



شبیه سازی نانو لوله های کربنی و سیلیکونی در محلول

سپیده کتابی*، هاله هاشمی حائری

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شرق (قیامدشت)، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، قیامدشت، تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۶/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۸/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۹/۱۴

چکیده

ابتدا نانو لوله های چند لایه ای کربن- سیلیکون با ابعاد مختلف به عنوان ساختار اولیه ماده حل شده در شبیه سازی مدل سازی شدند و در داخل معکبی از حلال قرار گرفتند. سپس شبیه سازی مونت کارلو با استفاده از تکنیک نمونه برداری متروپولیس در مجموعه کانونی (T, V, N) به اجرا گذاشته شد. پس از تولید چند صد هزار پیکر بندی نهایتاً سیستم به تعادل رسیده و بهینه می گردد. بدین ترتیب اثر قطر و همچنین نوع نانولوله را بر حلالیت آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حلالیت نانولوله های کربنی وابسته به قطر نیست در حالی که در مورد نانو لوله های سیلیکونی به قطر نانولوله داخلی بستگی دارد.

واژه های کلیدی: سازی مونت کارلو، نانولوله کربنی، نانولوله سیلیکونی، تابع توزیع شعاعی، انحلال.

*عهده دار مکاتبات: سپیده کتابی

نشانی: تهران- جاده خاوران- شهرک قیامدشت- خیابان شهید باهنر- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق (قیامدشت)

تلفن: ۰۲۱-۳۳۵۸۴۹۱۱ پست الکترونیکی: sketabi@qdiau.ac.ir

۱. مقدمه

نانو ساختارها، ترکیبات مفیدی در سنتز کاتالیست ها، دستگاه های الکترونیکی در مقیاس نانو و بسیاری از واکنش های جداسازی شیمیایی می باشند [۱]. این ترکیبات به علت قدرت مکانیکی [۲] خواص غیر معمول الکترونی [۳] و قابلیت استفاده به عنوان ذخیره کننده [۴-۵] بسیار مورد توجه می باشد.

نانو لوله های کربنی (CNTs) مورد توجه بسیاری از مطالعات بین رشته ای می باشند، به علت آن که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی هستند [۶-۷]. شکل و اندازه ی نانو لوله ها در بسیاری از مطالعات تجربی و تئوری مورد توجه می باشد [۸].

این ترکیبات چه تک لایه ای (SWCNTs) و چه چند لایه ای (MWCNTs) می توانند به عنوان نانو سیم های کوانتومی، کاتالیست ها، سنسور های شیمیایی [۹] و جاذب و ذخیره کننده هیدروژن و سایر گازها [۱۰-۱۳] مورد استفاده قرار گیرند.

به علاوه خواص دیگری چون: سطح ویژه بزرگ و چگالی کم آن ها مورد توجه بسیاری از حوزه های علوم از جمله بیوتکنولوژی می باشد [۱۴]. نانولوله ها می توانند در دستگاههای نانوسیال، بیوسنسورها و... مورد استفاده قرار گیرند و این کاربرد آن ها مستقیماً وابسته به حلالیت آنها می باشد [۱۵-۱۶]. گذشته از آن در سیستم های بیولوژیکی با محیط های آبی مواجه ایم و از این جهت حلالیت نانو لوله ها بسیار حائز اهمیت می باشد. بنابراین مطالعه ی حلالیت نانولوله ها بسیار مورد توجه می باشد.

حلالیت نانولوله های کربنی نقش مهمی در خالص سازی آن ها و تغییرات لازم بر روی آنها دارد. تکنیک های متنوعی برای افزایش حلالیت نانولوله ها در حلال های آلی و معدنی وجود دارد. در واقع با افزایش حلالیت نانو لوله ها در آب تسهیلاتی در واکنش های شیمیایی، خالص سازی و جداسازی نانو لوله ها از ناخالصی های نامحلول در آب صورت می گیرد.

