

The study of melting and desorption process of single-sided and both-sided fluorinated graphene using molecular dynamics

Yalda Pedram, Farah Marsusi*, Sarina Yousefbei

Department of Physics, Energy Engineering and Physics, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: 10.03.2020 Final revised: 23.07.2021 Accepted: 03.08.2021

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.17015](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17015)

Abstract

Fluorine adsorption on graphene adjusts its band gaps, therefore fluorinated graphene is one of the functional compounds in the electronics industry. In this paper, we investigate the process of melting, fluorine desorption and structural changes due to increasing temperature in single-sided and both-sided fluorinated graphene within molecular dynamics theory and compare the results with the same configuration of hydrogenated graphene structures. Our results reveal that the transition phase from solid-state to the molten state in both-sided fluorinated graphene is accompanied by the formation of polymer chains of carbon and fluorine atoms if the concentration of fluorine atoms extend beyond 50%. In contrast, the results show that in single-sided fluorinated graphene the fluorine atoms are desorbed from the graphene surface, before the beginning of the transition phase. Our calculations also indicate that, unlike two-sided fluorinated graphene structures, the structural changes caused by the increase in temperature in single-sided and both-sided hydrogenated graphene are similar to that of single-sided fluorinated graphene, but at a lower temperature.

Keywords: Molecular dynamics, single-sided fluorinated graphene, both-sided fluorinated graphene, Melting point, Desorption

* Corresponding Author: marsusi@aut.ac.ir

بررسی ذوب و واجذبی فلئوروگرافن یک سویه و دو سویه به روش دینامیک مولکولی

یلدا پدرام، فرح مرصوصی*، سارینا یوسف‌بیگی

گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: 1398/12/20 ویرایش نهائی: 1400/05/01 پذیرش: 1400/05/12

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.17015](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17015)

چکیده

جذب فلئور بر گرافن سبب تنظیم گاف انرژی آن و در نتیجه گرافن آلانیده به فلئور یکی از ترکیبات کاربردی در صنایع الکترونیک است. ما در این مقاله با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، فرآیند ذوب و واجذبی اتم‌های فلئور و تغییرات ساختاری در اثر افزایش دما در گرافن که از یک (فلوروگرافن یک سویه) یا از هر دوسوی صفحه آن (فلوروگرافن دوسویه) به فلئور آلانیده شده‌است را بررسی و سپس نتایج به دست آمده را با ساختارهای گرافن آلانیده به هیدروژن در چینش‌های مشابه مقایسه کردیم. نتایج ما نشان می‌دهد که گذار از فاز جامد به مایع در فلوروگرافن دوسویه هنگامی که غلظت آلانیدگی به بیش از 50٪ می‌رسد همراه با تشکیل رشته‌های پلیمری از فلئورهای متصل به کربن است. در مقابل نتایج نشان می‌دهند که در فلئوروگرافن یک سویه قبل از فرآیند گذار از فاز جامد به مایع، اتم‌های فلئور از سطح گرافن جدا شده و سپس گرافن ذوب می‌شود. همچنین محاسبات ما نشان می‌دهد که بر خلاف ساختارهای فلئوروگرافن دو سویه، تغییرات ساختاری ناشی از افزایش دما در ساختارهای هیدروگرافن یک سویه و دو سویه مشابه با فلوروگرافن یک سویه است با این تفاوت که واجذبی در دمای پایین‌تری رخ می‌دهد.

کلیدواژگان: دینامیک مولکولی، فلئوروگرافن یک سویه، فلئوروگرافن دو سویه، نقطه ذوب، واجذبی

مقدمه

کوالانسی تشکیل دهند. در این صورت هیبریداسیون آن اتم کربن به sp^3 نزدیک می‌شود که ممکن است با باز شدن گاف الکترونی همراه باشد [4-8]. طبق مقیاس پائولینگ¹، فلئور بیشترین میزان الکترونگاتیوی را داراست، بنابراین پیوند کوالانسی بین کربن و فلئور تا حدی خصلت یونی می‌گیرد و پیش‌بینی می‌شود این ساختار پایداری زیادی داشته باشد [9-10]. از سوی دیگر، گاز فلئور (F_2) به دلیل واکنش‌پذیری زیادی که دارد، به عنوان عامل قدرتمندی برای فلئوریداسیون²

به دلیل ویژگی‌های فیزیکی منحصر به فرد گرافن، این ساختار توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است. اما گاف الکترونی صفر مانع کاربرد مستقیم گرافن در الکترونیک است [1 و 2]. اتم‌های کربن در گرافن به صورت هیبرید sp^2 هستند و هر کربن دارای یک اوربیتال p_z در جهت عمود بر صفحه آن است [3]. اتم‌های کربن در سطح گرافن می‌توانند با یک اتم خارجی مانند هیدروژن، اکسیژن، کلر و فلئور پیوند

* نویسنده مسئول: marsusi@aut.ac.ir

¹ Pauling scale

² Fluorination



هستند، در حالی که نقطه ذوب آنها از گرافن کمتر است [17-19]. در این پژوهش، ما ابتدا به بررسی فرآیند ذوب و تبخیر ساختارهای دو سوپه با غلظت‌های متفاوت از اتم‌های آلاییده به منظور یافتن پایدارترین ساختار آلاییده از نظر دمایی می‌پردازیم. نتایج ما نشان می‌دهد که ساختار فلئوروگرافن دو سوپه با آلایش کامل رفتار غیرمعمولی را در دماهای بالا نشان می‌دهد، به طوری که در دمای 2800 K در حین نزدیک شدن به گذار ذوب زنجیره‌های پلیمری شکل از فلئور و کربن مشاهده می‌شود. این موضوع در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش شده است [17].

سپس ما به دنبال پاسخ به این پرسش هستیم که دینامیک واجذبی و فرآیند ذوب در فلئوروگرافن‌های یک سوپه چیست؟ تاکنون گزارشی در مورد چگونگی واجذبی و فرآیند ذوب و پایداری دمایی فلئوروگرافن یک سوپه منتشر نشده است، در حالی که در عمل، گرافن را معمولاً بر روی زیر لایه‌ای از SiO_2 قرار می‌دهند و گرافن فقط از یک سمت در معرض گاز اتمی فلئور قرار می‌گیرد [11]. به این منظور ما به بررسی پایدارترین ساختار فلئوروگرافن یک سوپه (C_4F)، که بزرگ‌ترین گاف الکترونی را در بین فلئوروگرافن‌های یک سوپه دارد $(2/93\text{ eV})$ [20] می‌پردازیم تا ببینیم این ساختار تا چه دمایی پایدار است. اتم‌های فلئور در این ساختار مطابق شکل 1(a,b) بر روی دو راس مقابل هگزاگونال قرار دارند.

محاسبات ما نشان می‌دهد که گذار فاز جامد به مایع از میان تشکیل زنجیره‌های پلیمری در این ساختار عبور نمی‌کند، بلکه بر خلاف فلئوروگرافن دو سوپه با آلایش کامل، قبل از این گذار واجذبی اتم‌های فلئور از روی سطح گرافن صورت می‌گیرد. نتایج ما نشان می‌دهد که با افزایش دما و در حین واجذبی اتم‌های

گرافن در فشارها و دماهای مختلف مورد توجه قرار می‌گیرد [11-12]. همچنین مطالعات قبلی نشان می‌دهد که گرافن آلاییده به فلئور، عایق فوق‌العاده‌ای است که ویژگی‌های الکتریکی آن نسبت به دیگر ساختارهایی همچون اکسید گرافن و گرافن آلاییده به هیدروژن به دلیل گسترده‌تر بودن گاف انرژی متفاوت و مطلوب‌تر است [8 و 13]. گاف الکترونی تحت تأثیر دو عامل تعداد و چینش آلاییدگی در ساختار قرار می‌گیرد [14]. در نتیجه ممکن است گرافن به فلز یا نیم‌رسانایی با خاصیت مغناطیسی تبدیل شود [15-16]. اینک این سوال مطرح می‌شود که با وجود مزایایی که آلاییدگی می‌تواند بروز دهد، ساختار آلاییده تا چه حد در مقابل افزایش دما پایدار است. واجذبی اتم‌های فلئور و پایداری دمایی ساختار فلئوروگرافن مکانیزم مهمی است که ما آن را در این مقاله بررسی می‌کنیم. نتایج تجربی طیف سنجی رامان¹ نشان می‌دهند که فلئوروگرافن دو سوپه با آلایش کامل تنها با در معرض قرار گرفتن اتم‌های فلئور در مدت زمان بیش از 30 ساعت تشکیل می‌شود و پس از این مدت ساختار پایدار است و هیچ‌گونه واجذبی فلئور از سطح گرافن و فرآیند بازگشت به گرافن خالص صورت نمی‌گیرد. در حالی که در فرآیند فلئوریداسیون با غلظت پایین‌تر از اتم‌های فلئور و یا مدت زمان کمتر از 20 ساعت، واجذبی فلئور و فرآیند برگشت‌پذیری رخ می‌دهد [8]. پژوهش‌های تئوری پیشین با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان داده‌اند که غلظت اتم‌های فلئور بر پایداری دمایی فلئوروگرافن دو سوپه تأثیرگذار است. همچنین قبلاً نشان داده شده است که آشفستگی در ساختارهای هیدروگرافن و فلئوروگرافن دو سوپه با آلایش کامل در دماهای پایین‌تر از 1000 K کم است و این دو ساختار از نظر ترمومکانیکی پایدارتر از گرافن

¹ Raman spectra

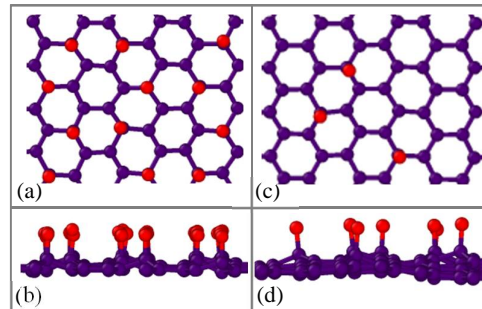
طول پیوند تعادلی C-F و انرژی آن را پیش‌بینی می‌کند که بسیار نزدیک به نتایج گرفته شده از محاسبات DFT است. در این پتانسیل، انرژی کل سیستم از مجموع انرژی‌های زیر به دست می‌آید [22 و 25]:

1

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{over}} + E_{\text{ip}} + E_{\text{under}} + E_{\text{pen}}$$

که در آن E_{bond} انرژی پیوند C-F، E_{val} انرژی زاویه‌های پیوندی، E_{tors} زاویه دووجهی، E_{conj} انرژی پایداری مربوط به مزدوج شدن، E_{vdW} انرژی برهم‌کنش واندروالس بین دوقطبی‌های موجود در ساختار، E_{Coulomb} انرژی کولنی بین اتم‌های باردار، E_{over} انرژی کئوردیناسیون اضافی¹ و E_{under} کاهش کئوردیناسیون² را نشان می‌دهند. یک جمله اضافی E_{pen} نیز به سیستم اضافه می‌شود تا پایداری سیستم‌ها را مدل‌سازی کنند. در بررسی فلئوروگرافن‌های دو سویه ساخته مربعی شکل از گرافن شامل 200 اتم کربن و اتم‌های فلئور بر روی آن به صورت پاره‌ای (PFG)³ تا کامل (FFG)⁴ و از دو سمت صفحه آن با نسبت‌های 100%، 90%، 50%، 20% $\eta = N_F/N_C$ و N_C نشان دهنده تعداد اتم‌های فلئور و کربن است) در نظر گرفته شد. شکل 2 فلئوروگرافن‌های دو سویه با غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. در مطالعات پیشین نشان داده شده است که پایدارترین موقعیت برای جذب اتم فلئور بر روی سطح گرافن در بالای اتم‌های کربن است [26]. بنابراین ما نیز در ابتدا دقیقاً اتم‌های فلئور را روی اتم‌های کربن و در فاصله ابتدایی 1.37\AA قرار دادیم و سپس اجازه دادیم تا ساختار به کمترین مقدار انرژی آن ریلکس شده و موقعیت اتم‌های فلئور به تعادل رسد. در این حالت میانگین طول پیوند بین C-F به 1.38\AA رسید و اتم فلئور موقعیت خود را

فلئور، حفره‌هایی در ساختار گرافن پدید می‌آید و در نهایت گرافن خالص در دمای 4200 K از فاز جامد به



فاز مایع تبدیل می‌شود.

