ترشوندگی گرافین در تمامی موارد مورد بررسی داشت. در بخش نهایی، شبیه سازی‌ها برای نانورولایه های زوج گرافینی انجام شد. قدرت برهم کنشی هر کدام از رولایه‌های ۱ و ۲ با مولکول‌های آب در وضعیت‌های متفاوت در سه حالت برهم کنش برابر، قوی بر ضعیف و ضعیف بر قوی بررسی شد. مجموع نتایج بدست آمده نشان داد که قدرت برهم کنش رولایه بالایی در مقایسه با رولایه پایین، نقش پررنگ تری بر ترشوندگی سیستم دارد.

واژگان کلیدی: ترشوندگی و زاویه تماس، شفافیت ترشوندگی، دینامیک مولکولی، نانورولایه، گرافین، آبدوستی و آبگریزی

*f_ebrahimi@birjand.ac.ir

۱- مقدمه

یکی از مواردی که برای سیستم‌های در تماس با آب یا سایر مایعات اهمیت پیدا می‌کند، مسأله ترشوندگی سطح یا سطوح سیستم است. مفهوم ترشوندگی از اهمیت بالایی در فناوری‌هایی مانند حسگرها [۱]، پوشش‌ها [۲]، نانوشاره [۳] و

بیوفیزیک [۴] برخوردار است. هنگامی که یک قطره مایع بر یک سطح قرار داده می‌شود، زاویه بین خط مماس برقطره در نقطه تلاقی سه فاز هوا-مایع - جامد و سطح زیرین به عنوان زاویه تماس در نظر بگیریم، با توجه به ویژگی‌های سطح، قطره و نحوه برهم کنش بین قطره و سطح، یکی از سه حالت کلی زیر درخصوص نحوه استقرار قطره بر سطح ممکن است رخ دهد. اگر

زاویه تماس برابر با صفر (یا نزدیک به صفر) باشد، قطره در سراسر سطح پهن می‌شود که به این حالت ترشوندگی کامل (Complete Wetting) می‌گویند. اگر زاویه تماس بین صفر تا ۱۸۰ درجه باشد، ترشوندگی جزئی (Partial Wetting) و اگر زاویه تماس برابر ۱۸۰ درجه شود، ناترشوندگی (Non-Wetting) را شاهد خواهیم بود. نمونه ای از سیستم های کاربردی، صفحات و نانولوله های گرافینی [۵] هستند که هر روزه ابعاد ناشناخته ای از ویژگی های این سیستم ها نمایان می‌شود. در بررسی های جدید، گرافین [۶] نقش یک رولایه را ایفا می‌کند که با توجه به ویژگی جالبی که از آن سراغ داریم می‌تواند ترشوندگی بستر را حفظ و یا کنترل کند.

بررسی ها نشان می‌دهد که کمک یک روکش دوبعدی مناسب مانند گرافین می‌تواند آبگریزی یا آبدوستی یک سطح را کنترل کرده و به تناسب نیازی که داریم، سیستم های آبدوست یا آبگریز را در اختیار داشت. افزون بر این، می‌توان با استفاده از این روکش ها، از تغییر ناخواسته رفتار ترشوندگی بستر جلوگیری کرد. اهمیت این موضوع با توجه به نتایج تجربی بدست آمده زمانی بیشتر نمایان می‌شود که بسیاری از بسترها (و بخصوص بسترهای فلزی) در هنگام مجاورت با مایعات متفاوت از جمله آب، در اثر وقوع فعل و انفعالات شیمیایی بین بستر و مایع، تغییر خاصیت می‌دهند؛ تغییری ناخواسته و اغلب مشکل ساز! درحقیقت، استفاده از گرافین به عنوان رولایه (اعم از رولایه اول یا دوم) می‌تواند به دو منظور انجام شود:

الف) کنترل ترشوندگی بستر برای نیل به یک هدف خاص

ب) محافظت کامل از بستر بدون ایجاد تغییر در شرایط ترشوندگی سیستم (پدیده شفافیت ترشوندگی (Wetting Transparency))

روکش های متفاوتی تاکنون برای ممانعت از این تغییر مورد استفاده قرار گرفته اند. در این میان، گرافین [۶] برخلاف سایر پوشش های متداول سه بعدی مانند رنگ ها [۷]، اکسیدها [۷]، پلیمرها [۸] و یا روکش های فلزی [۸] که تغییر ویژگی بستر را بهمراه دارند، می‌تواند شرایط بهتری را ایجاد کند. گرافین با توجه به ویژگی جالبی که تاکنون از خود نشان داده است، کاربردهای متعددی در پژوهش های متفاوت دارد. از جمله کاربردهای عملی گرافین می‌توان به کاربرد در طراحی و ساخت حسگرهای رطوبتی

[۹]، جذب سطحی آلاینده های رنگی [۱۰]، کمک به فرآیند شناسایی و جداسازی گازهای متفاوت از جمله متان و کربن دی اکسید [۱۱] و کمک به فرآیند حذف داروهایی از قبیل کتوکنازول [۱۲] اشاره کرد. گرافین یک مانع غیرقابل نفوذ برای عوامل خارجی است، اما بطور شگفت انگیز تحت شرایطی، یک ویژگی خارق العاده تحت عنوان "شفافیت ترشوندگی" ارائه می‌دهد؛ پدیده ای که اولین بار رفیعی و همکاران وی با بررسی ترشوندگی Au, Si, Cu و شیشه در حضور تک لایه گرافین مطرح ساختند. آن ها این پدیده را بصورت ساده اینگونه تعریف کردند که صفحه گرافین "در واقع وجود دارد" اما به نظر می‌رسد "وجود ندارد" [۱۳]. در ادامه، کارهای پژوهشی دیگری نیز با تمرکز بر بسترهای متفاوت انجام شده اند که نتایج حاصل از آن ها بطور کلی نشان می‌دهد که وقوع پدیده شفافیت ترشوندگی بطور قابل توجهی به شرایط سیستم وابسته است که با توجه به اینکه ما در این پژوهش از بستر مس و رولایه گرافین استفاده کرده ایم، به بررسی پیشینه سیستم های مشابه می‌پردازیم. به عنوان مثال، کیم و همکارانش نشان داده اند، تأثیر جای گذاری صفحات گرافین بر بستر مس، بصورت افزایش زاویه تماس از ۸۶ درجه به ۱۲۵ درجه نمایان می‌شود [۱۴]. نتایج پژوهش لای و همکارانش، نشان می‌دهد که رفتار ترشوندگی مس پوشیده شده با گرافین، شباهت بیشتری با رفتار ترشوندگی صفحه گرافیت تنها دارد تا مس تنها. پس، عدم شفافیت ترشوندگی (non-wetting transparency) تأیید شده است [۱۵]. این درحالی است که از مهم ترین و قابل توجه ترین کاربردهای پدیده شفافیت ترشوندگی می‌توان به تبدیل سطوح آبگریز (Hydrophobic surfaces) به سطوح ابرآبگریز (Super-Hydrophobic surfaces) اشاره کرد [۱۶]. درسیکل و همکاران با در نظر گرفتن یک لایه بسیار نازک آب (Water Slab) در زیر صفحه گرافین، نشان داده اند که حضور لایه آب در زیر صفحه گرافین می‌تواند انرژی آزاد سطح و به دنبال آن، زاویه تماس آب بر روی گرافین را تغییر داده و زاویه تماس آب بر روی گرافین در حدود ۷ درجه کاهش پیدا می‌کند. افزون بر این، شفافیت ترشوندگی نیز با افزایش ضخامت لایه گرافین، کم و کمتر می‌شود تا نهایتاً در ضخامتی در حدود ۵ انگستروم، به مقداری بسیار ناچیز می‌رسد [۱۷]. گذار بین حالت های ترشونده و ناترشونده برای گرافین