در این پژوهش حلالیت نانو لوله های چند لایه ای کربنی و سیلیکونی به روش شبیه سازی مونت کارلو مورد بررسی قرار گرفته است. نانو لوله های مورد مطالعه، نانو لوله های ۲ لایه کربنی خالص و سیلیکونی خالص می باشد. قطر نانو لوله ی داخلی را در نمونه های مختلف تغییر داده ایم ولی قطر نانو لوله ی خارجی ثابت نگه داشته شده است.

۲. روش های محاسباتی

۲-۱. تابع انرژی پتانسیل

انرژی پتانسیل کل یک سیستم شیمیایی مجموع انرژی پتانسیل داخلی، E_{internal} ، و انرژی پتانسیل خارجی، E_{external} ، می باشد.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{internal}} + E_{\text{external}} \quad (1)$$

تابع پتانسیل بین مولکولی برای سیستمها را مجموعی از سهم ندارد چون بین هسته ها در نظر می گیریم. انرژی های بر هم کنش بین هسته ها را با استفاده از تقریب جفتی (pair wise) پتانسیل محاسبه می کنیم.

$$E_{\text{ab}} = \sum_i^{\text{on a}} \sum_j^{\text{on b}} E_{ij}^{AB} \quad (2)$$

مدل پتانسیل مورد استفاده برای حلال (آب) مدل TIP۳ می باشد [۱۷-۱۸]. این مدل یک مدل سه سیتی است و مکانهای بر هم کنش بر روی اکسیژن و هیدروژنها قرار دارند. تابع پتانسیل TIP۳ بصورت زیر است:

$$E_{ij}^{AB} = (q_i q_j e^2 / r_{ij} + A_i A_j / r_{ij}^{12} - C_i C_j / r_{ij}^6) \quad (3)$$

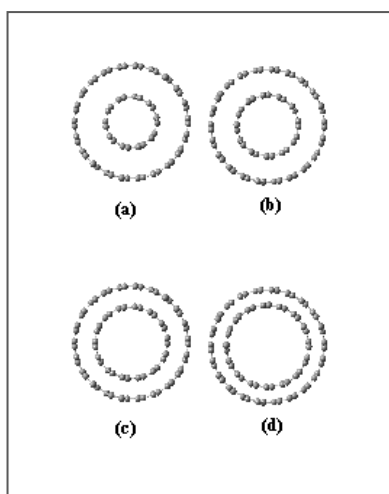
پارامترهای TIP۳ قبلاً تعیین شده اند [۱۷] و در جدول ۱ آورده شده است. پارامترهای لنارد جونز برای اتمهای کربن و سیلیکون نانولوله در جدول ۲ آمده است [۱۹-۲۱].

جدول ۱- پارامترهای TIP۳ برای آب.

Site	q	$\epsilon \cdot \text{kcal} \cdot \text{\AA}^{-1} / \text{mol}$	C^6 $\text{kcal} \cdot \text{\AA}^6 / \text{mol}$
O	-۰/۸۳۴	۵۸۲/۰	۵۹۵/۰
H	۰/۴۱۷	۰/۰	۰/۰

جدول ۲- پارامترهای لنارد- جونز برای اتمهای نانولوله.

Site	$\epsilon, \text{Kcal/mol}$	$\sigma, \text{\AA}$
C	۰/۰۸۰	۳/۵۰۰
Si	۰/۳۱۰	۳/۸۰۴



شکل ۱- نانو لوله های کربنی مورد استفاده (a) (55-11 MWCNT) (b) (66-11 MWCNT) (c) (77-11 MWCNT) (d) (88-11 MWCNT).