شکل 1. قسمتی از ساختارهای فلئوروگرافن یک سویه بعد از کمینه‌سازی انرژی را نشان می‌دهند. (a) و (c) نمای بالای ساختارهای C_4F و $C_{20}F$ را به ترتیب نشان می‌دهند. (b)، (d) نماهای دیگری از ساختارهای نشان داده شده در قسمت بالایی شکل هستند که به دلیل اضافه شدن اتم‌های فلئور، اتم‌های کربن در امتداد عمود جابه‌جا می‌شوند. اتم‌های قرمز رنگ نمایانگر فلئور و اتم‌های بنفش نشان‌دهنده کربن هستند.

روش شبیه‌سازی

فرآیندهای جذب و تحولات دمایی ساختارهای گرافن آلائیده شده به فلئور با شبیه‌سازی به روش دینامیک مولکولی (MD) به کمک نرم‌افزار LAMMPS [20] انجام شد. پتانسیل مورد استفاده، پتانسیل میدان نیروی واکنشی ReaxFF است [24-22]. در این پتانسیل، علاوه بر توابع پتانسیل عمومی در میدان نیروهای غیرواکنشی، تعدادی توابع پتانسیل خاص است که ساختارهای پیوندی و بار هرکدام از اتم‌ها در محیط و همسایگی‌های مختلف را توصیف می‌کند وجود دارد.

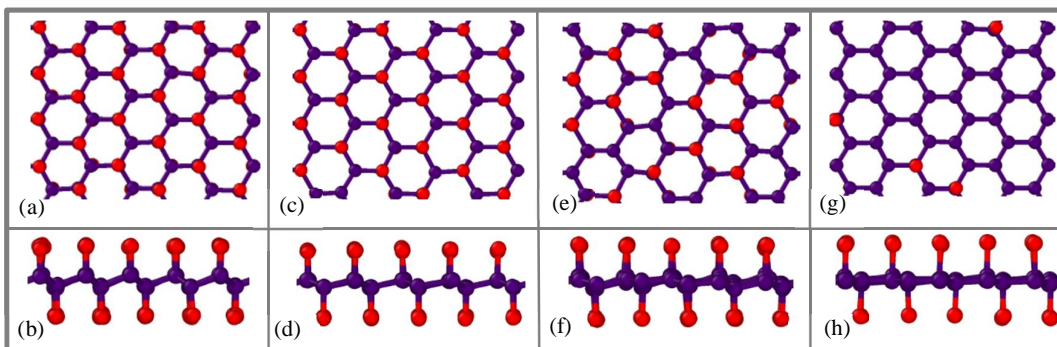
همچنین، این پتانسیل وابسته به مرتبه پیوند است که با استفاده از رابطه بین مرتبه پیوند و انرژی پیوند توصیف دقیقی از تشکیل و شکسته شدن پیوند طی واکنش شیمیایی را می‌دهد [25]. این پتانسیل به‌طور دقیقی

³ Fully Fluorinated Graphene

⁴ Partially Fluorinated Graphene

¹ Overcoordination

² Under-coordination



شکل 2. قسمتی از ساختارهای فلئوروگرافن دو سویه با غلظت‌های متفاوت بعد از کمینه‌سازی انرژی را نشان می‌دهند. (a)، (c)، (d) و (f) نمای بالای ساختارهای فلئوروگرافن دو سویه با غلظت‌های 100%، 90%، 50%، 20% η را به ترتیب نشان می‌دهند. (b)، (d)، (e) و (g) نماهای دیگری از ساختارهای نشان داده شده در قسمت بالایی شکل هستند که به دلیل اضافه شدن اتم‌های فلئور، اتم‌های کربن در امتداد عمود جابه‌جا می‌شوند. چینش نشان داده شده در (a) و (b) را چینش chair می‌نامند. اتم‌های قرمز رنگ نمایانگر فلئور و اتم‌های بنفش نشان‌دهنده کربن هستند.

با تعداد 448 اتم کربن بررسی کردیم. در ادامه تعدادی از اتم‌های فلئور را به صورت تصادفی از سطح ساختار C_4F مطابق شکل 1(c,d) حذف کردیم تا درک بهتری از واجذبی فلئوروگرافن یک سویه در غلظت‌های متفاوت را به دست آوریم. شکل 1 قسمتی از ساختارهای یک سویه C_4F و $C_{20}F$ را بعد از کمینه‌سازی انرژی نشان می‌دهد. رفتار هندسی ساختار در گذار فاز جامد به مایع در تمامی ساختارهای یک سویه و دو سویه با چینش‌های متفاوت با ساختارهای هیدروگرافن با چینش و غلظت‌های یکسان مقایسه شدند.

به منظور چشم‌پوشی از اثرات لبه، در راستاهای افقی شرایط مرزی دوره‌ای و در راستای عمودی طول جعبه را بزرگ و به اندازه 60\AA انتخاب کرده و شرایط مرزی ثابت را به این راستا اعمال کردیم. بنابراین با خارج شدن یک اتم در راستای Z از جعبه، ذره دیگری از سمت دیگر صفحه گرافن نمی‌تواند وارد جعبه شبیه‌سازی شود و آلائیگی یک سویه تضمین می‌شود. انرژی کل تمامی ساختارها در ابتدا با روش گرادیان مزدوج¹ کمینه شدند [29].

جدول 1 تمامی پارامترهای شبیه‌سازی را نشان می‌دهد. مطابق این جدول در تمام شبیه‌سازی‌ها، سیستم

در بالای اتم کربن حفظ کرد. هر چند زاویه امتداد پیوند C-F نسبت به صفحه گرافن بسته به آرایش ساختار به علت برهم‌کنش دافعه کولنی بین اتم‌های فلئور اندکی از حالت عمودی انحراف می‌یابد. این نتیجه با نتایج به دست آمده به روش تابعی چگالی در تطابق است [26-28]. در فلئوروگرافن دو سویه کامل ($\eta=100\%$) اتم‌های فلئور را به طور مساوی در دو سمت گرافن پخش کردیم، در حالی که در آرایش پاره‌ای تعدادی از اتم‌های فلئور را به صورت تصادفی ولی با تعداد برابر از دو سمت فلئوروگرافن دو سویه کامل حذف کردیم. اتم‌های فلئور در ساختار فلئوروگرافن دو سویه را چنان آرایش دادیم که یک اتم فلئور در بالای یک اتم کربن و اتم فلئور دیگر زیر یکی از نزدیک‌ترین همسایه‌های آن قرار گیرد. این نوع چینش را chair می‌نامند. شکل 2 ساختار بهینه شده فلئوروگرافن دو سویه با چینش chair و سایر فلئوروگرافن‌های دو سویه مورد بررسی را از دو نمای بالا و روبرو نشان می‌دهند. قبلاً نشان داده شده است که پیکربندی C_4F پایدارترین ساختار فلئوروگرافن یک سویه است [20]. بنابراین ما واجذبی فلئور با افزایش دما از سطح گرافن در پایدارترین ساختار یک سویه یعنی ساختار C_4F را

¹ Conjugate gradient

جدول 1. پارامترهای مورد استفاده در شبیه‌سازی برای تمامی ساختارها.

گام زمانی	ثابت تعدیل فشار	ثابت تعدیل ترموستات	ترموستات	آنسامبل	پارامترهای شبیه‌سازی
0,25 fs	2,5 fs	0,25 fs	نوز-هوور	NPT (P = 0)	مقدار

<> نشانگر میانگین زمانی، ρ چگالی ذرات و r_{ij} فاصله بین دو اتم i و j است [33-34]. در نمودار تابع توزیع شعاعی، اولین قله با نزدیک‌ترین همسایه و دومین قله با دومین همسایه و ... از اتم مرجع متناظر است. گذار فاز از جامد به مایع در نقطه‌ای اتفاق می‌افتد که هر دو فاز جامد و مایع حضور دارند اما دینامیک مولکولی نقطه تغییر فاز را در دمایی نشان می‌دهد که سیستم در فاز مایع است، بنابراین نقطه ذوب ممکن است بالاتر از میزان واقعی باشد. دینامیک مولکولی گرمای نهان آزاد شده بر اثر تغییر فاز را با یک جهش بزرگ نشان می‌دهد. به عنوان مثال نقطه ذوب گرافن در این پژوهش با روش دینامیک مولکولی در انطباق با پژوهش پیشین 5300K محاسبه شده است [17]. نقطه ذوب گرافن در پژوهش‌های دیگر نیز بین 4000K تا 6000K و یا 4900K گزارش شده است [35-36]. اگر چه ممکن است دینامیک مولکولی مقدار مطلق درجه حرارت را بیش از حد واقعی نشان می‌دهد اما اتفاقاتی که روی می‌دهد را در اغلب موارد به‌طور کیفی به‌خوبی توصیف می‌کند.

فرآیند واجذبی و جذب

ما فرآیند ذوب و واجذبی را با بررسی انرژی پتانسیل کل و سهم انرژی هر یک از اتم‌های کربن (E_c) و فلنوئر (E_f) با دما تحلیل خواهیم کرد. در ابتدا ما ساختارها را در دماهای مختلف به تعادل رساندیم به‌گونه‌ای که پس از گذشت این مدت، بیشینه انحراف از مقدار میانگین انرژی کل پتانسیل در همه ساختارها به کمتر از 30eV که به‌طور تقریبی معادل با

ترمودینامیکی با آنسامبل NPT (P=0) برپا و دما به‌کمک یک ترموستات نوز-هوور¹ و با ثابت تعدیل² 0,25 fs کنترل شدند [30-31]. همچنین ثابت تعدیل برای کنترل فشار 2,5 fs و گام زمانی³ 0,25 fs در نظر گرفته شد. ثابت تعدیل بیانگر این است که دما در هر 0,25 fs و فشار در هر 2,5 fs کنترل می‌شود. از پارامتر جابه‌جایی یا انحراف میانگین مربع فاصله اتم‌ها از موقعیت اولیه آنها به‌عنوان معیاری برای تشخیص ذوب شدن یک جامد در این پژوهش استفاده شده است که با رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad 2$$

که در آن N تعداد اتم‌های موجود در ساختار و r مکان اتم‌ها را در دو زمان $t = 0$ و t نشان می‌دهد. برای مایعی که هیچ ساختار منظمی ندارد، جابه‌جایی یا انحراف میانگین مربعات ذرات (اتم‌ها یا مولکول‌ها) با گذشت زمان افزایش می‌یابد، زیرا هر ذره مقید به مکان خاصی نیست. اما برای یک جامد، بزرگی این پارامتر در حول و حوش یک مقدار میانگین افت و خیز می‌کند [32]. علاوه بر جابه‌جایی میانگین مربع، تابع توزیع شعاعی (rdf) یا $g(r)$ یکی دیگر از کمیت‌های مهم برای تعیین ساختار سیستم است که ساختار موضعی و نظم اتم‌ها را نسبت به یکدیگر مشخص می‌کند و به دما و چگالی سیستم وابسته است. این تابع برای یک ساختار N ذره‌ای به حجم V با معادله زیر تعریف می‌شود:

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

³ Time step

¹ Nose-Hoover

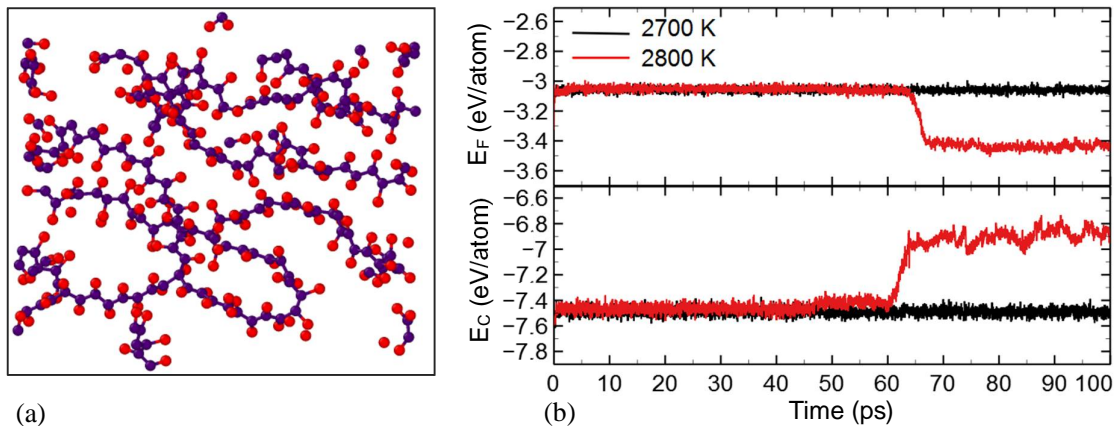
² Damping constant

دمای 150K است برسد و سپس اجازه دادیم ساختار به مدت 100ps در این حالت بماند. برای مثال مشاهده کردیم که در مدت زمان 2/30ps ساختار فلئوروگرافن دو سویه با آرایش کامل ($\eta = 100\%$) و در دمای K 800 به حالت تعادل می‌رسد در حالی که انرژی پتانسیل حول مقدار تقریبی -2197eV با بیشینه انحراف 12eV نوسان می‌کند. در این بخش، تغییر در ساختارهای فلئوروگرافن دو سویه و سپس یک سویه و در انتها ساختارهای هیدروگرافن یک و دو سویه با غلظت‌های مشابه در دماهای مختلف بررسی می‌شوند. لازم به ذکر است که بررسی تمامی ساختارها از دمای 300K شروع شده و دمایی که تغییر در ساختارها مشاهده شد در متن مقاله گزارش شده است.