در این مقاله، هدف اصلی ما تعیین شرایطی است که گرافین شفاف ظاهر می شود. بمنظور رسیدن به این هدف، نقش عوامل متفاوتی که می توانند ترشوندگی مجموعه را تحت تأثیر قرار دهند بررسی خواهیم کرد. در ابتدا نقش اندازه نانوقطره بر رفتار ترشوندگی سیستم در چند وضعیت متفاوت بررسی می شود تا بتوان علاوه بر تعیین میزان تأثیر اندازه نانوقطره بر ترشوندگی سیستم، حالت بهینه در انتخاب اندازه نانوقطره برای شبیه سازی های بعدی را مشخص نمود. اگرچه شاید تاکنون در مقالاتی به بررسی اثر اندازه نانوقطره پرداخته شده است اما با توجه به اینکه در شرایط متفاوت برای پدیده شفافیت ترشوندگی نتایج متفاوتی گزارش شده است، انجام شبیه سازی ها در این زمینه لازم بنظر می رسد. سپس با تغییر قدرت برهم کنش بستر، شفافیت ترشوندگی گرافین را مورد بررسی قرار می دهیم. هدف اولیه ما در این پژوهش، بررسی میزان تأثیر قدرت برهم کنش بستر بر روند تغییرات زاویه تماس سیستم بوده و هدف نهایی، بررسی این موضوع است که آیا شفافیت ترشوندگی گرافین برای بسترهای با قدرت برهم کنش متفاوت برقرار است یا با تضعیف و یا تقویت قدرت برهم کنش بستر با نانوقطره، شفافیت ترشوندگی گرافین محو خواهد شد؟! این موضوع تاکنون در مقالات منتشر شده برای بستر مسی بررسی نشده و نتایج آن می تواند برای کنترل رفتار شفافیت ترشوندگی گرافین مورد استفاده قرار گیرد بطوری که بتوان با بررسی دقیق تر و تعمیم نتایج به سایر بسترها، قدرت برهم کنشی مناسب برای وقوع شفافیت ترشوندگی گرافین را در سیستم های متفاوت تعیین کرده و یا حتی تخمین زد! در گام بعدی، یک رولایه گرافینی جدید را به سیستم پیشین که از بستر و رولایه اولیه تشکیل شده بود اضافه کرده و به شبیه سازی سیستم متشکل از دو رولایه گرافینی می پردازیم. در این قسمت برای حصول نتیجه مطلوب تر، سیستم را در دو وضعیت متفاوت که در وضعیت نخست رولایه گرافینی شفاف و در وضعیت دوم غیرشفاف است، شبیه سازی و نتایج را جداگانه بررسی می کنیم. هدف از این کار تحقیق در مورد میزان تأثیر رولایه دوم بر محو یا ظهور شفافیت ترشوندگی و یا به بیان ساده تر، بررسی میزان تأثیر رولایه دوم بر پدیده شفافیت ترشوندگی است. رولایه دوم در حالت اول بر روی رولایه اولیه شفاف و در حالت دوم بر روی رولایه اولیه غیرشفاف قرار می گیرد و تمرکز ما بر روی شرایطی

دولایه تحت تأثیر عوامل متفاوت [۱۸] نیز خود دلیلی واضح بر اهمیت بالای شرایط سیستمی و محیطی بر رفتار ترشوندگی گرافین می باشد. همچنین، نتایج برخی از پژوهش ها نشان می دهد که جذب و غنی سازی بخش های آلکیل منجر به افزایش آبگریزی شده [۱۹] و ساختارهای دوبعدی WS_2 و MoS_2 نیز حالت ترشوندگی را در نتیجه آلودگی به هیدروکربن های جذب شده از هوای محیط نشان می دهند [۲۰-۲۲]. عواملی که می توان میزان تأثیر هریک بر وقوع شفافیت ترشوندگی گرافین را در شرایط متفاوت بررسی و در یک جمع بندی مفصل ارائه کرد.

موردی مشابه را برای نانولوله های کربنی نیز در پژوهش های متفاوت دنبال کرده اند. به عنوان مثال، موضوع تأثیر قدرت برهم کنش را ما پیش از این برای نانولوله های کربنی نیز بررسی کردیم که نتایج حاصل از آن نشان داد که با تغییر قدرت برهم کنش نانولوله کربنی با مولکول های سازنده آب عبوری از داخل نانولوله می توان سرعت خروج آب را کنترل کرد [۲۳]. افزون بر این، موضوع عبور آب از داخل نانولوله های کربنی در شرایط متفاوت از جمله برای نانولوله های متشکل از نوارهای آبدوست و آبگریز [۲۴] و نانولوله های ناهمگن [۲۵] و همچنین تأثیر هندسه نانولوله ها در کنار تغییر پارامتر برهم کنشی σ [۲۶] نیز برای نانو ساختارهای کربنی بررسی شده است.

بطور کلی عوامل متفاوتی می تواند بر ترشوندگی گرافین تأثیر بگذارد که به مرور زمان و با انجام پژوهش های متفاوت به برخی از آنان پرداخته شده است. به عنوان مثال، تغییرات دما می تواند زاویه تماس نانوقطره آب بر گرافین را تغییر دهد. اندازه نانوقطره شاخص دیگری است که می تواند بر زاویه تماس تأثیرگذار باشد. حتی طول پیوند در مورد گرافین در پژوهش های متفاوت، بین ۱,۴۲ تا ۱,۴۸ انگستروم متفاوت است که نتایج بدست آمده نشان می دهد این عامل نیز بر نتایج حاصله مؤثر بوده است. قدرت برهم کنش نانو ساختار گرافین، تعداد رولایه های گرافینی و همچنین، مشخصه های بستر نیز نقش خاص خود را در نتیجه نهایی دارد؛ به عنوان مثال، سمگیری بلوری بستر، یکی از عواملی است که در سیستم های متشکل از بستر و رولایه ها حائز اهمیت است. در بررسی هر مورد نیز نباید از یاد برد که سایر شرایط سیستم نیز بر نتیجه نهایی تأثیرگذار بوده و تغییر این شرایط جانبی می تواند تفاوت نتایج را بدنبال داشته باشد!

که در این رابطه، ϵ_{ij} و σ_{ij} بترتیب پارامترهایی از جنس انرژی و طول هستند که به نوع اتم های برهم کنش گر بستگی دارند. اگر ϵ_{ii} و σ_{ii} را پارامترهای برهم کنش دو اتم یکسان در نظر بگیریم، دو روش متداول برای محاسبه ϵ_{ij} و σ_{ij} وجود دارد:

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \\ \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} * \epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (2)$$

و

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} * \sigma_{jj})^{\frac{1}{2}} \\ \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} * \epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (3)$$

در پتانسیل لنارد - جونز جمله σ^{-12} جمله دافعه است که ناشی از کاربرد اصل طرد پاولی برای اوربیتال های الکترونی همپوشاننده در فواصل بسیار نزدیک بین دو اتم است. جمله σ^{-6} که می توان آن را از برهم کنش دوقطبی های موقتی بدست آورد، برهم کنش جاذب در فواصل دورتر را بیان می کند و آن را نیروی واندروالس یا نیروی پاشنده (Dispersive) نیز می نامند. ϵ_{ij} عمق چاه پتانسیل و σ_{ij} نمایشگر ضخامت آن است [۳۴]. لیست پارامترهای برهم کنشی اصلی مورد استفاده در شبیه سازی ها که به روش دوم محاسبه و اعمال شده اند، در جدول شماره ۱ آمده است.

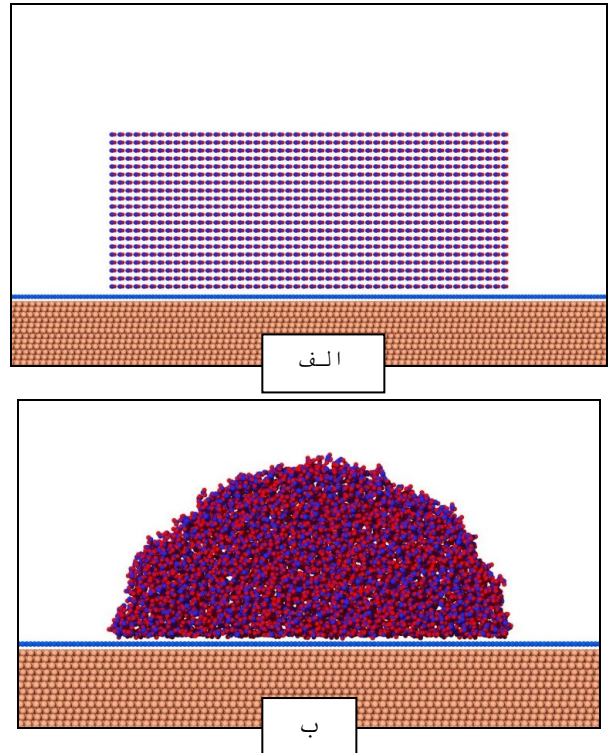
جدول شماره ۱: پارامترهای برهم کنشی اصلی پتانسیل لنارد جونز مورد استفاده در شبیه سازی ها (در اینجا ϵ برحسب کیلوکالری بر مول و برحسب انگستروم می باشد)

نوع برهم کنش	ϵ_{AB}	σ_{AB}
اکسیژن - اکسیژن	۰,۱۵۵	۳,۱۶۶
کربن - کربن	۰,۰۵۸	۳,۲۱۴
مس - مس	۰,۱۸۶	۲,۳۳۷
کربن - اکسیژن	۰,۰۹۴۹	۳,۱۹۰
مس - اکسیژن	۰,۱۶۹۹	۲,۷۵۱

سیستم مورد بررسی مشتمل بر مس با سمتگیری بلوری ۱۱۱ به عنوان بستر و گرافین به عنوان رولایه است. تعداد کلیه اتم ها در فرآیند شبیه سازی ثابت بوده و مولکول های آب مدل SPC/E در شروع فرآیند در یک شبکه مکعبی ساده آرایش یافته اند که در این مدل، مولکول های ۳-مکانه آب هستند که توسط پارامترهای لنارد-جونز و بار الکتریکی اختصاص داده شده به هر

خواهد بود که شفافیت ترشوندگی در حالت نخست محو و در حالت دوم ظاهر شود. این موضوع در مقالات متفاوتی که در زمینه شفافیت ترشوندگی گرافین منتشر شده است تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است.