۲-۲. شبیه سازی مونت کارلوی نانولوله ها در آب

ابتدا ساختارهای نانولوله های مورد مطالعه در داخل معکبی از حلال قرار می گیرد. به این ترتیب که در پیکربندی نهایی آب مایع که در شبیه سازی قبلی بدست آمده است حفره ای ایجاد میشود و هر یک از نانولوله ها در آن قرار می گیرند. مولکولهای حلال به طریقی خارج میشوند که حجم و شکل حفره تقریباً برابر با حجم و شکل ماده حل شونده باشد. مکان و ساختار مولکول حل شده تا پایان شبیه سازی ثابت نگهداشته می شود. این ساختار پیکر بندی ابتدایی است. سپس مراحل متروپولیس مونت کارلو به اجرا گذاشته شده است. در تمامی مراحل شرایط مرزی، قطع پتانسیل کروی به اندازه نصف بعد جعبه و نمونه برداری متروپولیس به کار رفته است. پس از تولید چند صد هزار پیکر بندی نهایتاً سیستم به تعادل می رسد و بهینه می گردد. خلاصه ای از ساختارهای مورد استفاده و همچنین تعداد مولکولهای آب سیستم در جدول ۳ آمده است. برای مقایسه، شکل نانو لوله های کربنی نیز در شکل ۱ نشان داده شده اند.

جدول ۳- خلاصه ای از سیستم های کربن - سیلیسیوم مورد استفاده در شبیه سازی.

MWNT	Case	diameter(Å)	inter space (C)	interspace (Si)	N (C/Si)	N(H ₂ O)
Inner walls	55	6/785 (11/507)	8/142	13/81	90	3956
	66	8/142 (13/809)	6/785	11/508	108	3958
	77	9/499 (16/110)	5/428	9/207	126	3960
	88	10/856 (18/412)	4/071	6/905	144	3968
Outer wall	11	14/927 (259/317)			198	

جدول ۴- طول بهینه زنجیره مارکوف.

No. of configurations	1 ^o	1 ^o	2×1 ^o	3×1 ^o	4×1 ^o	5×1 ^o
Energy(kcal/mol)	-8/456	-9/333	-9/357	-9/358	-9/364	-9/363

حالی که شعاع اتمی سیلیسیوم 110 pm می باشد. انرژی انحلال بیشتر نانولوله ی سیلیکونی ناشی از اندازه ی بزرگ آن می باشد که می تواند برهم کنش بیشتری بین مولکول های آب و سطح نانو لوله برقرار کند.

عامل دیگری که بایستی مورد توجه قرار گیرد فضای بین دیواره ی داخلی و خارجی نانو لوله میباشد که ظرفیت بالاتری را نسبت به نانو لوله ی تک دیواره فراهم می کند. در مورد نانو لوله سیلیکونی فضای بین ۲ دیواره خیلی بزرگتر است که باعث می شود مولکول های آب بیشتری را در خود جای دهد و بنابراین حلالیت بیشتری داشته باشد.

جدول ۵ همچنین شامل خطاهای شبیه سازی بر حسب انحراف استاندارد و خط های نسبی نیز می باشد. همانطور که دیده می شود خطای شبیه سازی حداکثر ۲٪ می باشد.

تابع توزیع شعاعی، $g(r)$ ، احتمال یافتن ذره را بصورت تابعی از فاصله نسبت به توزیع کاملاً یکنواخت نشان می دهد. به علاوه تابع توزیع شعاعی از خواص قابل مشاهده است که ساختار یک ماده را مشخص می کند. روش های تجربی نظیر پراش اشعه x اطلاعاتی در مورد تابع توزیع شعاعی برای ما فراهم می کند [۲۸-۲۶].

شکل ۲ $g(r)$ را در داخل نانولوله درونی بر حسب r برای هر یک از نمونه های MWCNT نشان می دهد. نتایج مشخص می کند که برای نمونه های (۵۵) و (۶۶) یک پیک وجود دارد در حالی که برای (۷۷) و (۸۸) دو پیک داریم. یعنی در مورد نانو لوله بزرگتر دومین لایه مولکولهای آب تشکیل شده و همچنین همانطور که در شکل دیده می شود دومین لایه نیز به دیواره نزدیکتر شده است. این در واقع خاصیت آبریزی دیواره ها را نشان می دهد و در نانو لوله های بزرگتر مولکولهای آب راحت تر به دیواره ها نزدیک می شوند.

برای نمونه های سیلیکونی نتایج مشابهی بدست آمده است. البته پیکهای تابع توزیع شعاعی در محدوده ی وسیع تری نسبت به مرکز نانو لوله قرار دارند که به دلیل شعاع بزرگتر نانولوله های سیلیکونی در مقایسه با نانو لوله های کربنی است. در واقع در نانو لوله های سیلیکونی مولکولهای آب میتوانند از مرکز نانولوله بیشتر فاصله بگیرند.