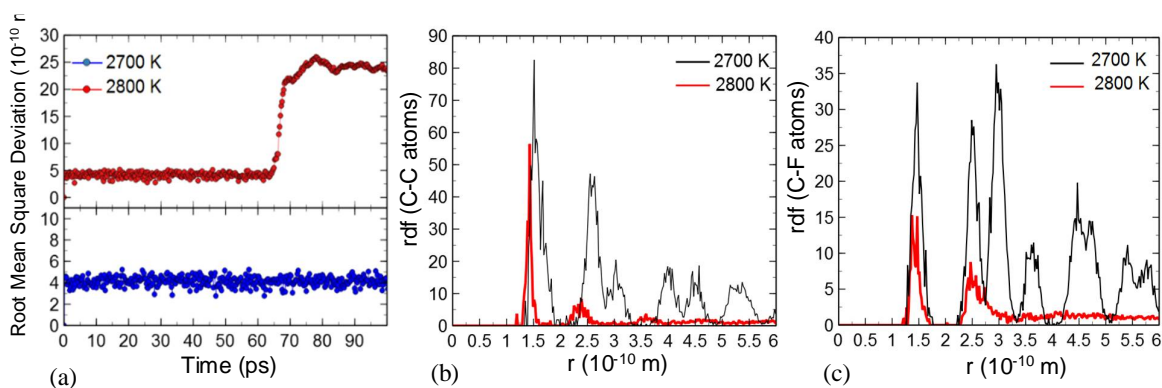
فلئوروگرافن‌های دو سویه

نتایج شبیه‌سازی ما در انطباق با پژوهش‌های پیشین به روش دینامیک مولکولی نشان داد که افزایش دما در ساختار هیدروگرافن دو سویه با آرایش کامل با فرمول

$\text{C}_{54}\text{H}_{72}$ منجر به جدا شدن اتم‌های آلائیده و شکسته شدن پیوندهای C-H در دمای بین 1300K - 3000K $T=$ می‌شود [5]. بنابراین این انتظار به وجود می‌آید که در ساختار فلئوروگرافن دو سویه نیز با افزایش دما اتم‌های فلئور از صفحه آن جدا خواهند شد. اما در شبیه‌سازی، پدیده واجذبی با افزایش دما در ساختارهایی با آرایش‌های 50% و 90% و $\eta = 100\%$ از فلئور رخ نداد. بلکه مشاهده شد که اتم‌های فلئور به شدت به پیوند پایبند هستند و به جای شکسته شدن پیوندهای C-F، برخی از پیوندهای C-C از سطح گرافن شکسته شدند. با شکسته شدن پیوندهای C-C زنجیره‌های پلیمری شامل مونومرهای C-F تشکیل شدند. تشکیل زنجیره‌های پلیمری به دلیل افزایش دما در این ساختارها با پژوهش پیشین در انطباق است [17]. همچنین دمایی که زنجیره‌های پلیمری شکل می‌گیرند با دمای محاسبه شده در پژوهش قبلی با روش دینامیک مولکولی یکسان است [17].



شکل 3. a: شمایی از ذوب ساختار فلئوروگرافن دو سویه با آرایش کامل (100% η) در دمای 2800 K پس از تغییر فاز از جامد به مایع. b: انرژی برای هر اتم فلئور و کربن برای ساختار فلئوروگرافن دو سویه با آرایش کامل (100% η) در دمای 2700 K (ساختار در حالت جامد) و 2800 K (ساختار پس از 60 ps تغییر فاز می‌دهد).



شکل 4. a: انحراف جذر میانگین مربعات برای فلئوروگرافن با آرایش کامل (100% η) در دمای 2700 K (حالت جامد) و در دمای 2800 K (نقطه ذوب) که افزایش ناگهانی را نشان می‌دهد. b و c تابع توزیع شعاعی (C-C) و (C-F) برای ساختار فلئوروگرافن در دمای 2700 K (فاز جامد) و 2800 K (فاز مایع) به ترتیب نشان می‌دهند.

جدول 2. اولین فرآیند مشاهده شده با افزایش دما و دمای شروع فرآیند در ساختارهای فلئوروگرافن و هیدروگرافن یک و دو سویه در مدت زمان 100 ps.

ساختار فلئوروگرافن	نوع فرآیند	شروع فرآیند (K)	ساختار هیدروگرافن	نوع فرآیند	شروع فرآیند (K)
$\eta=20\%$ (دو سویه)	واجذبی	2400	$\eta=20\%$ (دو سویه)	واجذبی	1500
$\eta=50\%$ (دو سویه)	ذوب با شکل‌گیری زنجیره‌های (C_nF_m)	2200	$\eta=50\%$ (دو سویه)	واجذبی	2000
$\eta=90\%$ (دو سویه)	ذوب با شکل‌گیری زنجیره‌های (C_nF_m)	2400	$\eta=90\%$ (دو سویه)	واجذبی	2300
$\eta=100\%$ (دو سویه)	ذوب با شکل‌گیری زنجیره‌های (C_nF_m)	2800	$\eta=100\%$ (دو سویه)	واجذبی	2700
C_4F (یک سویه)	واجذبی همراه با ایجاد حفره	2400	C_4H (یک سویه)	واجذبی	2200
$C_{20}F$ (یک سویه)	واجذبی	2200	$C_{20}H$ (یک سویه)	واجذبی	2000

جامد است. اما در دمای 2800K نمودار افزایش این کمیت را نشان می‌دهد که اشاره به گذار فاز جامد به مایع است و منطبق بر لحظه‌ای است که در ساختار تغییرات انرژی روی داده است. شکل 4(b,c) نمودار تابع توزیع شعاعی (*rdf*) برای C-C و C-F پس از ذوب ساختار فلئوئوروگرافن دو سویه با آرایش کامل (دمای 2800K) و حالت جامد این ساختار (دمای 2700K) را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌کنیم که در دمای 2700 K که ساختار هنوز در فاز جامد است نمودار *rdf* قله‌های بیشتری دارد که نشان از جایگزیده بودن اتم‌ها است. در شکل 4b، عدد $1/5\text{\AA}$ فاصله یک اتم از نزدیک‌ترین همسایه را نشان و حالت جامد این ساختار (دمای 2700K) را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌کنیم که در دمای 2700K که ساختار هنوز در فاز جامد است نمودار *rdf* قله‌های بیشتری دارد که نشان از جایگزیده بودن اتم‌ها است. در شکل 4b، عدد $1/5\text{\AA}$ فاصله یک اتم از نزدیک‌ترین همسایه را نشان می‌دهد، در حالی که فاصله میانگین از همسایه بعدی مطابق این نمودار $2/55\text{\AA}$ است. فاصله میانگین از همسایه‌های بعدی را نیز می‌توان از این شکل تخمین زد. همچنین در شکل 4b مشاهده می‌کنیم که در حین عبور به فاز مایع در حالی که فاصله بین دو نزدیک‌ترین اتم کربن از مقدار $1/5\text{\AA}$ در دمای 2700K به $1/43\text{\AA}$ در دمای 2800K کاهش می‌یابد و نمودار هنوز دارای یک قله قابل توجه در این فاصله است. این قله نشان می‌دهد که طول پیوند عمده اتم‌های کربن در زنجیره‌های پلیمری $1/43\text{\AA}$ است که نزدیک به فاصله بین اتمی در گرافن در دمای 0K است ($1/42\text{\AA}$) است [37]. بنابراین انتظار می‌رود این پیوند از نوع رزونانس باشد، زیرا با توجه به شکل 3a در زنجیره‌های ایجاد شده تقریباً هر اتم کربن با دو اتم کربن دیگر و یک اتم فلئوئور پیوند دارد و از آنجایی که اتم کربن چهار ظرفیتی است یک پیوند بین دو اتم کربن همسایه به

شکل 3a زنجیره‌های پلیمری شکل گرفته از ساختار فلئوئوروگرافن با آرایش کامل پس از ذوب ساختار را نشان می‌دهد. ابتدا ساختار فلئوئوروگرافن دو سویه با آرایش کامل ($\eta = 100\%$) را در دمای پایین (300K) پس از به تعادل رسیدن به مدت 100 ps قرار دادیم و پس از اینکه تغییراتی مشاهده نشد، دما را به تدریج افزایش دادیم تا اینکه مطابق جدول 2 در دمای 2800K شاهد تغییر ساختار به زنجیره‌های پلیمری و تغییراتی در انرژی پتانسیل برای اتم‌های کربن و فلئوئور شدیم. این زنجیره‌ها به تدریج از سطح گرافن جدا شده و ساختار گرافن مطابق شکل 3a به شکل پلیمرهای به هم پیچیده شده‌ای از اتم‌های کربن و فلئوئور تبدیل شد. بنابراین در این حالت ساختار با یک کاهش انرژی پیوندی C-C باید مواجه باشد که حاصل آن برشی است که در طول شبکه مستحکم گرافن رخ می‌دهد. برای درک بهتر این موضوع ما انرژی پتانسیل اتم‌های کربن و فلئوئور را در ساختار را بررسی کردیم. شکل 3b انرژی پتانسیل کربن (Ec) و فلئوئور (Ef) را در ساختار فلئوئوروگرافن دو سویه ($\eta = 100\%$) در دمای 2800K برحسب زمان نشان می‌دهد. طبق این شکل پس از 60 گذار از فاز جامد به مایع شروع می‌شود. در این لحظه زنجیره‌های پلیمری (C_nF_m) شکل می‌گیرند و قدر مطلق انرژی پتانسیل اتم‌های کربن به دلیل شکسته شدن پیوندهای C-C کمتر شده است. همچنین این شکل نشان می‌دهد که قدر مطلق انرژی پتانسیل اتم‌های فلئوئور به دلیل قوی‌تر شدن و کوتاه‌تر شدن پیوند C-F افزایش یافته است. در شکل 4a نمودار انحراف جذر میانگین مربعات اتم‌ها در زمان *t* نسبت به مقدار آن در زمان اولیه در فلئوئوروگرافن دو سویه کامل و در دماهای 2700K و 2800K رسم شده است. طبق این نمودار، اندازه این کمیت در دمای 2700K افزایشی نداشته و حول یک مقدار معین اندکی نوسان می‌کند، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ساختار هنوز در فاز

زنجیره‌های پلیمری شاید بتوان چنین استنباط کرد که در فرآیند فلئوریداسیون احتمال جذب اتم‌های فلئور در قسمت‌هایی از گرافن که دارای نقص و حفره است بیشتر باشد [41 و 17]. در شروع فرآیند ذوب ساختار فلئوروگرافن دو سویه با آلایش کامل بیشتر پیوندهای C-C که در حلقه‌های شش ضلعی در روبروی یکدیگر قرار گرفته بودند و نه در مجاور هم شکستند. همچنین رفتار کاتوره‌ای از شکستگی پیوندهای C-C با تعداد کمتری نیز در این بین مشاهده شد. به همین علت بیشتر زنجیره‌های ایجاد شده به صورت زیگزاگی بودند. بنابراین می‌توان انتظار داشت که در مسیرهای زیگزاگی باقی مانده پیوندهای C-C قوی‌تر از دیگر مسیرها باشد.