۲- مدلسازی



شکل ۱: نمایی از سیستم شبیه سازی الف. حالت اولیه ب. حالت نهایی پس از رسیدن سیستم به تعادل

در این کار پژوهشی، کلیه شبیه سازی ها به روش دینامیک مولکولی و به کمک نرم افزار لمپس [۲۷] با گام زمانی ۲ فمتوثانیه در یک آنسامبل NVE و بر روی خوشه محاسباتی سفران دانشگاه بیرجند انجام شده اند. هر کدام از شبیه سازی ها در ۵۰۰ هزار گام اجرا شده و سیستم پس از گذشت ۲۰۰ پیکوثانیه (۱۰۰ هزار گام زمانی) به تعادل رسیده است. در شکل ۱، نمایی از شبیه سازی در حالت اولیه و نهایی پس از رسیدن سیستم به تعادل نمایش داده شده است. پتانسیل برهم کنشی، پتانسیل لنارد جونز ۶ - ۱۲ است. این پتانسیل بصورت زیر تعریف می شود:

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

یک از ۳ اتم مشخص می‌شوند. پارامترهای اصلی این مدل در جدول شماره ۲ آورده شده است [۲۸]. دمای آب با استفاده از ترموستات DPD [۲۹] در دمای ثابت 298 K تنظیم شده و چگالی آب در این دما با وجود همزیستی با فاز بخار $98 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ است [۳۰]. در بررسی نتایج هر قسمت، رسیدن سیستم به تعادل بدقت مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل از شبیه سازی ها پس از رسیدن سیستم به تعادل، استخراج و تحلیل شده است. مولکول های آب با استفاده از الگوریتم shake [۳۱] به صورت صلب نگه داشته شده‌اند. برهم کنش های بلندبرد کولنی با استفاده از روش ذره-ذره-شبهه (PPPM) [۳۲،۳۳] با شعاع قطع 10 nm تخمین زده شده‌اند. در بخش هایی از این مقاله که به بررسی اثر قدرت برهم کنش رولایه و همچنین بستر پرداخته شده است، همانند مرجع [۳۵]، پتانسیل برهم کنشی جدید مضرری از پتانسیل برهم کنشی اصلی است.

جدول شماره ۲: پارامترهای اصلی مدل SPC/E آب که در شبیه سازی های انجام شده مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

مقدار	پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
3.166	$\sigma_{\text{O}} (\text{\AA})$	15.9994	O mass (u)	
0	$\epsilon_{\text{H}} (\text{kcal/mol})$	1.008	H mass (u)	
0	$\sigma_{\text{H}} (\text{\AA})$	-0.8476 e	O charge	
1	OH bond (\AA)	0.4238 e	H charge	
109.47	HOH angle (degree)	0.1553	$\epsilon_{\text{O}} (\text{kcal/mol})$	

از لحاظ اندازه نانوقطره، تعداد مولکول های آب تشکیل دهنده آن، در ۵ حالت ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۴۰۰۰، ۸۰۰۰ و ۱۶۰۰۰ مولکول شبیه سازی شده است. ابعاد جعبه شبیه سازی $307.7 \text{\AA} \times 22.25 \text{\AA} \times 300 \text{\AA}$ می باشد و شعاع قطع پتانسیل را در تمامی شبیه سازی ها ۲۰ انگستروم در نظر گرفتیم (البته شبیه سازی ها با شعاع قطع ۳۰ انگستروم نیز تکرار شدند که نتایج پیشین تأیید شد). همچنین، الگوریتم زیر در محاسبه زاویه تماس بکار برده شده است:

۱.

فایل های مکان های مولکول های آب پردازش می شوند.

۲.

ه دلیل اینکه نانوقطره ی آب در طول زمان بر روی سطح حرکت می کند، ابتدا مرکز جرم بر روی صفحه ی X و Y نانوقطره را در هر گام زمانی را به دست آورده و با استفاده از یک بردار مناسب برای هر گام زمانی، مختصات مولکول های آب را به مرکز محورهای مختصات در (۰،۰) منتقل می کنیم. در دمای پایین، مانند دمای ۲۹۸ کلوین در این مقاله، هیچ مشکلی برای به دست آوردن مرکز جرم نانوقطره به علت وجود تعداد زیادی مولکول در فاز مایع وجود ندارد، اما در دماهای بالاتر تعداد زیادی از مولکول ها در فاز بخار هستند و بنابراین، تعیین مرکز جرم نانوقطره آب دشوار است. مولکول های بخار ناخواسته را می توان به طور مؤثر با استفاده از روش فاصله ی ماهالانوبیس حذف کرد. اگر R_c ماتریسی $n \times 2$ مرکز ستونی متشکل از $(x - \bar{x}, y - \bar{y}, z - \bar{z})$ (\bar{x} متوسط نقاط x است) داده از n نقطه باشد، ماتریس C_x به صورت زیر تعریف می شود:

$$C_x = \frac{1}{n-1} (R_c)^T (R_c) \quad (4)$$

آنگاه فاصله ی ماهالانوبیس به صورت زیر محاسبه می شود:

$$D_i = \sqrt{R_i C_x^{-1} R_i^T} \quad (5)$$

که در آن R_i میانگین داده مرکزی از نقطه ی داده i ام است.

از لیست فاصله ی ماهالانوبیس می توانیم داده های با مقادیر خاصی را نادیده بگیریم تا نقاط بخار را بتوان حذف کرد. مولکول های بخار که می تواند مانع برآورد مرکز توده قطرات شود به راحتی با این روش حذف شده است.

۳.

روفایل های مولکول های آب را با استفاده از معرفی بلوک های مکعبی شکل به دست می آوریم. از مرکز توده نانوقطره به عنوان مرکز صفر (۰،۰) و سطح فوقانی سیستم به عنوان مرجع صفر در جهت Z استفاده می شود.

۴.

پس از آن، برای تعیین زاویه تماس آب، همان طور که توسط دی رویتجر و همکارانش [۳۶] توصیف شده است، ابتدا مکان

۳- نتایج و بحث

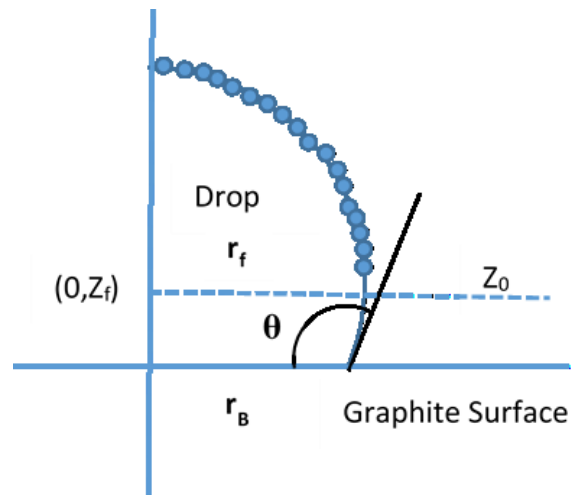
پ در این مقاله، نتایج شبیه سازی های متفاوت با دو رویکرد اصلی بررسی شدند. بررسی تأثیر عوامل متفاوت بر ترشوندگی گرافین به عنوان رولایه، مس به عنوان بستر و مس پوشیده شده با گرافین به عنوان سیستم اصلی، رویکرد اول و تحلیل شرایط وقوع پدیده شفافیت ترشوندگی گرافین، رویکرد دومی است که در این مقاله مدنظر است. نتایج شبیه سازی ها بر سیستم‌هایی با تعداد متفاوت از مولکول های آب نشان می دهد که برای نانوقطره های متشکل از ۴۰۰۰ مولکول و بالاتر، زاویه تماس مستقل از اندازه نانوقطره می باشد. بنابراین نانوقطرات متشکل از ۴۰۰۰ مولکول مورد استفاده قرار گرفتند. بمنظور بررسی نقش بستر بر وقوع و تداوم شفافیت ترشوندگی گرافین، قدرت برهم کنشی اتم های مس بستر با مولکول های آب را تغییر داده و وضعیت شفافیت ترشوندگی گرافین را در هر حالت بررسی نمودیم. در بخش نهایی، شبیه سازی ها برای نانورولایه های زوج گرافینی انجام شد. قدرت برهم کنشی هر کدام از رولایه های ۱ و ۲ با مولکول های آب در وضعیت های متفاوت در سه حالت قدرت برهم کنش برابر، قوی بر ضعیف و ضعیف بر قوی بررسی شد.