در هر شبیه سازی تعداد زیادی پیکر بندی تولید می شود. تعداد مناسب پیکر بندی ها طوری تعیین می شود که سیستم به تعادل رسیده باشد. با توجه به جدول ۴ بهترین حالت، تولید 5×10^6 پیکر بندی است.

۳. نتایج و بحث

معمولاً نانو لوله ها بیشتر اوقات به صورت تجمع یافته هستند چون در این حالت از نظر ترمودینامیکی پایدارتر اند. بنابراین محلول های آبی نانو لوله ها فقط در مورد نانو لوله هایی یافت می شوند که از نظر ترمودینامیکی حالت تجمع یافته ی آن ها کمتر ترجیح داده شود [۲۴-۲۲].

در این پژوهش بستگی میزان انحلال به قطر، نوع نانو لوله (کربنی خالص-سیلیکونی خالص) بر حسب تابع توزیع شعاعی و انرژی انحلال مورد بررسی قرار گرفته است.

انرژی انحلال محاسبه شده برای نانو لوله های با قطر مختلف در جدول ۵ آورده شده است. همانطور که دیده می شود برای نانو لوله ی کربنی خالص افزایش قطر لوله ی درونی، تأثیری بر انرژی انحلال ندارد یعنی در حقیقت در این مورد انرژی انحلال مستقل از انحنا ی دیواره ی داخلی است.

نانو لوله های سیلیکونی انرژی انحلال بالاتری نسبت به کربنی دارند (-10 kcal/mol برای سیلیکونی در مقایسه با -9 kcal/mol برای کربنی). در مورد نانو لوله های سیلیکونی انرژی انحلال به قطر نانو لوله وابسته است و از نمونه ی ۶۶ تا ۷۷ حدود $2/5 \text{ kcal/mol}$ کاهش مییابد و دوباره در نمونه ی ۸۸ انرژی انحلال افزایش مییابد.

بحث های فراوانی در مورد برهم کنش نانو لوله در محلول های آبی وجود دارد. مطالعه بر روی انحلال نانولوله ها در محلول های آبی اثر دانسیته ی بار یون بر انحلال نانو لوله را مورد بررسی قرار داده است [۲۵]. همچنین نشان داده شده که سایز یون در برهم کنش یون ها با سطح نانو لوله موثر می باشد.