بر طبق نتایج شبیه‌سازی MD تحولات ایجاد شده با افزایش دما برای ساختار دو سویه $\eta = 90\%$ نیز همانند فلئوروگرافن با آلایش کامل ($\eta = 100\%$) است با این تفاوت که تغییر فاز همراه با شکل گرفتن زنجیره‌های پلیمری در دمای پایین‌تر (2400K) مشاهده می‌شود (جدول 2). این موضوع را می‌توان به افزایش انرژی ارتعاشات اتمی در این غلظت نسبت داد [18 و 17]. افزایش ارتعاشات اتمی موجب ایجاد حفره در این ساختار در دمای پایین‌تری نسبت به فلئوروگرافن دوسویه با آلایش کامل می‌شود. علت ایجاد حفره به دلیل توزیع غیریکسان اتم‌های فلئور بر روی سطح گرافن در ساختار فلئوروگرافن با غلظت 90% است که موجب می‌شود قسمت‌هایی از ساختار که با فلئور در ارتباط هستند دارای هیبرید sp^3 باشند و قسمت‌های دیگر که اتم‌های کربن پیوندی با فلئور ندارند دارای هیبرید sp^2 هستند. این اختلاف هیبریداسیون به همراه افزایش دما منجر به ایجاد حفره در ساختار می‌شود. چنانچه در شکل 5(a,b) مشاهده می‌شود، در این غلظت

اشتراک گذاشته می‌شود. نمودار *rdf* برای پیوند C-F در شکل 4c، دو قله قابل توجه را نشان می‌دهد. این قله‌ها در فاصله‌های تقریبی $1/35\text{\AA}$ و $2/47\text{\AA}$ هستند. با توجه به اینکه طول پیوند C-F در پژوهش‌های پیشین $1/35\text{\AA}$ و یا این طول پیوند در ساختار پلیمری $CF_3-CF=CF-CF_3$ که به زنجیره‌های پلیمری شکل گرفته در این پژوهش شباهت دارد مقدار $1/33\text{\AA}$ گزارش شده است، احتمال داده می‌شود اولین قله در این نمودار مربوط به پیوند C-F باشد [40-38]. از سوی دیگر فاصله برهم‌کنش‌های غیر پیوندی C-F در ساختارهایی شامل دو مونومر (دایمر)¹ CF_2 (دو مونومر می‌توانند هر دو CF_2 باشند و یا یک مونومر CF_2 و مونومر دوم الزاماً CF_2 نباشد)، $2/45\text{\AA}$ محاسبه شده است بنابراین قله دوم می‌تواند نشانگر وجود $-CF_2-$ پس از ذوب ساختار باشد [18]. اینک اثر دما را در انرژی پتانسیل اتم‌های کربن و فلئور بررسی می‌کنیم. در شکل 5(a,b) ما نشان داده‌ایم که قدر مطلق E_C با افزایش دما از 1500K تا 2700K به صورت خطی کاهش می‌یابد ولی در دمایی که ساختار تغییر حالت داده است از حالت خطی خارج می‌شود. از سوی دیگر رفتار خطی قدر مطلق E_F با افزایش دما، در نقطه ذوب (2800K) به دلیل قوی‌تر شدن پیوند C-F و کاهش طول باند آن ناگهان تغییر کرده و افزایش می‌یابد. پیکان‌ها در این دو شکل نمایانگر نقطه ذوب و پدیدار شدن زنجیره‌های پلیمری هستند. بنابراین بعد از ذوب، اتم‌های کربن در زنجیره‌های پلیمری در پیوند با اتم‌های فلئور باقی می‌مانند و پلیمرهای سه بعدی شامل مونومرهای C-F را تشکیل که یادآور ذوب گرافن خالص که به جای ذوب ساده به زنجیره‌هایی از کربن تبدیل می‌شوند است [35]. از افزایش قدرمطلق انرژی پتانسیل اتم‌های فلئور (E_F) طی ایجاد حفره و تشکیل

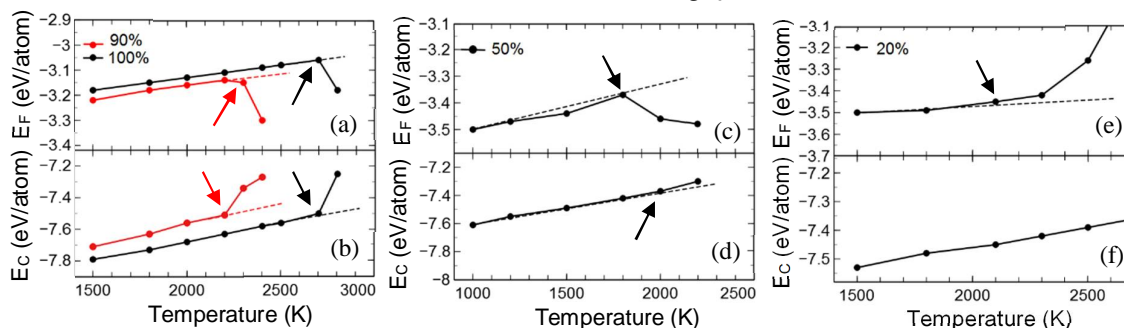
¹ Dimer

آلایش پاره‌ای شود. هر چه نوسانات بیشتر باشد امکان ایجاد حفره در ساختار و بی‌نظمی بیشتر است و از سویی افزایش دما سبب گسترده‌تر شدن این حفره‌ها و بی‌نظمی‌ها می‌شود. افزایش بی‌نظمی و آشفستگی در ساختار نیز باعث می‌شود نقطه ذوب کاهش یابد. این نتیجه با نتایج پژوهش‌های پیشین که نشان داده‌اند تراکم اتم‌های فلئور در برخی از قسمت‌های گرافن به صورت تصادفی، باعث عدم ثبات ساختار به دلیل رشد در میانگین مربع نوسانات اتمی می‌شود در تطابق است [17 و 18]. در دمای 2000K حفره‌ها خود را ترمیم نمی‌کنند اما با گذشت زمان نیز گستردگی قابل ملاحظه‌ای ندارند. اما تغییر فاز مطابق جدول 2 در دمای 2200K مشاهده می‌شود. این گذار فاز به گونه‌ای است که حفره ایجاد شده در مرکز ساختار به آرامی در حال گسترش است و روند تغییر فاز بدون جدا شدن اتم‌های فلئور بلکه با شکسته شدن پیوندهای C-C در مرکز ساختار و تشکیل زنجیره‌های C-F در لبه‌های این حفره به آهستگی اتفاق می‌افتد. در این ساختار تغییر فاز همانند نوع قبلی با شکل‌گیری زنجیره‌های پلیمری رخ می‌دهد تنها با این تفاوت که سرعت تشکیل پلیمرها بسیار کندتر از فرآیند متناظر در ساختارهای فلئوروگرافن دو سویه با غلظت‌های 90% و 100% η است. در دمای 2200K هر دو فاز مایع و جامد مشاهده

نیز انرژی پتانسیل برای هر اتم کربن و فلئور (E_C و E_F) با افزایش دما به صورت خطی افزایش می‌یابد تا اینکه در نقطه ذوب (2400 K) از حالت خطی خارج می‌شود. پس از دمای ذوب، انرژی پتانسیل برای هر اتم فلئور (E_F) کاهش و انرژی پتانسیل اتم‌های کربن افزایش می‌یابد.

سپس به منظور اهمیت غلظت اتم‌های فلئور در تحولات ناشی از افزایش دما، غلظت اتم‌های فلئور را تا $\eta=50\%$ کاهش دادیم و به بررسی تغییر فاز آن پرداختیم. در این ساختار حتی در دماهای پایین‌تر از 1500 K حفره‌هایی در ساختار ایجاد می‌شوند که طول عمر کوتاهی دارند و گرافن خود به خود ترمیم می‌شود. اما هر چه دما افزایش می‌یابد حفره‌ها گسترده‌تر و امکان ترمیم گرافن کمتر می‌شود. به نظر می‌رسد چون تراکم اتم‌های فلئور در برخی از قسمت‌های گرافن نسبت به نواحی دیگر بیشتر است؛ در واقع اتم‌های فلئور به صورت یکنواخت بر سطح گرافن توزیع نشده‌اند، باعث می‌شود در برخی از قسمت‌های ساختار، اتم‌های کربن به صورت SP^2 هیبرید شوند و در نقاطی که اتم‌های فلئور حضور دارند هیبریداسیون اتم کربن به صورت SP^3 باشد. این اختلاف بین هیبریداسیون که تنها در آلایش‌های پاره‌ای وجود دارد امکان دارد سبب نوساناتی در ساختارهای فلئوروگرافن‌های دو سویه با

فلئوروگرافن دو سویه با غلظت‌های متفاوت



شکل 5. تغییرات E_C و E_F با افزایش دما در ساختارهای فلئوروگرافن دو سویه (20%, 50%, 90%, 100%) را نشان می‌دهد. (a) و (b) تغییرات E_C و E_F با افزایش دما برای غلظت‌های (90% و 100%)، (c) و (d) 50%، (e) و (f) 20% را نشان می‌دهند. نقاط نشان داده شده بر روی نمودارهای E_C نقطه‌ای است که پس از آن دما، انرژی بر اثر شکسته شدن پیوند C-C افزایش رخ می‌دهد. همچنین علامت مشخص شده بر روی نمودار E_F دمایی است که پس از آن دما، افزایش انرژی بر اثر تبخیر یا کاهش انرژی بر اثر تشکیل رشته‌های پلیمری را اتفاق می‌افتد.

دمای اتاق تا 2300K رخ نمی‌دهد. اما طبق جدول 2 در دمای 2400K، برخی از پیوند اتم‌های فلئور با کربن شکسته و اتم‌های فلئور به صورت گازی از ساختار جدا می‌شوند که در انطباق با پژوهش پیشین است که به روش دینامیک مولکولی انجام شده است [17]. انرژی پتانسیل برای هر اتم فلئور (E_F) برحسب دما نیز در 2400K از حالت خطی خارج شده که نشانگر تبخیر اتم‌های فلئور است (پیکان موجود در شکل 5e نشان دهنده تبخیر است). با مقایسه تغییرات ایجاد شده در فلئوروگرافن‌های دو سویه با افزایش دما می‌توان نتیجه گرفت که کاهش غلظت آلانیدگی اتم‌های فلئور (η) سبب تضعیف پیوندهای C-F، واجذب و تبدیل ساختار به گرافن خالص می‌شود. این نتیجه با نتایج تجربی به دست آمده از فرآیند فلئوریداسیون دو سویه با غلظت اتم‌های فلئور کمتر از $\eta = 50\%$ که منجر به برگشت‌پذیری به گرافن خالص می‌شد و همچنین با نتایج بررسی دمایی این ساختار مطابقت دارد [17 و 8].

فلئوروگرافن‌های یک سویه

همان‌گونه که قبلاً گفته شد هدف از این پژوهش بررسی پایداری دمایی ساختار فلئوروگرافن یک سویه C_4F است، زیرا علاوه بر یک سویه بودن که موجب کاربردی‌تر شدن آن می‌شود، گاف انرژی بالاتری را نسبت به دیگر ساختارهای یک سویه دارد و سپس به منظور مقایسه فلئوروگرافن یک سویه $C_{20}F$ را بررسی می‌کنیم.

انرژی پتانسیل کل و سهم این انرژی را برای هر اتم فلئور و کربن و همچنین هندسه ساختارها را با افزایش دما مورد بررسی قرار می‌دهیم. در این ساختارها تغییر فاز به گونه‌ای است که، افزایش دما سبب واجذب اتم‌های آلانیده از سطح گرافن می‌شود و تغییر گذار به مایع بعد و یا در حین جدا شدن اتم‌های آلانیده به گرافن صورت می‌گیرد.

می‌شود و ساختار در نواحی جامد دو بعدی و در ناحیه‌هایی که تبدیل فاز به مایع صورت گرفته ساختار سه بعدی و به شکل رشته‌های پلیمری است. این تغییر فاز در نمودارهای انرژی اتم کربن و فلئور با افزایش دما قابل مشاهده است (شکل 5(c,d)). انرژی اتم‌های کربن به مقدار نسبتاً کمتری به دو ساختار فلئوروگرافن دو سویه (90% و $\eta = 100\%$) انرژی مثبت کسب کرده است که به دلیل شکسته شدن برخی از پیوندهای C-C و ایجاد حفره در ساختار است اما در مورد اتم‌های فلئور، E_F به سطح انرژی پایین‌تری رسیده است که بیانگر این است که تغییر فاز سبب پایدارتر شدن اتم‌های فلئور شده است. کاهش انرژی فلئور به دلیل کاهش طول پیوند C-F است. این کاهش طول پیوند، در قسمت‌هایی که حفره ایجاد شده قابل توجه‌تر است. قابل ذکر است که در ساختارهای فلئوروگرافن دو سویه، طول پیوند C-C در نواحی که فلئور وجود ندارد کوتاه‌تر است نسبت به نواحی که کربن با فلئور در پیوند است که می‌تواند دلالت بر وجود پیوند دوگانه $C=C$ (conjugated double bond) باشد [42]. این نتیجه به دست آمده در تطابق با پژوهش پیشین صورت گرفته به روش دینامیک مولکولی است [17]. در پژوهش پیشین نشان داده شده است که در قسمت‌هایی از ساختارهای دو سویه فلئوروگرافن با آلایش پاره‌ای که غلظت اتم‌های فلئور کمتر است طول پیوند C-C نیز کمتر است. کوتاه‌تر بودن این طول پیوند به این علت است که اتم‌های کربن با فلئور پیوند ندارند و این امر احتمال وجود پیوندهای دوگانه کربن-کربن را افزایش می‌دهد [17].