درخصوص وجود امکان و بیان علت برای تغییر قدرت برهم کنش رولایه و بستر، اشاره به این نکته نیز لازم بنظر می رسد که تجربه نشان داده است سطوح همواره با باقی مانده های جذب شده، که یک لایه جذب تشکیل می دهند، آلوده می شوند. ترکیب و ضخامت آن لایه جذب به پیش تصفیه سطح، شاره اطراف آن (به عنوان مثال هوا) و بستر زیرین بستگی دارد و می تواند به عنوان مثال توسط طیف سنجی فوتوالکترون اشعه X (XPS) مورد مطالعه قرار گیرد [۳۷ و ۳۸]. سطوح بدون لایه های جذب (به عنوان مثال، سطوح تمیز اتمی) را فقط می توان با اصلاحات ویژه مانند تمیز کردن و ذخیره سازی پلاسما در خلأ فوق العاده بالا بدست آورد. لایه جذب منجر به تغییر در رفتار خیس شدن در مقایسه با سطح تمیز اتمی می شود [۳۹] و مدت هاست که این موضوع اثبات شده که لایه جذب به شدت بر زاویه تماس یک قطره ساکن تأثیر می گذارد و در مطالعات ترشوندگی سطوح نباید از آن غافل شد [۴۰]. از طرفی، ضخامت لایه جذب نیز مهم است بطوری که هنگامی که لایه جذب نازکتر از حدود ۱

نقاط هم مولار در تقسیم سطح به بلوک ها در هر لایه افقی نانوقطره تعیین می شود.

۵.

روفایل نانوقطره باید حالت کروی تشکیل دهد به طوری که نمایه باید یک دایره باشد. تمام برهمکنش های آب - آب به صورت شعاعی متقارن هستند، بنابراین انحنای حاصل باید ثابت باشد. در تقارن شعاعی در نزدیکی سطح رولایه با واکنش های آب-کربن در چندین لایه اختلال ایجاد می شود. در نهایت، یک دایره بر روی متوسط چندین گام زمانی از این نقاط برآزش می شود. از دیدگاه ماکروسکوپی، انحراف کوتاه پروفایل از یک دایره در نزدیکی این سطح ناچیز است، بنابراین فرض می کنیم که زاویه تماس باستثنای منطقه تحت تأثیر رولایه می تواند از دایره برشی از طریق پروفایل تعیین شود. برای جلوگیری از تأثیر نوسانات چگالی در نزدیکی مایع - جامد، فقط نقاط هم مول بالاتر از ارتفاع ۸ آنگستروم از سطح بالایی را برای برآزش کردن دایره به صورتی که در شکل ۲ آمده در نظر می گیریم.



شکل ۲: نحوه برآزش کردن دایره. یک دایره با مرکز $(0, Z_f)$ و شعاع r_f به نقاط هم مول (دایره) برای نقاطی که $z > z_0 = 8$ است. نانوقطره دارای شعاع پایه r_B است.

۶. در نهایت شیب خط مماس بر روی دایره ی برآزش شده در نقطه ی روی سطح تعیین می شود که معادل زاویه ی تماس است.

نانومتر باشد، ترشوندگی مستقیم تحت تأثیر لایه زیرین قرار می گیرد [۴۱]. بنابراین می توان گفت از آن جایی که در شبیه سازی ها سعی بر آن است شرایط سیستم مورد بررسی تا حد امکان به شرایط آزمایشگاهی نزدیک باشد، تغییر قدرت برهم کنش رو لایه یا بستر می تواند ابزار سودمندی باشد. در بسیاری از مقالات از تغییر قدرت برهم کنش مایع - جامد برای کنترل آبگریزی و آبدوستی مجموعه استفاده شده است که به عنوان مثال می توان به مرجع [۴۲] اشاره کرد. بهمین منظور در بخشی از این پژوهش بدنال بررسی این موضوع هستیم که ترشوندگی در حالت های برهم کنشی متفاوت چگونه تغییر می کند و در چه شرایطی شفافیت ترشوندگی رو لایه را شاهد خواهیم بود. پارامترهای برهم کنشی اصلی مورد استفاده در شبیه سازی ها به همراه مرجع انتخاب هر پارامتر در جدول ۳ آمده است. زاویه تماس گرافین به عنوان رو لایه و مس آبگریز و ابرآبدوست به عنوان بستر بترتیب برابر با ۸۶، ۱۱۲ و ۰ درجه می باشد. در ادامه به بررسی اثر پارامترهای متفاوت بر ترشوندگی مس پوشیده شده با گرافین خواهیم پرداخت و نیم نگاهی به شرایط وقوع پدیده شفافیت ترشوندگی گرافین خواهیم داشت.

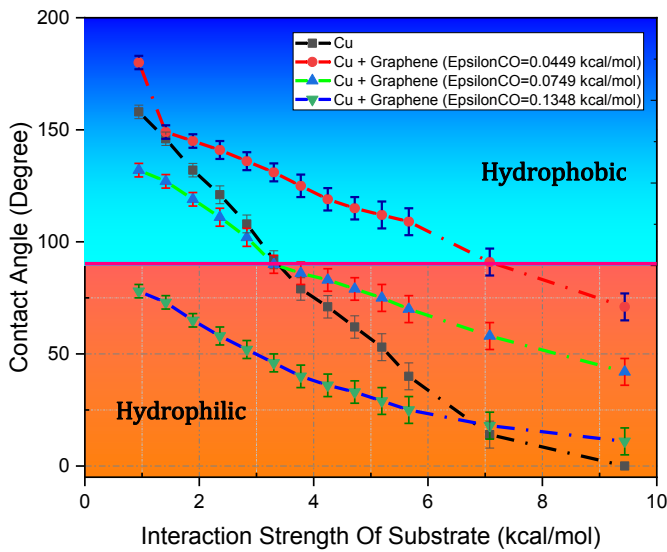
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \frac{\tau}{r_B}$$

که در آن τ تنش خطی و γ_B شعاع نانوقطره است [۴۳].

در این بخش، برای بررسی میزان تأثیر اندازه نانوقطره بر زاویه تماس مجموعه، شبیه سازی های پنجگانه با تعداد مولکول های آب ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۴۰۰۰، ۸۰۰۰ و ۱۶۰۰۰ اجرا شد و در هر مورد، برای حصول نتیجه بهتر، قدرت برهم کنش رو لایه گرافینی با نانوقطره در سه حالت (سه قدرت برهم کنشی کربن - اکسیژن ۰,۰۴۴۹ کیلوکالری بر مول، ۰,۰۷۴۹ کیلوکالری بر مول و ۰,۱۳۴۸ کیلوکالری بر مول) [۴۵] مورد بررسی قرار گرفتند. ما شبیه سازی ها را در هر مورد هم برای بستر آبگریز و هم برای بستر ابرآبدوست و همچنین، در دو وضعیت گرافین تک لایه و دولایه اجرا کردیم که در اینجا، شکل ۳، منحنی های سه گانه برهم کنشی را برای رو لایه گرافینی تک لایه و بستر مسی ابرآبدوست نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، زاویه تماس نهایی اولاً با افزایش قدرت برهم کنش و ثانیاً با افزایش شعاع نانوقطره، کاهش می یابد؛ البته برای نانوقطرات آب متشکل از ۴۰۰۰ مولکول و بالاتر، تغییر قابل توجهی در زاویه تماس با افزایش شعاع نانوقطره دیده نمی شود. بنابراین نانوقطرات متشکل از ۴۰۰۰ مولکول آب را می توان به عنوان حالتی بهینه برای سایر شبیه سازی ها در نظر گرفت. این روند دقیق برای رو لایه گرافینی دولایه و همچنین بستر آبگریز نیز برقرار است.

جدول شماره ۳: پارامترهای شبیه سازی پتانسیل لارد جونز مورد استفاده در مقاله

مرجع مورد استناد	زاویه تماس	پارامترهای برهم کنشی	سیستم مورد بررسی
[۱۳]	۸۶	$\epsilon_{C-O} = 0.0949 \text{ kcal/mo}$ $\sigma_{C-O} = 3.19 \text{ \AA}$	گرافین تک لایه
[۱۳]	۱۱۲	$\epsilon_{Cu-O} = 0.1699 \text{ kcal/moi}$ $\sigma_{Cu-O} = 2.751 \text{ \AA}$	مس آبگریز
[۴۴]	۰	$\epsilon_{Cu-O} = 1.2107 \text{ kcal/moi}$ $\sigma_{Cu-O} = 2.751 \text{ \AA}$	مس ابرآبدوست



شکل ۳: روند تغییرات زاویه تماس با تغییر قدرت برهم کنش بستر (مس) برای سه حالت برهم کنشی رولایه (ضعیف، متوسط و قوی بترتیب با اپسیلون کربن - اکسیژن ۰,۰۴۴۹، ۰,۰۷۴۹ و ۰,۱۳۴۸ کیلوکالری بر مول)