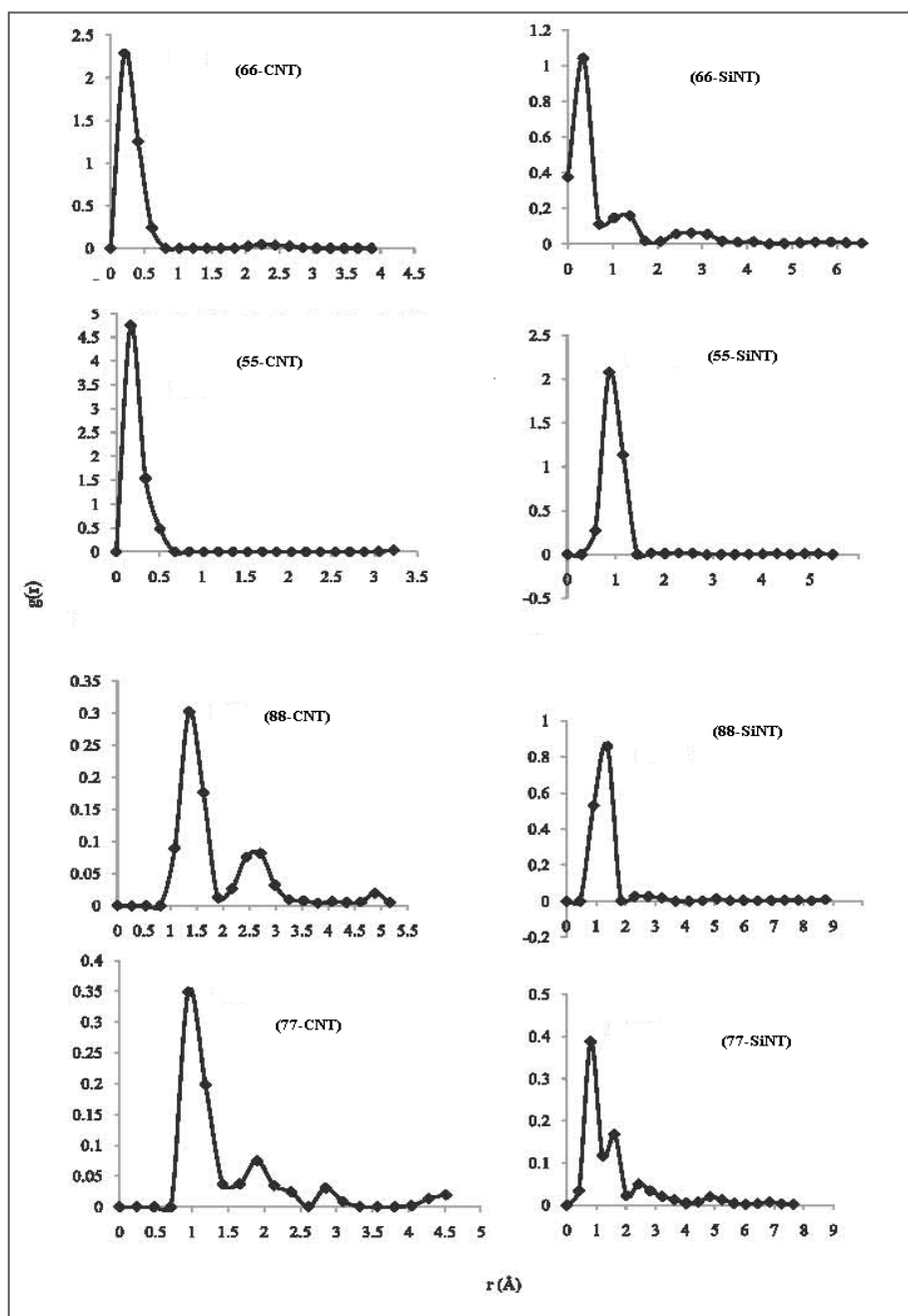
در این پژوهش آب خالص به عنوان حلال به کار رفته است و اتم های کربن و سیلیکون نانو لوله ها به عنوان حل شده می باشند.

کربن و سیلیسیم مربوط به یک گروه جدول تناوبی ولی با شعاع های اتمی متفاوت می باشند. شعاع اتمی کربن 70 pm است در

جدول ۵- انرژی انحلال و خطاهای شبیه سازی برای نمونه های مختلف نانو لوله های کربنی و سیلیکونی.

structure	CNT			SiNT		
	E_{solv}	STDEV	Relative error	E_{solv}	STDEV	Relative error
۵۵-۱۱	-۹/۳۳۳	۰/۰۲۹۳	۰/۰۰۳۱	-۱۰/۷۵۵	۰/۲۲۲۹	۰/۰۲۰۷
۶۶-۱۱	-۹/۳۵۶۴	۰/۰۲۲۳	۰/۰۰۲۴	-۱۰/۰۲۲	۰/۰۰۹۷	۰/۰۰۱
۷۷-۱۱	-۹/۳۶۶۶	۰/۰۱۶	۰/۰۰۱۷	-۱۳/۴۵۸۴	۰/۳۰۰۱	۰/۰۲۲۳
۸۸-۱۱	-۹/۴۴۷۸	۰/۰۱۲۸	۰/۰۰۱۴	-۱۰/۲۶۶	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۰۵

• E_{solv} با واحد kcal/mol محاسبه شده است.



شکل ۲- تابع توزیع شعاعی برای مولکولهای آب در نمونه های MWCNT و MWSiNT.