اما ساختار فلئوروگرافن دو سویه با غلظت $\eta = 20\%$ فرآیند متفاوتی را با افزایش دما نشان داد. بررسی این ساختار در انطباق با پژوهش پیشین [17] نشان می‌دهد که تغییراتی در هندسه و انرژی پتانسیل این ساختار از

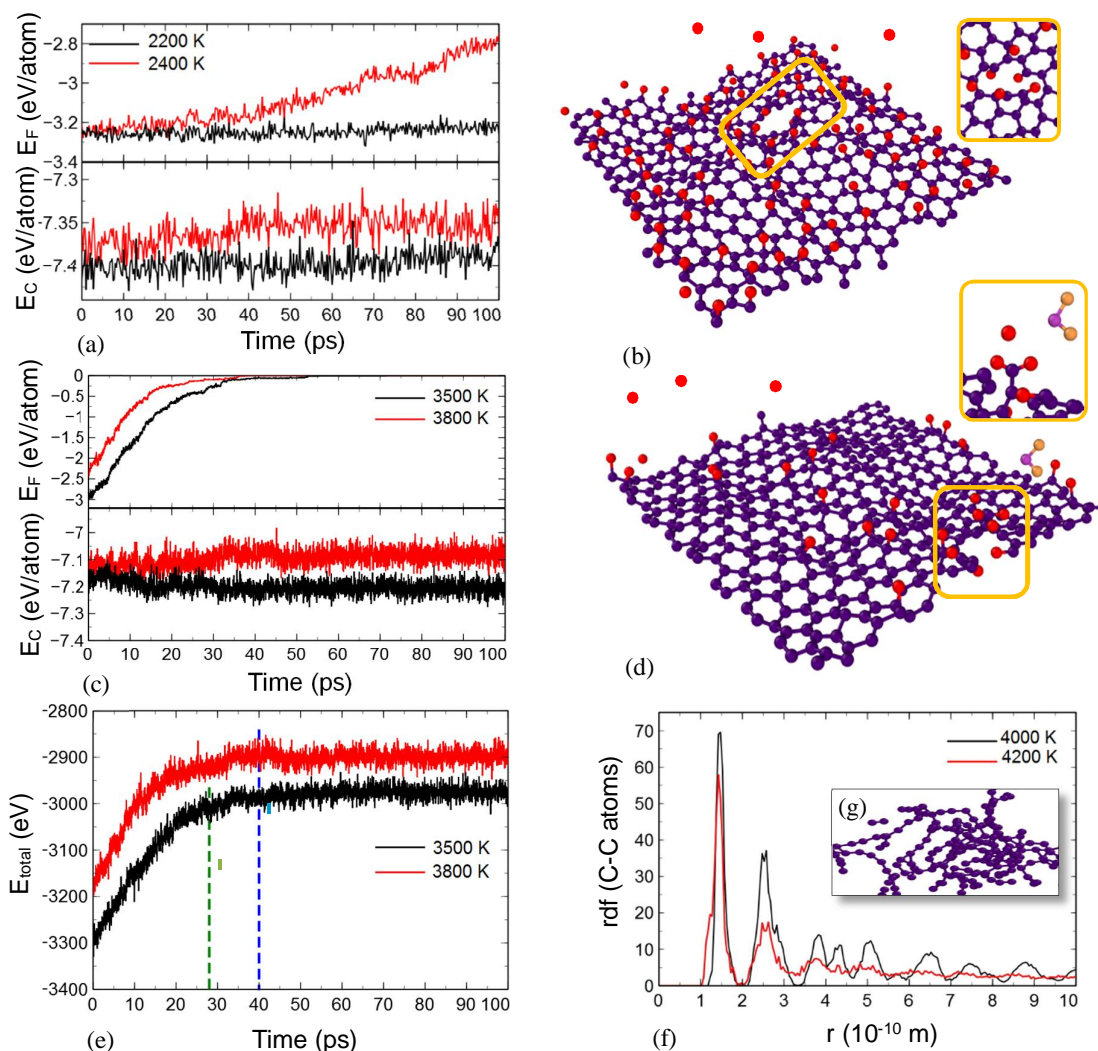
فلئوروگرافن یک سویه C_4F

اتم‌های فلئور نیز اتفاق می‌افتد. با توجه به انرژی پتانسیل برای هر اتم کربن (E_C) در این شکل مشخص است که میزان نوسانات انرژی نسبت به این نوسانات در دمای $2200K$ بیشتر است. این نوسانات می‌تواند بیانگر حفره ایجاد شده در ساختار باشد. ساختار در دمای $2400K$ در شکل $6b$ نشان داده شده است. همچنین حفره ایجاد شده با کادر زرد رنگ مشخص و بزرگ‌نمایی شده است. این حفره با شکسته شدن برخی از پیوندهای $C-C$ ، و بدون جدا شدن اتم کربن شکل گرفته است. فرآیند واجذبی اتم‌های فلئور در دماهای بالاتر نیز رخ می‌دهد. اما در دمای $3500K$ حین واجذبی اتم‌های فلئور، در لحظه $25ps$ یک مولکول CF_2 از ساختار اولیه جدا می‌شود. طبق نمودار E_C در دمای $3500K$ در شکل $6c$ ، انرژی اتم‌های کربن در محدوده زمانی جدا شدن مولکول CF_2 افزایش یافته است. (شکل $6d$ ساختار را حین واجذبی و جدا شدن مولکول CF_2 نشان می‌دهد). در دماهای بالاتر علاوه بر مولکول CF_2 اتم‌های کربن نیز از ساختار جدا می‌شوند. شکل $6e$ انرژی پتانسیل کل را در دماهای $3500K$ و $3800K$ نشان می‌دهد. در این شکل زمان جدا شدن CF_2 با خط چین سبز در دمای $3500K$ (در این دما تنها یک اتم کربن به صورت مولکول CF_2 از ساختار جدا می‌شود) و خط چین آبی زمان جدا شدن آخرین اتم کربن از ساختار را در دمای $3800K$ (در این دما یک مولکول CF_2 و سه اتم کربن دیگر از ساختار جدا می‌شوند) نشان داده شده است. طبق این شکل پس از واجذبی تمامی اتم‌های فلئور و جدا شدن اتم‌های کربن در این دو دما از ساختار، انرژی پتانسیل کل ساختار C_4F که تبدیل به گرافن خالص و نقص‌دار می‌شود تا پایان شبیه‌سازی تغییر نمی‌کند. اما بررسی ساختار در دمای $4200K$ در مدت زمان $100ps$ نشان می‌دهد که ساختار حین واجذبی اتم‌های فلئور یک پیوند $C-F$ را از دست می‌دهد و سپس حین واجذبی،

انرژی پتانسیل و ساختار هندسی برای این ساختار تا دمای $2300K$ پایدار بود. این یک تفاوت فاحش با فلئوروگرافن دو سویه با آرایش کامل دارد، زیرا طبق جدول 2 پایداری این ساختار حدود $400K$ پایین‌تر از فلئوروگرافن دو سویه با آرایش کامل است. اما در دمای $2400K$ ، ساختار مانند دمای $2300K$ رفتار نمی‌کند زیرا افزایش دما سبب جدا شدن چهار اتم فلئور از ساختار می‌شود. به منظور مقایسه، نمودار E_C و E_F ساختار را در دمای $2200K$ که ساختار از نظر هندسی بدون تغییر تا انتهای شبیه‌سازی باقی می‌ماند و $2400K$ که واجذبی مشاهده می‌شود مورد بررسی قرار می‌دهیم. طبق شکل $6a$ مشاهده می‌شود که انرژی پتانسیل برای هر اتم کربن و فلئور در دمای $2200K$ (با رنگ مشکی نشان داده شده است) حول مقدار ثابتی تا انتهای شبیه‌سازی در حال نوسان است که دلالت بر پایدار بودن این ساختار در دمای $2200K$ دارد. در این دما اعوجاجاتی در ساختار به دلیل دمای بالا وجود دارد اما هیچ‌گونه حفره و یا جدا شدن اتم‌های آلائیده رخ نداده است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت ساختار در دمای $2200K$ پایداری خود را حفظ کرده است. اما در دمای $2400K$ ، ساختار مانند دمای $2200K$ رفتار نمی‌کند زیرا افزایش دما سبب جدا شدن اتم‌های فلئور از ساختار می‌شود. اولین واجذبی در زمان $37/5ps$ مشاهده می‌شود. این زمان منطبق بر لحظه‌ای است که E_F در شکل $6a$ (با رنگ قرمز نشان داده شده است) از حالت نوسان حول مقدار ثابت خارج شده و افزایش می‌یابد. کاهش قدر مطلق انرژی پتانسیل برای هر اتم فلئور (E_F) نشان دهنده شکسته شدن پیوندهای $C-F$ و جدا شدن اتم‌های فلئور از ساختار است. فرآیند واجذبی اتم‌های فلئور از ساختار فلئوروگرافن یک سویه C_4F به صورت کاتوره‌ای است و نقطه قابل توجه این است که پس از شروع فرآیند واجذبی، دیفیوژن

گرافن فرآیند گذار از جامد به مایع را طی می‌کند. این فرآیند به گونه‌ای است که طی جدا شدن اتم‌های فلوئور از ساختار برخی از پیوندهای C-C شکسته می‌شوند و ساختار شش ضلعی گرافن نظم خود را از دست می‌دهد و به حلقه‌های چهار، پنج، هفت، هشت، نه و ده ضلعی تبدیل می‌شود؛ در نهایت تمامی اتم‌های فلوئور از اتم‌های کربن جدا شده و کل ساختار بدون نظم گرافن تبدیل به زنجیره‌هایی از کربن می‌شود. همانگونه که قبلاً اشاره شد برای تعیین گذار از فاز جامد به مایع از تابع توزیع شعاعی استفاده می‌شود. شکل 6f تابع توزیع شعاعی C-C (rdf) این ساختار را در دمای 4000K و در دمای 4200K نشان می‌دهد.

طبق این نمودار تعداد قله‌ها در دمای 4200K کاهش یافته که نشانگر این است که اتم‌ها جایگزیده نیستند و در فاز مایع قرار گرفته‌اند. همچنین با توجه به نمودار مشخص است که در حالت جامد اولین قله در فاصله $1/48\text{\AA}$ واقع شده است اما در حالت ذوب این قله به $1/42\text{\AA}$ کاهش یافته است. بنابراین گذار فاز از جامد به مایع سبب کوتاه‌تر شدن پیوندهای C=C شکل گرفته در زنجیره‌ها می‌شود. شکل 6g گرافن را که در اثر تغییر فاز از جامد به مایع به زنجیره‌هایی از کربن تبدیل شده است را نشان می‌دهد. شکل 7a نیز نشان می‌دهد که E_F در ساختار یک سویه C_4F در دمای تقریبی 2400 K به دلیل واجذبی از حالت خطی خارج شده و افزایش چشمگیری می‌یابد در حالی که نمودار E_C با افزایش دما در این شکل، تقریباً به صورت خطی افزایش داشته و نشان می‌دهد اتم‌های کربن از ساختار تا دمای 2600 K جدا نمی‌شوند.