نتایج شبیه سازی‌ها نشان می‌دهد که با تغییر تدریجی قدرت برهم کنش بستر، زاویه تماس بستر بدون رولایه از ۱۵۸ درجه در حالت آبگریز به ۰ درجه در حالت ابرآبدوست می‌رسد. از طرفی، شبیه سازی‌های ما برای گرافین نشان می‌دهد زاویه تماس گرافین تنها، با قدرت برهم کنش کربن - اکسیژن ۰,۰۴۴۹، ۰,۰۷۴۹ و ۰,۱۳۴۸ کیلوکالری بر مول بترتیب برآیر با ۱۱۴ درجه، ۹۸ درجه و ۶۴ درجه می‌باشد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزوده شدن گرافین به عنوان رولایه به بستر مسی، روند تغییرات زاویه تماس بستر مسی پوشیده شده با گرافین نشان می‌دهد که مس بخوبی توانسته است تأثیر خود را بر زاویه تماس نهایی سیستم بگذارد. با تغییر قدرت برهم کنش بستر (مس)، زاویه تماس نیز مطابق انتظار تغییر می‌کند؛ بطوری که با افزایش قدرت برهم کنش، روند کاهش را برای زاویه تماس شاهد هستیم. از سوی دیگر، رولایه قوی تر نسبت به دو رولایه دیگر، زوایای تماس کوچکتری را ارائه می‌دهد که انتظار ما را برآورده می‌سازد. این درحالی است که افزودن رولایه (گرافین) با هر قدرت برهم کنشی از حالت‌های سه گانه مورد بررسی، روند کلی تغییرات زاویه تماس را تغییر نمی‌دهد؛ عبارت بهتر، افزودن رولایه گرافینی ابزاری سودمند برای کنترل زاویه تماس نهایی می‌باشد بدون آنکه تغییر قابل توجهی در واکنش سیستم به تغییرات قدرت برهم کنش بستر نشان دهد. بنابراین،

از سوی دیگر، نتایج شبیه‌سازی‌های ما برای سیستم با قدرت برهم کنشی مس - اکسیژن برابر ۰,۲۴ کیلوکالری بر مول و کربن - اکسیژن برابر ۰,۰۹۴۹۴ کیلوکالری بر مول و نانوقطره متشکل از ۴۰۰۰ مولکول آب، شفافیت ترشوندگی گرافین تک لایه با زاویه تماس ۸۴,۸ درجه را به همراه داشت. برای بررسی این موضوع که تغییر اندازه نانوقطره چه اثری بر شفافیت ترشوندگی گرافین دارد، شبیه سازی را برای نانوقطرات آب متشکل از ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۸۰۰۰ و ۱۶۰۰۰ مولکول تکرار کردیم. نتایج نشان می‌داد که با تقریب خوبی، زاویه تماس مس تنها با زاویه تماس مس پوشیده شده با گرافین در هر حالت برابر است. پس ما اینگونه نتیجه گرفتیم که رفتار گرافین به عنوان یک روکش، با تقریب خوبی مستقل از اندازه نانوقطره آب مستقر بر روی مجموعه بوده و وضعیت شفافیت ترشوندگی گرافین با تغییر اندازه نانوقطره تغییر نمی‌کند.

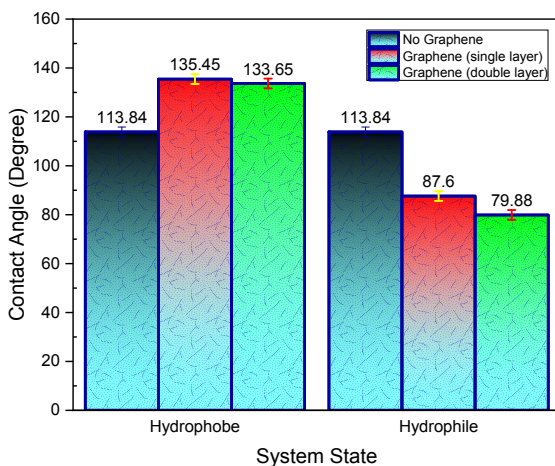
۲-۳- تأثیر ترشوندگی بستر:

در سیستم‌هایی مشابه آنچه در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است، نقش بستر در تعیین ترشوندگی نهایی سیستم نباید نادیده گرفته شود. بطور کلی زمانی که قدرت برهم کنش را با تغییر مقدار اپسیلون در پتانسیل لnard جونز افزایش یا کاهش می‌دهیم، انتظار تغییرات زاویه تماس را خواهیم داشت. موضوعی که در اینجا اهمیت پیدا می‌کند این است که تغییر قدرت برهم کنش بستر، تا چه حد می‌تواند آبدوستی یا آبگریزی سیستم را تغییر داده و بر زاویه تماس نهایی سیستم اثر بگذارد. بنابراین، در این قسمت از بررسی‌ها، تغییرات تدریجی قدرت برهم کنش بستر با نانوقطره را از ۰,۹۴۴ کیلوکالری بر مول یعنی بستر آبگریز تا ۹,۴۴ کیلوکالری بر مول یعنی بستر ابرآبدوست بررسی کردیم. رولایه نیز با سه قدرت برهم کنشی کربن - اکسیژن ۰,۰۴۴۹، ۰,۰۷۴۹ و ۰,۱۳۴۸ کیلوکالری بر مول، ۰,۰۷۴۹ کیلوکالری بر مول، ۰,۱۳۴۸ کیلوکالری بر مول مورد بررسی قرار گرفت تا روند تغییرات زاویه تماس با تغییر قدرت برهم کنشی مس - اکسیژن بهتر قابل تحلیل قرار گیرد.

بررسی رفتار نهایی مجموعه جدید می پردازیم. در هر حالت، درصد تغییر وضعیت به کمک فرمول زیر محاسبه شده است:

$$100 * \frac{\text{اختلاف زوایای تماس اولیه و نهایی}}{\text{زاویه تماس اولیه}} = \text{درصد تغییر وضعیت}$$

۳-۳-۱ رولایه های دوگانه با قدرت برهم کنش یکسان: در بسیاری از موارد، زمانی که از رولایه های دولایه استفاده می شود، قدرت برهم کنشی هردو رولایه مشابه است. در این حالت رولایه شماره ۲ نیز دقیقاً همان قدرت برهم کنش کربن - اکسیژن مربوط به رولایه شماره ۱ را دارد. بستر مسی، آگریز انتخاب می شود و رولایه گرافینی آبدوست و آگریز بصورت مجزا به سیستم افزوده می شوند. همانطور که در شکل ۴ نیز مشاهده می شود، زمانی که قدرت برهم کنشی رولایه های ۱ و ۲ (با مولکول های آب) یکسان هستند، اثر افزودن رولایه دوم خود را بصورت افزایش میل آبدوستی مجموعه ظاهر می سازد. در واقع در این حالت، رولایه دوم باعث می شود تا مجموعه نسبت به قبل آبدوست تر شود که این رویه هم برای حالتی که در ابتدا آبدوست بوده است و هم برای حالتی که در ابتدا آگریز بوده است مشاهده می شود. این روند برای سیستم اولیه آبدوست، ملموس تر است.



شکل ۴: کنترل آبدوستی سیستم با افزودن رولایه گرافینی تک لایه و دولایه

۳-۳-۲ افزودن رولایه آبدوست به سیستم آگریز / آبدوست:

حالت دیگری که می تواند اتفاق بیافتد این است که به سیستم آگریز یا آبدوست، رولایه گرافینی دوم را که آبدوست است اضافه

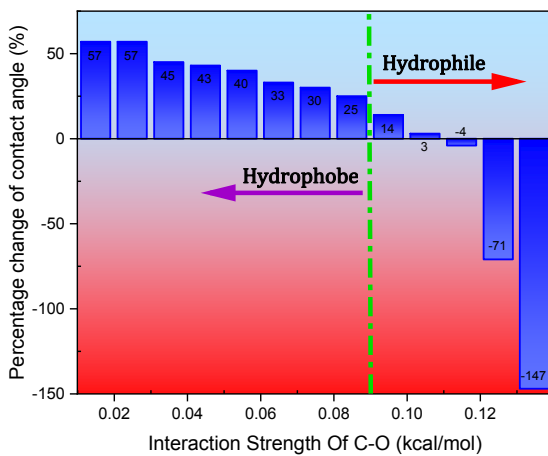
می توان گفت اگرچه با تغییر قدرت برهم کنش بستر، محدوده وقوع شفافیت برای گرافین تغییر می کند اما گرافین برای بسترهای با قدرت برهم کنش متفاوت می تواند رفتار شفافیت ترشوندگی خود را حفظ کند.