- [9] P.M. Ajayan, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 1787.
- [10] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dal, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs and C. Dekker, *Nature*, 386 (1997) 474.
- [11] L.C. Venema, J.W.G. Wildoer, J.W. Janssen, S.J. Tans, H. Tuinstra, L.P. Kouwenhoven and C. Dekker, *Science*, 283 (1999) 52.
- [12] H. Son, G. Samsonidze, J. Kong, Y. Zhang, X. Duan, J. Zhang, Z. Liu and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 253.
- [13] O. Lourie and H.D. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3527.
- [14] K. Teker, R. Sirdeshmukh, K. Sivakumar, S. Lu, E. Wickstrom, H. Wang and T. Vo-Dinh, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1658.
- [15] S.P. Jarvis, T. Uchihashi, T. Ishida, H. Tokumoto, Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6091.
- [16] F. Balavoine, P. Schultz, C. Richard, V. Mallouh, T.W. Ebbesen, C. Mioskowski, *Angew. Chem.*, 38 (1999) 1912.
- [17] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 335.
- [18] W. Jorgansen, C.J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1489.
- [19] F. Paulik, *Special Trends in Thermal Analysis*, Wiley, (1995).
- [20] R. Lebeda, J. Skubiszweska, *Langmuir*, 13 (1997) 1211.
- [21] D. Dollimore, G.R. Heal, *J. Colloid Interface Sci*, 33 (1970) 508.
- [22] B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, H. Leija Gutierrez, U. Ortiz Me´ndez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 572.
- [23] M. Monajjemi, S. Ketabi, M. Hashemian Zadeh, A. Amiri, *Biochemistry (Moscow)*, 71 (2006) 51.
- [24] J.M. Tour, J.L. Hudson, C. Dyke, J.J. Stephenson, *International Patent*, (2005).
- [25] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and sons Inc, Second Edition, (2007).
- [26] A.I. Frolov, A.G. Rozhin, M.V. Fedorov, *Chem. Phys. Lett.*, 11 (2010) 2612.
- [27] A.R. Leach, In *Molecular Modelling: Principles and Applications*; Longman, Essex, (1996).
- [28] M.F. Budyka, T.S. Zyubina, A.G. Ryabenko, S.H. Lin, A.M. Mebel, *Chem. Phys. Lett.*, 407 (2005) 266.

۴. نتیجه گیری

به علت آن که محلول های آبی نانو کاربرد های زیادی دارند، ایجاد محلول های پایدار آن ها در فاز آبی یکی از مسائل عمده در حوزه ی نانو تکنولوژی می باشد. به این منظور، اثر سایز و ترکیب ساختاری بر انحلال نانو لوله های چند دیواره در آب به روش شبیه سازی مونت کارلو مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داد که تغییر اندازه ی لوله ی داخلی بر حلالیت نانولوله های کربنی چند دیواره تاثیر ندارد. ولی چنین روندی در مورد نانو لوله های سیلیکونی دیده نشد و نمونه سیلیکونی (۷۷) بیشترین قابلیت انحلال را داشت. همچنین محاسبات تابع توزیع شعاعی نشان می دهد که در نانو لوله های بزرگتر مولکولهای آب از مرکز نانولوله بیشتر فاصله می گیرند.

۵. مراجع

- [1] B. Geoffrey, B. Saupe, C.C. Waraksa, H. Kim, Y.J. Han, D.M. Kaschak, D.M. Skinner, and T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1556.
- [2] O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. Groy, *Acc. Chem. Res.*, 31 (1998) 474.
- [3] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliexand, D. Trauth, *Science*, 265 (1994) 1212.
- [4] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, *Nature*, 386 (1997) 474.
- [5] (a) C. Valdes, P. Spitz, L. Toledo, M. Leticia, S.W. Kubik, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 12733. (b) H.R. Allcock, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 5120.
- [6] C. Changlun, W. Xiangke, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 9144.
- [7] J. Hilding, E.A. Grulke, S.B. Sinnott, D. Qian, R. Andrews, M. Jagtoyen, *Langmuir*, 17 (2001) 7540.
- [8] A. Kalra, G. Hummer and S. Garde, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 544.