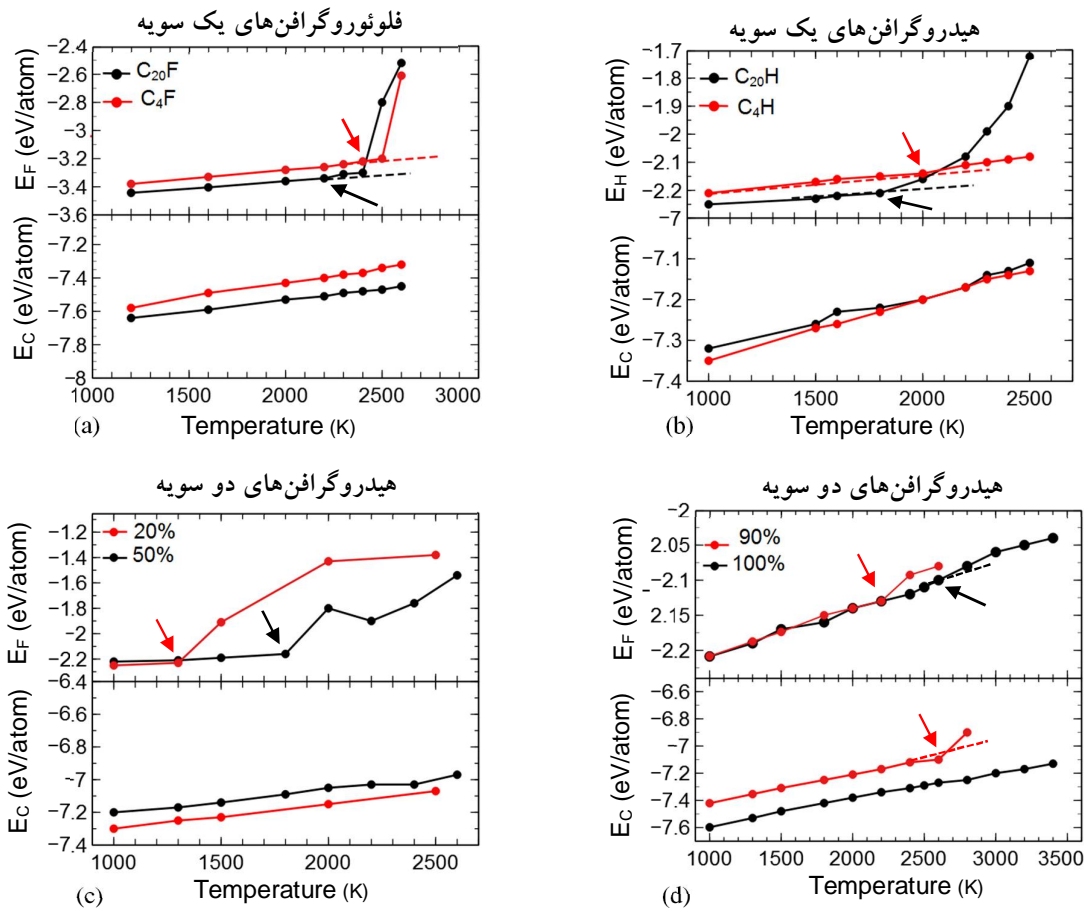


شکل 6. a: E_C و E_F برای ساختار فلئوروگرافن یک سویه C_4F در دماهای 2200 K و 2400 K را نشان می‌دهد. هیچ‌گونه تغییرات رفتاری در دمای 2200 K مشاهده نمی‌شود به همین دلیل نمودارهای E_C و E_F در دمای 2200 K حول مقدار ثابتی در حال نوسان هستند. اما در دمای 2400 K به دلیل واجذبی اتم‌های فلئور، E_F در حال افزایش و به دلیل شکل‌گیری حفره، E_C نیز از نوسان حول مقدار ثابت خارج شده است. b: ساختار در دمای 2400 K در حین واجذبی و ایجاد حفره در ساختار گرافن به دلیل شکسته شدن برخی از پیوندهای C-C بدون جدا شدن اتم‌های کربن از ساختار را نشان می‌دهد. این حفره با کادراهای زرد رنگ مشخص و بزرگ‌نمایی شده است. c: E_C و E_F را برای این ساختار در دمای 3500 K و 3800 K نشان می‌دهد. به دلیل واجذبی کلی، E_F به صفر رسیده است. در دمای 3500 K، به دلیل جدا شدن CF_2 در 28 ps پس از شبیه‌سازی E_C افزایش لحظه‌ای دارد. اما در دمای 3800 K، در مدت زمان بین 10 ps تا 40 ps، به دلیل جدا شدن یک CF_2 و سه اتم کربن دیگر ناملاطامتی در این محدوده زمانی در نمودار E_C دیده می‌شود. d: ساختار در دمای 3500 K حین جدا شدن مولکول CF_2 که با کادراهای زرد رنگ مشخص و بزرگ‌نمایی شده است. این CF_2 که از ساختار جدا شده به منظور تمایز با سایر اتم‌ها با رنگ متفاوتی نشان داده شده است. e: نمودار انرژی کل این ساختار در دمای 3500 K و 3800 K نشان می‌دهد که پس از جدا شدن اتم‌های کربن، گرافن خالص که دارای نقص است به حالت پایدار رسیده است. خط چین سبز نشان‌دهنده زمانی است که CF_2 در دمای 3500 K از ساختار جدا می‌شود و خط چین آبی زمانی که CF_2 و سه اتم کربن دیگر در دمای 3800 K از ساختار جدا می‌شوند را نشان می‌دهد. f: تابع توزیع شعاعی (C-C) را در دمای 4000 K (فاز جامد) و 4200 K (فاز مایع) را نشان می‌دهد. g: شمایی از ذوب ساختار فلئوروگرافن یک سویه C_4F در دمای 4200 K که تمامی اتم‌های فلئور از ساختار جدا شده‌اند را نشان می‌دهد.

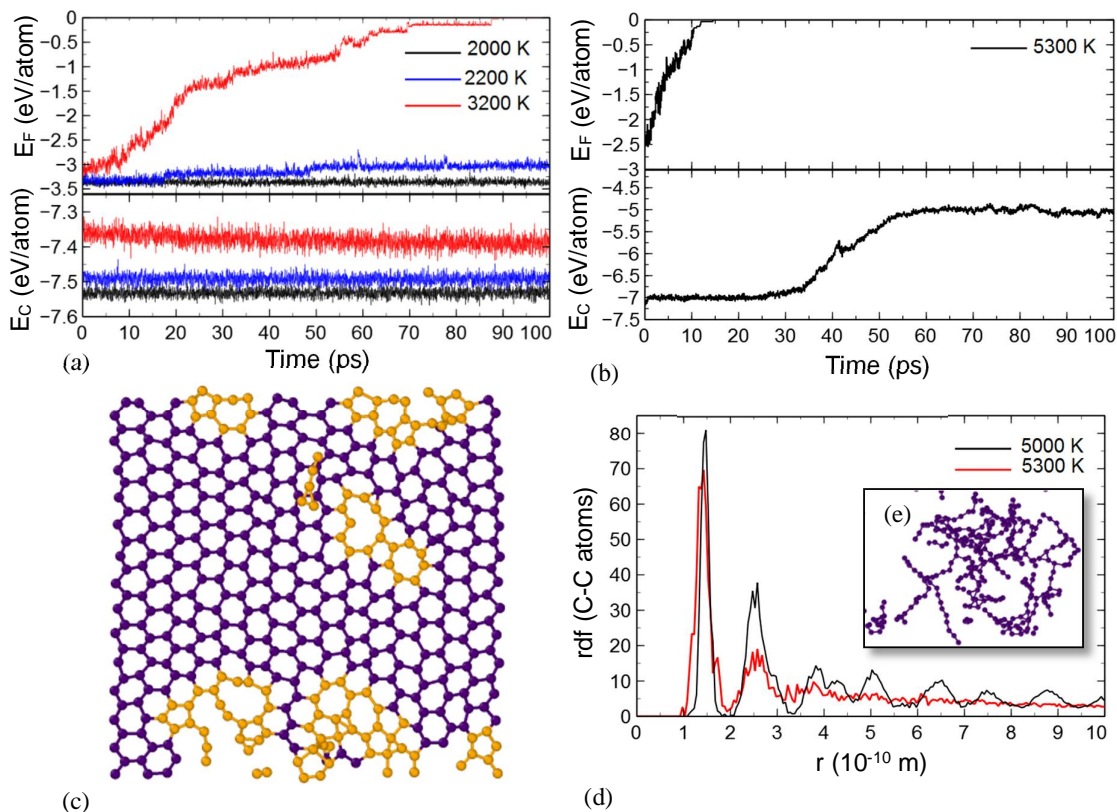
فلوئورورگرافن یک سوپه $C_{20}F$

اینک به منظور درک بهتر تحولات ناشی از افزایش دما در ساختارهای یک سوپه، به صورت تصادفی از فلوئورها در ساختار $C_{4}F$ حذف کردیم تا به ساختار $C_{20}F$ دست یابیم. نتایج به دست آمده از تحول انرژی پتانسیل برای هر اتم فلوئور همانند ساختار CF_4 است، با این تفاوت که در این ساختار با توجه به شکل 7a و جدول 2 واجذبی اتم‌های فلوئور در دمای پایین‌تر (K) 2200 اتفاق می‌افتد. فرآیند واجذبی اتم‌های فلوئور در این ساختار بدون به وجود آمدن نقص در ساختار گرافن تا دمای 2600K در این شکل مشخص است. افزایش E_F طی چند مرحله در دمای 2200K در شکل 8a نیز نشان‌دهنده واجذبی است، به منظور مقایسه E_F را در دمای 2000K که هیچ واجذبی صورت نگرفته است و حول مقدار ثابتی در نوسان است نشان داده شده است. این در حالی است که E_C در هر دو دما حول و حوش مقدار ثابتی در حال نوسان است. با افزایش دما سرعت واجذبی اتم‌های فلوئور افزایش می‌یابد تا اینکه در دمای 3200K تمامی اتم‌های فلوئور از ساختار جدا شده و گرافن خالص بدون حفره و نقص باقی می‌ماند. نمودار E_F برای این دما در شکل 8a از ابتدای شبیه‌سازی در حال افزایش است تا اینکه صفر می‌شود. صفر شدن این انرژی به معنای شکسته شدن تمامی پیوندهای $C-F$ است. نمودار E_C در این دما نشان می‌دهد که با واجذبی اتم‌های فلوئور، انرژی پتانسیل اتم‌های کربن با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. بنابراین در این دما انتظار می‌رود ساختار گرافن بعد از واجذبی اتم‌های فلوئور مستحکم‌تر شود، در واقع پیوندهای $C-C$ قوی‌تر شوند. با افزایش دما روند واجذبی سریع‌تر شده و ساختار در مدت زمان کمتری به گرافن خالص بدون حفره تبدیل می‌شود تا اینکه سرانجام در دمای 5300K، پس از واجذبی اتم‌های فلوئور، گرافن

گذار فاز از جامد به مایع را می‌پیماید و کل ساختار گرافن تبدیل به زنجیره‌هایی تو در تو از کربن می‌شود. افزایش E_C و E_F در شکل 8b با زمان بیانگر واجذبی و تغییر گذار است. لازم به ذکر است که در دمای 5300K پس از واجذبی اتم‌های فلوئور در ساختار گرافن برخی از پیوندهای $C-C$ شکسته می‌شوند و نظم گرافن از بین می‌رود. همان‌گونه که در شکل 8c مشخص است در ساختار گرافن حلقه‌های چهار، پنج، شش، هفت و ده ضلعی مشاهده می‌شود. این حلقه‌ها با رنگ متفاوت نشان داده شده‌اند. در واقع این بی‌نظمی‌های صورت گرفته نشانه‌های اولیه از تغییر گذار از فاز جامد به مایع است که در نهایت کل گرافن به صورت زنجیره‌هایی از کربن تبدیل می‌شود. همانند ساختار $C_{4}F$ تعداد و فاصله قله‌های موجود در تابع توزیع شعاعی $C-C$ در دمای 5300K نسبت به دمای 5000 K کاهش یافته است (شکل 8d). نقطه ذوب گرافن به دست آمده مطابق با نتایج قبلی است [43] و [17]. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت ساختار $C_{4}F$ از لحاظ دمایی پایدارتر از $C_{20}F$ است زیرا واجذبی در دمای بالاتری اتفاق می‌افتد، بنابراین پیوندهای $C-F$ در این ساختار انرژی بیشتری برای شکستن نسبت به ساختار $C_{20}F$ نیاز دارند. از سوی دیگر جدا شدن پیوندهای $C-F$ و یا CF_2 در فلوئورورگرافن یک سوپه $C_{4}F$ در دماهای بالا نشان‌دهنده قوی بودن پیوندهای $C-F$ است، زیرا به جای اینکه پیوند $C-F$ شکسته شود، پیوندهای $C-C$ شکسته می‌شوند که منجر به جدا شدن $C-F$ و یا CF_2 می‌شود.



شکل 7. تغییرات E_C و E_F با افزایش دما در ساختارهای فلئوروگرافن یک سویه ($C_{20}F$ و C_4F)، تغییرات E_C و E_H با افزایش دما در ساختارهای هیدروگرافن یک سویه ($C_{20}H$ و C_4H) و دو سویه با غلظت‌های ($\eta = 100\%$ ، 90% ، 50% ، 20%) را نشان می‌دهد. a: تغییرات E_C و E_F با افزایش دما در ساختار فلئوروگرافن یک سویه $C_{20}F$ و C_4F . b: تغییرات E_C و E_H با افزایش دما در ساختارهای هیدروگرافن یک سویه $C_{20}H$ و C_4H . c: تغییرات E_C و E_H با افزایش دما در ساختارهای هیدروگرافن دو سویه با غلظت‌های 20% ، 50% ، 90% و 100% را نشان می‌دهند. علامت مشخص شده بر روی نمودار E_F و E_H افزایش انرژی بر اثر تبخیر را نشان می‌دهند. همچنین نقطه نشان داده شده بر روی نمودارهای E_C نقطه‌ای است که پس از آن دما، انرژی بر اثر شکسته شدن برخی از پیوندهای C-C افزایش یافته است.