ما سه رولایه را بر اساس قدرت برهم کنش آن ها به عنوان رولایه ضعیف (رولایه با قدرت برهم کنشی کربن - اکسیژن ۰,۰۴۴۹ کیلوکالری بر مول و زاویه تماس ۱۱۴ درجه)، متوسط (رولایه با قدرت برهم کنشی کربن - اکسیژن ۰,۰۷۴۹ کیلوکالری بر مول و زاویه تماس ۹۸ درجه) و قوی (رولایه با قدرت برهم کنشی کربن - اکسیژن ۰,۱۳۴۸ کیلوکالری بر مول و زاویه تماس ۶۴ درجه) در نظر می گیریم. نکته مهم تری که از شکل بالا قابل استنتاج می باشد این است که هرکدام از منحنی های مربوط به هریک از سه رولایه، منحنی تغییرات زاویه تماس مربوط به بستر (مس) را در یک حالت برهم کنشی معین قطع می کنند. محل تقاطع برای رولایه ضعیف، $1.5 \frac{kcal}{mol}$ ، برای رولایه با قدرت متوسط، $3.4 \frac{kcal}{mol}$ و برای رولایه قوی، $6.8 \frac{kcal}{mol}$ می باشد. در این نقاط تقاطع، زاویه تماس بستر (بدون روکش) با زاویه تماس بستر محافظت شده با گرافین برابر بوده و پدیده شفافیت ترشوندگی را شاهد هستیم. نتیجه ای که با توجه به شکل ۳ در هر سه رژیم آبدوست، آگریز و ابر آگریز می تواند برقرار باشد البته به شرط آنکه رولایه دارای پارامترهای مناسب باشد.

۳-۳-۳ تأثیر رولایه دوم در مقایسه با رولایه اول:

در این بخش به بررسی این موضوع پرداختیم که در سیستم هایی که از گرافین دولایه به عنوان رولایه استفاده می شود، وضعیت آبدوستی یا آگریزی مجموعه تا چه حد تحت تأثیر هرکدام از رولایه های بالایی (رولایه ۲) و پایینی (رولایه ۱) می باشد؟؟ سیستم اولیه در این بخش، بستر پوشیده شده با تک لایه گرافین است. بدین منظور، ما در ابتدا سیستمی متشکل از بستر (مس) و رولایه شماره ۱ داریم که وضعیت آبدوستی یا آگریزی آن کامل مشخص است. حال با افزودن رولایه شماره ۲ در دو وضعیت، که در یکی رولایه شماره ۲ آبدوست و در دیگری آگریز است، به

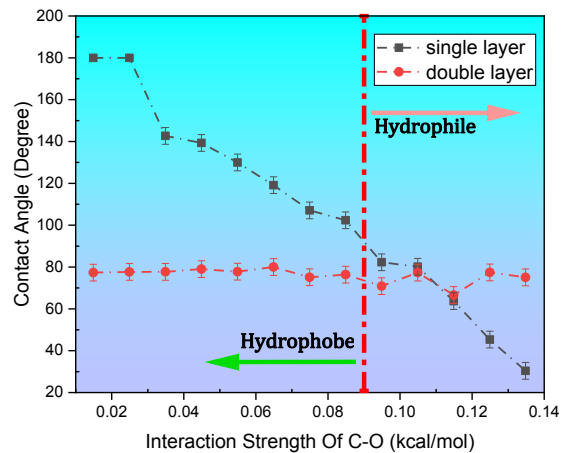
ها، روند کاهشی و پس از آن روند افزایشی را در جهت منفی نشان می دهد. این بدان معناست که افزودن رولایه دوم به سیستم پایه، تا زمانی که قدرت رولایه اول کمتر از رولایه دوم است، کاهش زاویه تماس و برای زمانی که قدرت رولایه اول بیشتر از رولایه دوم یعنی $0,1049$ کیلوکالری بر مول می شود، افزایش زاویه تماس را بدنبال خواهد داشت. در مجموع اینگونه می توان نتیجه گرفت که فارغ از آبگریز یا آبدوست بودن سیستم پایه، اثر رولایه شماره ۲ بر رولایه شماره ۱ غالب است.



شکل ۶: درصد تغییرات زاویه تماس سیستم با افزودن رولایه ۲ آبدوست با قدرت برهم کنش $0,1049$ کیلوکالری برمول به تفکیک سیستم اولیه آبدوست و آبگریز

۳-۳-۳ افزودن رولایه آبگریز به سیستم آبگریز/ آبدوست: در اینجا برای بررسی تأثیر رولایه دوم آبگریز بر زاویه تماس سیستم، به تفکیک، یک سیستم پایه آبگریز و آبدوست را در نظر گرفته ایم. قدرت برهم کنشی رولایه شماره ۱ متغیر می باشد و در همه حالات از رولایه شماره ۲ آبگریز با قدرت برهم کنشی کربن - اکسیژن برابر با $0,0449$ کیلوکالری بر مول استفاده کردیم. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، برای حالتی که سیستم پایه آبگریز است، با افزودن رولایه ۲، زاویه تماس سیستم نهایی علی رغم افت قدرت برهم کنش رولایه شماره ۱، در محدوده 130 تا 140 درجه پایدار شده و سیستم حالت آبگریزی خود را حفظ می کند. این موضوع برای حالتی که سیستم پایه آبدوست می باشد نیز برقرار است؛ البته با افت و خیز بیشتر زاویه تماس نهایی!

کنیم. برای بررسی این حالت، قدرت برهم کنشی رولایه شماره ۱ را تغییر دادیم و در همه حالات از رولایه شماره ۲ آبدوست با قدرت برهم کنشی کربن - اکسیژن برابر با $0,1049$ کیلوکالری بر مول استفاده کردیم. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، برای حالتی که سیستم پایه آبگریز است، با افزودن رولایه ۲، سیستم به حالت آبدوست تغییر وضعیت داده و زاویه تماس سیستم نهایی علی رغم افت قدرت برهم کنش رولایه شماره ۱، در گستره 77 تا 80 درجه پایدار می شود. این موضوع برای حالتی که سیستم پایه آبدوست است نیز برقرار است؛ البته با افت و خیز بیشتر زاویه تماس نهایی!



شکل ۵: بررسی اثر افزودن رولایه دوم آبدوست به سیستم متشکل از بستر پوشیده شده با گرافین تک لایه در دو وضعیت آبدوست و آبگریز (تغییرات زاویه تماس برحسب قدرت برهم کنش رولایه ۱ بررسی شده و در تمامی حالات قدرت برهم کنش رولایه ۲ ثابت و برابر $0,1049$ کیلوکالری بر مول می باشد).

از طرف دیگر، بررسی درصد تغییرات زاویه تماس سیستم در اثر افزودن رولایه آبدوست ۲ همانگونه که در شکل ۶ نمایش داده شده است، نشان می دهد که برای سیستم پایه آبگریز، با کاهش آبگریزی سیستم اولیه، درصد تغییر زاویه تماس نسبت به حالت اولیه کاهش خواهد یافت. همین روند برای سیستم پایه آبدوست نیز برقرار است با این تفاوت که در محدوده ای که قدرت برهم کنش رولایه ۱ از ۲ بیشتر است، افزایش زاویه تماس را شاهدیم. ضمناً مطابق شکل ۶، کمترین درصد تغییرات زاویه تماس را زمانی شاهد هستیم که قدرت برهم کنش رولایه ۱ دقیقاً هم اندازه قدرت برهم کنش رولایه ۲ باشد؛ در این حالت درصد تغییرات زاویه تماس، فقط ۳ درصد است! نکته جالب اینجاست که درصد تغییرات زاویه تماس تا قبل از وضعیت همسانی رولایه

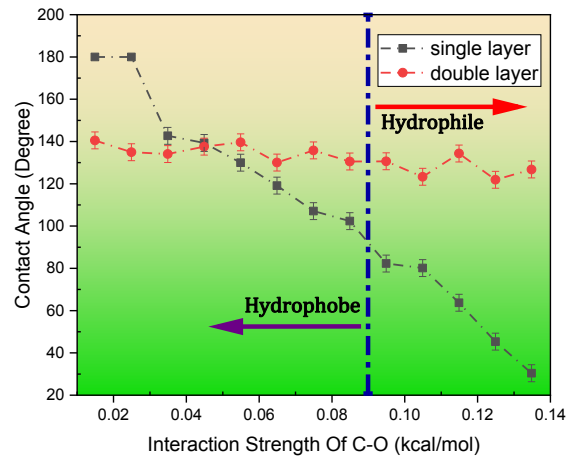
همانند حالت دوم، در اینجا نیز افزودن رولایه دوم به سیستم پایه، تا زمانی که قدرت رولایه اول کمتر از رولایه دوم یعنی 0.0449 کیلوکالری بر مول است، کاهش زاویه تماس و برای زمانی که قدرت رولایه اول بیشتر از رولایه دوم می شود، افزایش زاویه تماس را بدنبال خواهد داشت و می توان نتیجه گرفت که فارغ از آبگریز یا آبدوست بودن سیستم پایه، اثر رولایه شماره ۲ بر رولایه شماره ۱ غالب بوده و در تعیین رویکرد نهایی مجموعه از لحاظ آبدوستی یا آبگریزی اهمیت بالاتری خواهد داشت.

۴- نتیجه گیری

بدون شک نقش رولایه ها در زندگی کنونی ما یک نقش غیرقابل انکار می باشد؛ بخصوص زمانی که بدنبال حفاظت از بسترهای ارزشمند هستیم بدون آن که تمایل داشته باشیم ویژگی های بستر با افزودن رولایه به سیستم دستخوش تغییر می شود. یکی از روکش هایی که بعلت ساختار و ویژگی های منحصر بفرد دوبعدی خود می تواند بیش از پیش مورد توجه قرار گیرد گرافین است. گرافین یک ساختار دوبعدی با ویژگی های بسیار جالب دارد که شفافیت ترشوندگی یک از این ویژگی هاست. بررسی های ما در این کار پژوهشی گوشه ای از رفتارهای بسیار جالب این روکش قابل اعتماد را نشان می دهد. نتایج بررسی های فوق را که حاصل انجام شبیه سازی های متعدد در شرایط متفاوت می باشد می توان بدینصورت جمع بندی کرد:

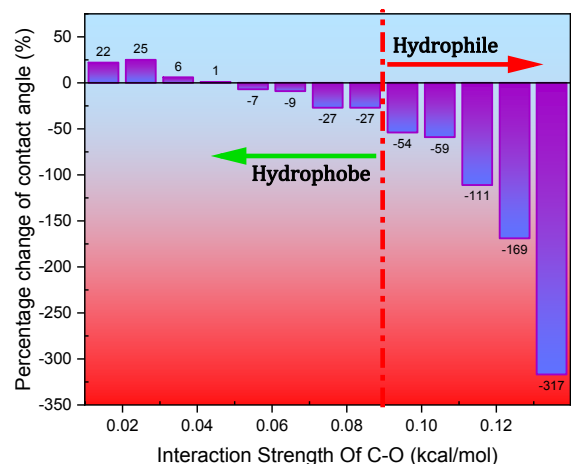
۱. گرافین با تقریب خوبی، رویکرد خود را مستقل از اندازه قطرات آب مورد استفاده در سیستم ارائه می دهد و این موضوع به ما کمک خواهد کرد تا دغدغه تغییر رویه این روکش برای نانوقطرات بزرگتر آب را نداشته باشیم. این موضوع برای انجام شبیه سازی های متفاوت با توجه به اهمیت زمان می تواند بسیار مهم باشد.

۲. گرافین در ارائه نقش پوششی برای بستر (که در این بررسی ها مس در نظر گرفته شد) با تقریب بسیار خوبی مستقل از قدرت برهم کنش بستر با آب عمل می کند. اهمیت بیشتر این موضوع آنجاست که وجود آب در سیستم درغیاب روکش قابل اعتمادی مانند گرافین، بعلت برهم کنش نسبت قوی بین آب و بستر، آثار مخرب زیادی را به همراه خواهد داشت اما حضور گرافین می تواند بدون ایجاد مزاحمت برای ظهور و بروز ویژگی های اصلی بستر،



شکل ۷: بررسی اثر افزودن رولایه دوم آبگریز به سیستم متشکل از بستر پوشیده شده با گرافین تک لایه در دو وضعیت آبدوست و آبگریز (تغییرات زاویه تماس برحسب قدرت برهم کنش رولایه ۱ بررسی شده و در تمامی حالات قدرت برهم کنش رولایه ۲ ثابت و برابر 0.0449 کیلوکالری بر مول می باشد).

از طرف دیگر، بررسی درصد تغییرات زاویه تماس سیستم در اثر افزودن رولایه آبگریز ۲ همانگونه که در شکل ۸ نمایش داده شده است، نشان می دهد که برای سیستم پایه آبگریز، با کاهش آبگریزی سیستم اولیه، درصد تغییر زاویه تماس نسبت به حالت اولیه روند کاهشی و سپس افزایشی خواهد داشت. این روند برای سیستم پایه آبدوست بصورت افزایشی است. همچنین، مطابق شکل ۷، کمترین درصد تغییرات زاویه تماس را زمانی شاهد هستیم که قدرت برهم کنش رولایه ۱ دقیقاً هم اندازه قدرت برهم کنش رولایه ۲ باشد؛ در این حالت درصد تغییرات زاویه تماس، فقط ۱ درصد است!



شکل ۸: درصد تغییرات زاویه تماس سیستم با افزودن رولایه ۲ آبگریز با قدرت برهم کنش 0.0449 کیلوکالری برمول به تفکیک سیستم اولیه آبدوست و آبگریز

نفرمودند و در تمامی مراحل انجام پروژه در کنارمان بودند، تشکر و قدردانی شود.

مراجع

- [1] B. F. Erlanger, B.-X. Chen, M. Zhu, and L. Brus, "Binding of an anti-fullerene IgG monoclonal antibody to single wall carbon nanotubes," *Nano Lett.* 1 (9), 465-467, 2001.
- [2] A. Reisch, J.-C. Voegel, E. Gonthier, G. Decher, B. Senger, P. Schaaf, and P. J. Mésini, "Polyelectrolyte multilayers capped with polyelectrolytes bearing phosphorylcholine and triethylene glycol groups: parameters influencing antifouling properties," *Lang.* 25 (6), 3610-3617, 2009.
- [3] J. C. Rasaiah, S. Garde, and G. Hummer, "Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond," *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59, 713-740, 2008.
- [4] E. Sackmann and R. F. Bruinsma, "Cell adhesion as wetting transition?," *ChemPhysChem* 3 (3), 262-269, 2002.
- [5] M. Sahimi, and F. Ebrahimi, "Efficient transport between disjoint nanochannels by a water bridge," *Physical review letters* 122(21), 214506, 2019.
- [6] M. Segarra, L. Miralles, J. Diaz, H. Xuriguera, J.M. Chimenos, F. Espiell, et al. "Copper and CuNi Alloys Substrates for HTS Coated Conductor Applications Protected from Oxidation," *Mater Sci Forum*, 426, 3511-3516, 2003.
- [7] V. K. Mittal, S. Bera, T. Saravanan, S. Sumathi, R. Krishnan, S. Rangarajan, et al. "Formation and Characterization of Bilayer Oxide Coating on CarbonSteel for Improving Corrosion Resistance," *Thin Solid Films*, 517, 1672-1676, 2009.
- [8] M.I. Redondo, C.B. Breslin. "Polypyrrole Electrodeposited on Copper from an Aqueous Phosphate Solution: Corrosion Protection Properties," *Corros Sci*, 49, 1765-1776, 2007.
- [9] دره زرشکی، بهنام. مختاری، حسین. استواری، فاطمه. "طراحی و ساخت حس گر رطوبت مبتنی بر فیبرنوری نازک شده و لایه‌نشانی شده با گرافن". *نانومقیاس*, 7, 4, 59-55, 1399.

از آن در مقابل آسیب‌های احتمالی محافظت کند. با توجه به کاربردهای متفاوت سیستم‌ها در محیط‌های آبی و لزوم تماس مستمر این گونه سیستم‌ها با آب، استفاده از روکش‌هایی همچون گرافین می‌تواند در محافظت و بهینه‌سازی سیستم مفید باشد.

۳. به کمک رسم منحنی‌های تغییرات زاویه تماس برحسب تغییر قدرت برهم‌کنش بستر (مس) و همچنین رولایه (گرافین) می‌توان محدوده وقوع پدیده شفافیت ترشوندگی را تعیین کرد که تعیین این موقعیت برهم‌کنشی در طراحی و ساخت رولایه‌های بی‌اثر بر ویژگی فیزیکی سطح بسیار مؤثر است. از آن جایی که یکی از اهداف انجام شبیه‌سازی‌ها، دستیابی به شرایط بهینه قبل از ساخت سیستم می‌باشد، تعیین محدوده وقوع شفافیت ترشوندگی بسیار مفید خواهد بود.

۴. استفاده از روکش‌های دو یا چندلایه گرافینی با قدرت برهم‌کنشی متفاوت می‌تواند ابزار خوبی برای کنترل ویژگی‌های سطحی مجموعه در اختیار ما قرار دهد. عبارت بهتر، رولایه فوقانی نقش اساسی را در تعیین رویکرد نهایی مجموعه در ارائه ویژگی سطحی ایفا خواهد کرد. بنابراین، با تنظیم قدرت برهم‌کنشی این رولایه می‌توان به این مهم دست یافت که علی‌رغم استفاده از بسترهای ارزان قیمت و فراوان، سیستم طوری رفتار کند که ویژگی‌های یک بستر گران قیمت و یا کمیاب را از خود نشان دهد. این کاربرد اگرچه تا حدودی در نگاه اول با هدف ما از استفاده از یک روکش بمنظور محافظت از سطح اصلی متناقض بنظر می‌رسد اما شبیه‌سازی فلزات و مواد گرانبها با استفاده از مواد ارزان قیمت و با فراوانی بسیار بالاتر در طبیعت نیز موضوعی است که مطمئناً از درجه اهمیت بالایی برخوردار است.

۵. افزودن رولایه دوم به سیستم پایه، تا زمانی که قدرت رولایه اول کمتر از رولایه دوم است، کاهش زاویه تماس و برای زمانی که قدرت رولایه اول بیشتر از رولایه دوم می‌شود، افزایش زاویه تماس را بدنبال خواهد داشت. این نکته نیز در طراحی و ساخت سیستم‌های متفاوت می‌تواند کمک‌کننده باشد.