شکل 8. a: E_F و E_C برای ساختار فلئوروگرافن یک سویه $C_{20}F$ در دماهای 2000K، 2200K و 3200K را نشان می‌دهد. هیچ‌گونه تغییرات رفتاری در دمای 2000K مشاهده نمی‌شود به‌همین دلیل نمودارهای E_F و E_C در دمای 2000K حول مقدار ثابتی در حال نوسان هستند. اما در دمای 2200K به‌دلیل واژذبی اتم‌های فلئور، E_F در چند مرحله افزایش یافته است در حالی که E_C حول مقدار ثابت در حال نوسان است. در دمای 3200K، E_F به صفر رسیده است که نشان‌دهنده شکسته شدن تمامی پیوندهای C-F است. اما E_C با کاهش تعداد اتم‌های فلئور، به‌صورت خطی با شیب بسیار کمی کاهش یافته است. (b) E_F و E_C این ساختار را در دمای 5300K که نقطه گذار از فاز جامد به مایع است را نشان می‌دهد. به‌دلیل واژذبی کلی، E_F به صفر رسیده است و E_C به‌دلیل شکسته شدن پیوندهای C-C افزایش یافته است. c: ساختار را در دمای 5300K پس از واژذبی کل اتم‌های فلئور و در مرحله اولیه گذار فاز نشان می‌دهد. در این شکل بی‌نظمی‌های ایجاد شده شامل حلقه‌های چهار، پنج، شش، هفت و ده ضلعی با رنگ متفاوت نشان داده شده است. d: تابع توزیع شعاعی (C-C) را در دمای 5000K (فاز جامد) و 5300K (فاز مایع) را نشان می‌دهد. e: شمایی از ذوب ساختار فلئوروگرافن یک سویه $C_{20}F$ در دمای 5300K که تمامی اتم‌های فلئور از ساختار جدا شده‌اند را نشان می‌دهد.

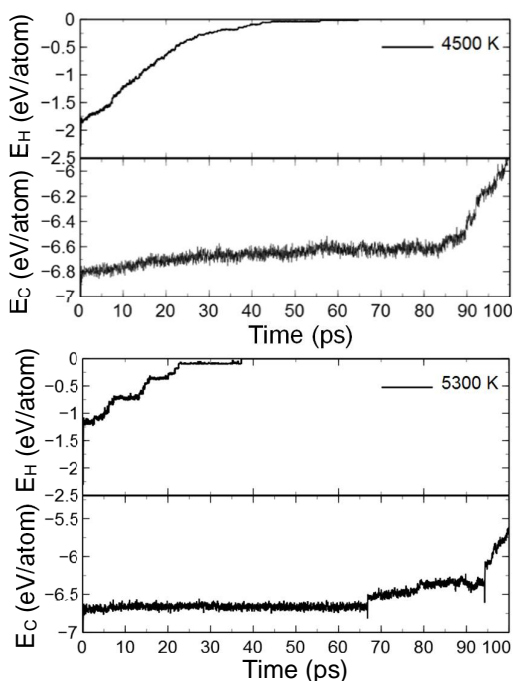
افزایش دما، واژذبی اتم‌های هیدروژن قبل از گذار فاز جامد به مایع گرافن است. اما دمایی که منجر به جدا شدن اتم‌های آلانئیده از ساختار می‌شود برای غلظت‌های مختلف و یک سویه و دو سویه بودن متفاوت است.

ساختارهای هیدروگرافن یک سویه

با بررسی ساختار هندسی و انرژی پتانسیل ساختارهای C_4H و $C_{20}H$ با افزایش دما به این نتیجه

هیدروگرافن‌های یک و دو سویه

در این بخش ساختارهای هیدروگرافن با غلظت‌های مشابه ساختارهای فلئوروگرافن یک و دو سویه به‌منظور مقایسه و در شرایط یکسان مورد مطالعه قرار داده‌ایم و دریافتیم که رفتار ساختارهای هیدروگرافن با افزایش دما برخلاف فلئوروگرافن‌ها، مستقل از یک و دو سویه بودن و یا میزان غلظت اتم‌های هیدروژن است. در واقع در تمامی ساختارها رفتار غالب با



شکل 9. a: E_C و E_H برای ساختار هیدروگرافن یک سویه C_4H را در دمای 4500K که نقطه گذار از فاز جامد به مایع است را نشان می‌دهد. به دلیل واجذبی کلی، E_H به صفر رسیده است و E_C به دلیل شکسته شدن پیوندهای C-C افزایش یافته است. (b) E_C و E_H برای ساختار هیدروگرافن یک سویه $C_{20}H$ در دمای 5300K (نقطه گذار از فاز جامد به مایع) را نشان می‌دهد.

ساختارهای هیدروگرافن دو سویه

همان‌طور که گفته شد در تمامی هیدروگرافن‌های دو سویه با غلظت‌های مورد بررسی بر خلاف فلوئوروگرافن‌های دو سویه 50% و 90%، $\eta = 100\%$ واجذبی شکل می‌گیرد. جدول 2 و پیکان‌های روی نمودار E_H در شکل 7(c,d) شروع فرآیند واجذبی را نشان می‌دهند. در ساختار هیدروگرافن دو سویه با آرایش کامل، شاهد این هستیم که واجذبی در دمای بالاتری نسبت به سایر هیدروگرافن‌های دو سویه رخ می‌دهد که این دما در تطابق با پژوهش‌های پیشین است [5]. این رفتار امکان دارد به دلیل این باشد که این

رسیدیم که اولین واجذبی اتم هیدروژن در این ساختارها به ترتیب همانگونه که در جدول 2 ذکر شده است در دماهای 2200K و 2000K روی می‌دهد. پیکان‌ها در نمودار E_H در شکل 7b شروع فرآیند واجذبی اتم‌های هیدروژن برای ساختارهای C_4H و $C_{20}H$ را نشان می‌دهند. درحالی که نمودار E_C به صورت خطی رفتار می‌کند. در هر دو ساختار واجذبی در لحظه اولیه شبیه‌سازی صورت می‌گیرد. در این دو ساختار اتم‌های آلتایده قبل از فرآیند ذوب از گرافن جدا می‌شوند. در واقع، هنگامی که به سیستم گرما می‌دهیم، اتم‌های هیدروژن تخییر می‌شوند تا انرژی کل را کاهش دهند، پس از آن سیستم همانند گرافن خالص رفتار می‌کند. تا اینکه در دمای 4500K، ساختار C_4H پس از واجذبی تمامی اتم‌های هیدروژن فرآیند گذار به مایع را طی می‌کند. افزایش E_C و E_H در شکل 9a به ترتیب نشانگر واجذبی و گذار فاز از جامد به مایع است. این فرآیند در ساختار $C_{20}H$ طبق نمودارهای E_C و E_H در شکل 9b، در دمای 5300K (دمای ذوب گرافن) رخ می‌دهد.

با مقایسه ساختارهای فلوئوروگرافن و هیدروگرافن یک سویه دریافتیم که روند واجذبی در ساختار $C_{20}F$ ($C_{20}H$) در دمای پایین‌تری نسبت به C_4F (C_4H) رخ می‌دهد و همچنین با سرعت بیشتری به گرافن خالص بدون حفره تبدیل می‌شوند و سپس گرافن خالص بدون حفره در دمای 5300K ذوب می‌شود، در حالی که در ساختار C_4F ، ایجاد نقص در گرافن در اثر جدا شدن اتم‌های کربن در ساختار باعث می‌شود بی‌نظمی در سطح گرافن گسترش یابد و فرآیند ذوب در دمای 4200K اتفاق بیفتد. در ساختار C_4H پس از واجذبی تمامی هیدروژن‌ها گرافن حفره‌دار در دمای 4500K ذوب می‌شود.

نتیجه‌گیری

فلوئوروگرافن‌ها به دلیل نازکی ساختار و گسترده بودن شکاف الکترونی‌شان توجه بسیاری را در صنایع الکترونیک به‌عنوان دی‌الکتریک و یا لایه‌های اصلاح شده در ترانزیستورها به‌خود جذب کرده‌اند [46-47]. از جمله کاربردهای دیگر این ساختارها با غلظت آلایندگی مختلف در فناوری سلول‌های خورشیدی است که مشخص شده‌است که الکترودهایی که با ساختارهای فلوئوروگرافن اصلاح شده اند عملکرد بهتری را نسبت به گرافن دارند [48-49]. همچنین ساختارهای فلوئوروگرافن در کاربردهای الکتروکاتالیستی نیز مؤثر هستند. مطالعات تئوری نشان داده‌اند که فلوئوروگرافن با آلایش پاره‌ای می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیزور مؤثر بدون فلز برای واکنش کاهش اکسیژن (Oxygen reduction reaction) عمل کند [50-51]. با توجه به کاربرد گسترده ساختارهای فلوئوروگرافن ما به دنبال یافتن پایداری دمایی این ساختارها با غلظت‌های مختلف و مقایسه آنها بوده‌ایم.

ساختار فلوئوروگرافن دوسویه با آلایش کامل بالاترین دمای پایداری را دارد. این ساختار تا دمای 2700K پایدار است که حدود 400K بیشتر از ساختار فلوئوروگرافن یک سویه C_4F است. افزایش دما در این ساختار دو سویه کامل باعث شکل‌گیری زنجیره‌هایی از کربن و فلوئور می‌شود. در ساختار هیدروگرافن دو سویه با آلایش کامل تشکیل زنجیره‌هایی از اتم‌های هیدروژن و کربن در فرآیند افزایش دما تا نقطه ذوب مشاهده نشد. افزایش دما موجب واجدبی تدریجی اتم‌های هیدروژن می‌شود. در ساختارهای فلوئوروگرافن و هیدروگرافن یک سویه و هیدروگرافن

ساختار کمترین میزان اعوجاجات با افزایش دما در مقایسه با غلظت‌های دیگر دارد، زیرا همه اتم‌های کربن به‌صورت SP^3 هیبرید شده‌اند و ساختار مستحکم‌تری را نسبت به سایر غلظت‌ها دارد [19]. در فرآیند واجدبی اتم‌های هیدروژن از ساختار هیدروگرافن دو سویه با آلایش کامل، بیشتر اتم‌های هیدروژن به‌گونه‌ای از ساختار جدا می‌شوند که مسیرهای زیگزاگی را بر روی گرافن می‌پیمایند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که انرژی لازم برای شکستن پیوندهای $C-H$ در مسیرهای زیگزاگی نسبت به مسیرهای آرمچیر و هگزگونالی کمتر است. ساختار هیدروگرافن دو سویه با آلایش کامل دمای واجدبی بالاتری نسبت به هیدروگرافن‌های یک سویه دارد. این نتیجه با داده‌های پیشین که نشان داده‌اند در ساختارهای هیدروگرافن دو سویه با آلایش کامل به دلیل هیبرید SP^3 اتم‌های کربن، پیوند $C-H$ محکم‌تر و از پایداری بالاتری نسبت به C_4H و سایر هیدروگرافن‌های یک سویه برخوردارند، تطابق دارد [44]. همچنین ساختارهای هیدروگرافن دو سویه با آلایش کامل به‌نظر نمی‌رسد به‌اندازه ساختارهای فلوئوروگرافن دو سویه با آلایش کامل با افزایش دما پایدار باشد، زیرا در ساختار فلوئوروگرافن دو سویه با آلایش کامل پیوندهای $C-F$ چنان قوی هستند که از اتم‌های کربن جدا نمی‌شوند بلکه پیوندهای $C-C$ شکسته می‌شوند. همچنین نتایج پیشین نشان داده‌اند که انرژی بستگی¹ برای $C-F$ و $C-H$ در این ساختارها به ترتیب $-2/864\text{eV}$ و $-2/481\text{eV}$ است [45]. همچنین اختلاف زیادی بین انرژی تشکیل F_2^2 در فلوئوروگرافن دو سویه کامل ($-0/808\text{ eV}$) و H_2 در ساختار هیدروگرافن دوسویه کامل ($-0/097\text{ eV}$) وجود دارد که سبب پایداری دمایی بالاتر فلوئوروگرافن دو سویه با آلایش کامل می‌شود [42].