تشکر و قدردانی:

در اینجا شایسته است صمیمانه از زحمات بی‌شائبه جناب آقای دکتر غلامرضا مکتب‌داران که در زمینه راه‌اندازی و پشتیبانی خوشه محاسباتی سفران دانشگاه بیرجند از هیچ زحمتی دریغ

Si/SiO₂ substrates." ACS Nano 9 (3), 3023-31, 2015.

[21] Y. Zhou, E. J. Reed, " Microscopic origins of the variability of water contact angle with adsorbed contaminants on layered materials." J. Phys. Chem. C, 122 (32), 18520-18527, 2018.

[22] A. Kozbial, X. Gong, H. Liu, L. Li, " Understanding the intrinsic water wettability of molybdenum disulfide (MoS₂). " Langmuir, 31 (30), 8429-35, 2015.

[23] F. Ebrahimi, A. Pischevar, "Dependence of the dynamics of spontaneous imbibition into carbon nanotubes on the strength of molecular interactions," The Journal of Physical Chemistry C 119(51): 28389-28395, 2015.

[24] F. Ramazani, F. Ebrahimi, "Uncertainties in the capillary filling of heterogeneous water nanochannels," The Journal of Physical Chemistry C 120(23): 12871-12878, 2016.

[25] F. Ebrahimi, et al. "Nanojunction Effects on Water Flow in Carbon Nanotubes," Scientific reports 8(1): 1-10, 2018.

[26] H. Abtahinia, F. Ebrahimi, "Monte Carlo study of structural ordering of Lennard-Jones fluids confined in nanochannels," The Journal of Chemical Physics 133(6): 064502, 2010.

[27] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," J. Comput. Phys. 117 (1), 1-19, 1995.

[28] H. Berendsen, J. Grigera, T. Straatsma, "The missing term in effective pair potentials," Journal of Physical Chemistry 91 (24), 6269-6271, 1987.

[29] R.D. Groot, P.B. Warren, "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation," Journal of Chemical Physics 107, 4423, 1997.

[30] L. Joly, "Capillary filling with giant liquid/solid slip: dynamics of water uptake by carbon nanotubes," The Journal of chemical physics 135, 214705, 2011.

[31] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H.J. Berendsen, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes, Journal of Computational Physics 23 (1977) 327-341.

[32] T. Darden, D. York, L. Pedersen, Particle mesh Ewald: An N · log (N) method for Ewald

[۱۰] انصاری، نرگس. فاضله. امینی، زهرا. محمدنژاد، معصومه. "بررسی فرایند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی با نانو چندسازه گرافن مغناطیسی". نانومقیاس، ۷، ۲، ۴۲-۳۶، ۱۳۹۹.

[۱۱] رحمانی، صادق. محمدی منش، ابراهیم. "شبیه سازی نانوحسگر گرافن- اکسید روی برای شناسایی و جداسازی متان و دی اکسیدکربن در دمای اتاق". نانومقیاس، ۶، ۲، ۷۰-۶۰، ۱۳۹۸.

[۱۲] پسرکلو، حسن. شکرچی، مریم. رضایت، سید مهدی. "سنتر نانو صفحه های مغناطیسی اکسید گرافن جهت حذف داروی کتوکونازول از آب". نانومقیاس، ۳، ۱، -، ۱۳۹۵.

[13] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A. V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, N. A. Koratkar, "Wetting transparency of graphene," Nature materials, 11(3), 217-222, 2012.

[14] G. T. Kim, S. J. Gim, S. M. Cho, N. Koratkar, I. K. Oh, "Wetting-Transparent Graphene Films

for Hydrophobic Water-Harvesting Surfaces," Advanced Materials, 26(30), 5166-5172, 2014.

[15] C. Y. Lai, T. C. Tang, C. A. Amadei, A. J. Marsden, A. Verdaguer, N. Wilson, M. Chiesa, "A nanoscopic approach to studying evolution in graphene wettability," Carbon, 80, 784-792, 2014.

[16] T. Darmanin, F. Guittard, "Molecular design of conductive polymers to modulate superoleophobic properties," Journal of the American Chemical Society, 131(22), 7928-7933, 2009.

[17] J. Driskill, D. Vanzo, , D. Bratko, A. Luzar, "Wetting transparency of graphene in water," The Journal of Chemical Physics, 141(18), 18C517, 2014.

[18] F. Baharvand, F. Ebrahimi, S.E. Nedaee Oskoe, H. Maleki, M. Sahimi, "Wetting and Drying Transitions of Water Nanodroplets on Suspended Graphene Bilayers," The Journal of Physical Chemistry C, 124(51), 28152-28158, 2020.

[19] Chen, Xuan, et al. " How universal is the wetting aging in 2D materials," Nano Letters 20.8, 5670-5677, 2020.

[20] P. K. Chow , E. Singh, B. C. Viana, J. Gao, J. Luo, J. Li, Z. Lin, A. L. Elias, Y. Shi, Z. Wang, M. Terrones, N. Koratkar, " Wetting of mono and few-layered WS₂ and MoS₂ films supported on

simulations of graphite and carbon nanotubes," The Journal of Physical Chemistry B, 107.6, 1345-1352, 2003.

sums in large systems, The Journal of chemical physics 98 (1993) 10089-10092.

[33] Q. Lu, R. Luo, A Poisson-Boltzmann dynamics method with nonperiodic boundary condition, The Journal of chemical physics 119 (2003) 11035-11047.

[۳۴] ابراهیمی، فاطمه. آشنایی با روش های شبیه سازی ملکولی، شماره ها، مواد دانه ای و سیستم های نانومتری، چا، ا.ا.، ص. ۱۳۷ و ۱۳۸، ۱۳۹۵. گستر، صص ۱۳۷ و ۱۳۸، ۱۳۹۵. APA

[35] Heier, Michaela, et al. "Molecular Dynamics Study of Wetting and Adsorption of Binary Mixtures of the Lennard-Jones Truncated and Shifted Fluid on a Planar Wall." Langmuir, 2021.

[36] M. J. De Ruijter, T. Blake, J. De Coninck, "Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading, " Lang. 15 (22), 7836-7847, 1999.

[37] S. Becker, R. Merz, H. Hasse, M. Kopnarski, " Solvent cleaning and wettability of technical steel and titanium surfaces, " Adsorpt. Sci. Technol, 34, 261-274, 2016.

[38] M. Heier, R. Merz, S. Becker, K. Langenbach, M. Kopnarski, H. Hasse, " Experimental Study of the Influence of the Adsorbate Layer Composition on the Wetting of Different Substrates with Water, " Adsorpt. Sci. Technol, 6663989, 2021.

[39] I. Langmuir, " The Mechanism of the Surface Phenomena of Flotation, " Trans. Faraday Soc., 15, 62-74, 1920.

[40] D. H. Bangham, R. I. Razouk, " Adsorption and the wettability of solid surfaces, " Trans. Faraday Soc., 33, 1459, 1937.

[41] C. W. Extrand, " Continuity of very thin polymer films, " Langmuir, 9, 475-480, 1993.

[42] J. De Coninck, T. D. Blake, " Wetting and molecular dynamics simulations of simple liquids, " Annu. Rev. Mater. Res. 38, 1-22, 2008.

[43] J. Wang, S. Betelu, B. Law, "Line tension approaching a first-order wetting transition: Experimental results from contact angle measurements, " Physical Review E 63 (3), 031601, 2001.

[44] 40. Q. C. Hsu, C. D. Wu, T. H. Fang, " Studies on nanoimprint process parameters of copper by molecular dynamics analysis." Computational materials science, 34.4: 314-322, 2005.

[45] T. Werder, et al. "On the water- carbon interaction for use in molecular dynamics



Conditions of occurrence of wetting transparency of graphene nano-coatings in Cu-Graphene system

F.Ebrahimi*, A.Pishevar

Faculty of Science, Department of Physics, Birjand University, Birjand, Iran

Abstract: In this research, two-dimensional graphene nanostructure as a coating and copper with 111 crystal orientation as a substrate were simulated. All simulations were performed by molecular dynamics using LAMMPS software. Simulation results on systems with different number of molecules Water droplets show that for nanoparticles consisting of 4000 molecules and above, the contact angle is independent of the nanoparticle size. Therefore, nanoparticles consisting of 4000 molecules were used. In order to investigate the role of the substrate on the occurrence and persistence of graphene wetting transparency, we changed the interaction power of copper atoms with water molecules and investigated the state of graphene wettability transparency in each case. The results showed the occurrence of graphene wetting transparency in all cases. In the final part, simulations were performed for graphene pair nanorods. The interaction strength of each of layers 1 and 2 with water molecules in different states was investigated in three states of equal interaction, strong on weak and weak on strong. . The sum of the results showed that the interaction strength of the upper coating has a more prominent role on the wettability of the system compared to the lower coating.

Keywords: wetting and contact angle, wetting transparency, molecular dynamics, nano-coating, graphene, hydrophilicity and hydrophobicity