² Formation Energy¹ Binding Energy

[5] L.A. Openov, A.I. Podlivaev. "Thermal desorption of hydrogen from graphane." *Technical Physics Letters* **36** 1 (2010): 31-33.
<https://doi.org/10.1134/s1063785010010104>

[6] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H. Dommett, G. Evmenenko & R.S. Ruoff. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **448** 7152 (2007) 457.
<https://doi.org/10.1038/nature06016>

[7] Li, B., Zhou, L., Wu, D., Peng, H., Yan, K., Zhou, Y., & Liu, Z. Photochemical chlorination of graphene. *ACS nano* **5** 7 (2011) 5957-5961.
<https://doi.org/10.1021/nm201731t>

[8] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, M.I. Katsnelson, Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon, *small* **6** 24 (2010) 2877-2884.
<https://doi.org/10.1002/sml.201001555>

[9] F. Karlicky, M. Otyepka. Band gaps and optical spectra of chlorographene, fluorographene and graphane from G0W0, GW0 and GW calculations on top of PBE and HSE06 orbitals. *Journal of chemical theory and computation* **9** 9 (2013) 4155-4164. <https://doi.org/10.1021/ct400476r>

[10] Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito. On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC. *Carbon* **42** 15 (2004) 3243-3249.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.012>

[11] F. Karlicky, K. Kumara Ramanatha Datta, M. Otyepka, R. Zboril. Halogenated graphenes: rapidly growing family of graphene derivatives, *ACS nano* **7** 8 (2013) 6434-6464.
<https://doi.org/10.1021/nm4024027>

[12] X. Gao, X.S. Tang. Effective reduction of graphene oxide thin films by a fluorinating agent: diethylaminosulfur

دو سویه زنجیره‌های پلیمری شامل (C_nH_m) و یا (C_nF_m) مشاهده نمی‌شود. ساختار فلوروگرافن یک سویه C_4F تا دمای 2300K پایدار است. این ساختار از نظر دمایی بالاترین پایداری را در بین ساختارهای یک سویه دارد. ما نشان دادیم که ساختار مشابه آن از هیدروگرافن (C_4H) حدود 200K پایین‌تر، یعنی تا 2100 K پایدار است. همچنین با کاهش غلظت فلوئور پایداری کاهش می‌یابد چنانچه پایداری ساختار $C_{20}F$ تا دمای 2100K است ولی بالاتر از ساختار $C_{20}H$ که تا دمای 1900K است، می‌باشد. بنابراین دمای واجذبی هیدروژن در تمامی ساختارهای هیدروگرافن یک سویه همانگونه که انتظار می‌رود پایین‌تر از دمای واجذبی فلوئور در ساختارهای فلوئوروگرافن یک سویه متناظر با آن است.

مرجع‌ها

[1] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *nature* **457** (7230) 706-710. (2009)
<https://doi.org/10.1038/nature07719>

[2] W. Jin, Electronic Structure and Surface Physics of Two-dimensional Material Molybdenum Disulfide. *Columbia University* (2017).
<https://doi.org/10.7916/D8BC4047>

[3] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie. Progress in the functional modification of graphene /graphene oxide: A review. *RSC Adv* **10** (2020) 15328-15345.
<https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>

[4] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, K.S. Novoselov. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science* **323** 5914 (2009) 610-613.
<https://doi.org/10.1126/science.1167130>

- behavior of graphane. *Physical Review B* **86** 4 (2012) 041408 <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.041408>
- [20] J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, E.S. Snow. Properties of fluorinated graphene films. *Nano letters* **10** 8 (2010) 3001-3005. <https://doi.org/10.1021/nl101437p>
- [21] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics* **117** 1 (1995) 1-19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- [22] A.C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A* **105** 41 (2001) 9396-9409. <https://doi.org/10.1021/jp004368u>
- [23] A.C. van Duin, J.S.S. Damsté. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry* **34** 4 (2003) 515-526. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(02\)00247-4](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(02)00247-4)
- [24] K. Chenoweth, A.C. Van Duin, W.A. Goddard. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *Physical Chemistry A* **112** 5 (2008) 1040-1053. <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
- [25] F. Castro-Marciano, A.M. Kamat, M.F. Russo Jr, A.C. van Duin, J.P. Mathews. Combustion of an Illinois No. 6 coal char simulated using an atomistic char representation and the ReaxFF reactive force field. *Combustion and Flame* **159** 3 (2012) 1272-1285. <https://doi.org/10.1016/j.2011.10.022>
- [26] A. Sadeghi, M. Neek-Amal, G.R. Berdiyrov, F.M. Peeters. Diffusion of Fluorine on and between Graphene Layers. *Physical Review B* **91** 1 (2015) 014304. <https://doi.org/10.1103/physrevb.91.014304>
- [27] F. Karlický, R. Zbořil, M. Otyepka. Band gaps and structural properties of trifluoride. *Carbon* **76** (2014) 133-140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.059>
- [13] M. Dubecký, F. Karlický, S. Minárik, L. Mitas. Fundamental gap of fluorographene by many-body GW and fixed-node diffusion Monte Carlo methods. *The Journal of Chemical Physics* **14** 153 (18) (2020) 184706. <https://doi.org/10.1063/5.0030952>
- [14] R. Zbořil, F. Karlický, A.B. Bourlinos, T.A. Steriotis, A. Stubos, V. Georgakilas, M. Otyepka. Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to grapheme, *small* **6** 24 (2010) 2885-2891. <https://doi.org/10.1002/sml.201001401>
- [15] H.Y. Liu, Z.F. Hou, C.H. Hu, Y. Yang, Z.Z. Zhu. Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene with different coverage of fluorine. *The Journal of Physical Chemistry C* **116** 34 (2012) 18193-18201. <https://doi.org/10.1021/jp303279r>
- [16] T.L. Makarova, A.L. Shelankov, A.A. Zyrianova, A.I. Veinger, T.V. Tisnek, E. Lähderanta, D.V. Pinakov. Edge state magnetism in zigzag-interfaced graphene via spin susceptibility measurements. *Scientific reports* **5** (2015) 13382. <https://doi.org/10.1038/srep13382>
- [17] S.K. Singh, S. Costamagna, M. Neek-Amal, F.M. Peeters. Melting of partially fluorinated graphene: From detachment of fluorine atoms to large defects and random coils. *The Journal of Physical Chemistry C* **118** 8 (2014) 4460-4464. <https://doi.org/10.1021/jp4109333>
- [18] S.K. Singh, S.G. Srinivasan, M. NeekAmal, S. Costamagna, A.C. Van Duin, F.M. Peeters. Thermal properties of fluorinated graphene. *Physical Review B* **87** 10 (2013) 104114. <https://doi.org/10.1103/physrevb.87.104114>
- [19] S. Costamagna, M. Neek-Amal, J.H. Los, F.M. Peeters. Thermal rippling

202202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/20/202202>
- [36] E. Ganz, A.B. Ganz, L.M. Yang, M. Dornfeld. The initial stages of melting of graphene between 4000 K and 6000 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19** 5 (2017) 3756-3762. <https://doi.org/10.1039/c6cp06940a>
- [37] B.S. Pujari, S. Gusarov, M. Brett, A. Kovalenko. Single-side-hydrogenated graphene: Density functional theory predictions. *Physical Review B* **84** 4 (2011) 041402. <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.041402>
- [38] J.C. Charlier, X. Gonze, J.P. Michenaud. First-principles study of graphite monofluoride (CF) n. *Physical Review B* **47** 24 (1993) 16162. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.16162>
- [39] F. Sette, J. Stöhr, A.P. Hitchcock. Correlation between intramolecular bond lengths and K-shell σ -shape resonances in gas-phase molecules. *Chemical physics letters* **110** 5 (1984) 517-520. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)87082-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)87082-7)
- [40] D. O'Hagan. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond. *Chemical Society Reviews* **37** 2 (2008) 308-319. <https://doi.org/10.1039/b711844a>
- [41] Z. Ao, Q. Jiang, S. Li, H. Liu, F.M. Peeters, S. Li, G. Wang. Enhancement of the stability of fluorine atoms on defective graphene and at graphene/fluorographene interface. *ACS applied materials & interfaces* **7** 35 (2015) 19659-19665. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04319>
- [42] J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin. Solid-state NMR study of the post-fluorination of (C₂F₅)_n fluorine- GIC. *The Journal of Physical Chemistry B* **111** 51 (2007) 14143-14151. <https://doi.org/10.1021/jp076170g>
- graphene halides and their derivatives: A hybrid functional study with localized orbital basis sets. *The Journal of chemical physics* **137** 3 (2012) 034709. <https://doi.org/10.1063/1.4736998>
- [28] V.I. Artyukhov, L.A. Chernozatonskii. Structure and layer interaction in carbon monofluoride and graphane: A comparative computational study. *The Journal of Physical Chemistry A* **114** 16 (2010) 5389-5396. <https://doi.org/10.1021/jp1003566>
- [29] M.F. Møller. A scaled conjugate gradient algorithm for fast supervised learning. *Neural networks* **6** 4 (1993) 525-533. [https://doi.org/10.1016/s0893-6080\(05\)80056-5](https://doi.org/10.1016/s0893-6080(05)80056-5)
- [30] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics* **52** 2 (1984) 255-268. <https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
- [31] W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A* **31** 3 (1985) 1695. <https://doi.org/10.1103/physreva.31.1695>
- [32] O. Leenaerts, H. Peelaers, A.D. Hernández-Nieves, B. Partoens, F.M. Peeters. First principles investigation of graphene fluoride and graphane. *Physical Review B* **82** 19 (2010) 195436. <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.195436>
- [33] A.R. Leach. (2001). *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education.
- [34] A. Satoh. *Introduction to molecular-microsimulation for colloidal dispersions*. Elsevier, (2003). [https://doi.org/10.1016/s1383-7303\(03\)80029-7](https://doi.org/10.1016/s1383-7303(03)80029-7)
- [35] K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson. Melting of graphene: from two to one dimension. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** 20 (2011)

<http://dx.doi.org/10.1002/Fs11249-015-0586-2>

[49] K.I. Ho, M. Boutchich, C.Y. Su, R. Moreddu, E.S.R. Marianathan, L. Montes, C.S. Lai. A self-Aligned High-Mobility graphene transistor decoupling the channel with fluoro-graphene to reduce scattering. *Advanced Materials* **27** (2015) 6519–6525. <https://doi.org/10.1002/adma.201502544>

[50] J. Zhao, C.R. Cabrera, Z. Xia, Z. Chen. Single-sided fluorine-functionalized graphene: a metal-free electrocatalyst with high efficiency for oxygen reduction reaction. *Carbon* **104** (2016) 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.004>

[51] D.D. Chronopoulos, A. Bakandritsos, M. Pykal, R. Zbořil, M. Otyepka. Chemistry, properties, and applications of fluorographene. *Applied materials today* **9** (2017) 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.004>

[52] S. Behzad, R. Chegel. Investigation of the electro-optical properties of graphene with BC3 substrate. *Journal of reaserch on many body systems* **8** 16 (2018) 21-27. <https://dx.doi.org/10.22055/jrmbms.2018.13633>

[53] A. Behrouzikia, A. Shafiekhani. Theoretical study of effect of nickel and gold impurities on electronic properties of graphene using Density functional theory. *Journal of reaserch on many body systems* **9** 1 (2019) 25-32. <https://dx.doi.org/10.22055/jrmbms.2019.14584>

[43] Y.D. Fomin, V.V. Brazhkin. Comparative study of melting of graphite and graphene. *Carbon* **157** (2020) 767-778. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.065>

[44] D. Yi, L. Yang, S. Xie, A. Saxena. Stability of hydrogenated graphene: a first-principles study. *RSC Advances* **5** 26 (2015) 20617-20622. <https://doi.org/10.1039/c5ra00004a>

[45] F. Marsusi, N.D. Drummond, M.J. Verstraete. The physics of single-side fluorination of graphene: DFT and DFT+U studies. *Carbon* **144** (2019) 615-627. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.089>

[46] K.I. Ho, C.H. Huang, J.H. Liao, W. Zhang, L.J. Li, C.S. Lai, C.Y. Su. Fluorinated graphene as high-performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics, *Scientific Reports* **4** (2014) 5893. <https://doi.org/10.1038/srep05893>

[47] M. Zhu, X. Xie, Y. Guo, P. Chen, X. Ou, G. Yu, M. Liu. Fluorographenenanosheets with broad solvent dispersibility and their applications as a modified layer in organic field-effect transistors, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013) 20992–21000. <https://doi.org/10.1039/C3CP53383B>

[48] K. Hou, P. Gong, J. Wang, Z. Yang, L. Ma, S. Yang, Construction of highly ordered fluorinated graphene composite coatings with various fluorine contents for enhanced lubrication performance, *Tribology Letters* **60** (2015) 6.