

بررسی اثر عیوب ساختار اتمی بر ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی زیگزاگ و آرمچیر به روش دینامیک مولکولی

فرشید آقاداتودی<sup>۱\*</sup>، حسین گلستانیان<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد خمینی شهر، خمینی شهر، ایران.

۲- استاد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

\*davoodi@iaukhsh.ac.ir

مقاله پژوهشی

چکیده

اطلاعات مقاله

خواص مکانیکی و فیزیکی نانولوله‌های کربنی به اندازه و ساختار اتمی وابسته است. تعیین دقیق خواص نانولوله‌های کربنی از جمله ضریب انبساط گرمایی به دلیل محدودیت‌های روش‌های آزمایشگاهی به لحاظ عملی با مشکلاتی توأم است. در این مطالعه از روش دینامیک مولکولی برای بررسی ضریب انبساط حرارتی در تعدادی از نمونه‌های نانولوله کربنی که دارای قطر متفاوت و ساختار آرمچیر و زیگزاگ هستند، استفاده شده است. همچنین اثر عیوب ساختار اتمی شامل عیب استون- والس و جای خالی بر ضریب انبساط حرارتی و خواص الاستیک مکانیکی طولی نانولوله کربنی مورد بررسی قرار گرفته است. تابع پتانسیل مورد استفاده در شبیه‌سازی COMPASS بوده است. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که اندازه و نوع ساختار نانولوله کربنی بر مقدار ضریب انبساط حرارتی مؤثر است. ضریب انبساط حرارتی برای نانولوله کربنی (۷ و ۷) در دمای ۸۰۰ کلوین برابر با  $6.34 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  محاسبه شده است که تطبیق خوبی با نتایج مطالعات آزمایشگاهی در سایر مطالعات نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که وجود عیوب ساختار اتمی عیب جای خالی بازسازی نشده، در بیشتر موارد باعث افزایش ضریب انبساط حرارتی شده است که این افزایش در نانولوله کربنی (۰ و ۷) برابر با ۶۵٪ بوده است. عیب جای خالی بیشتر از عیب استون- والس در تغییرات ضریب انبساط حرارتی مؤثر است. نتایج نشان می‌دهد خواص الاستیک نیز در نمونه مورد بررسی در اثر وجود عیب جای خالی در راستای طولی به اندازه ۲۲٪ نسبت به نمونه بدون عیب تضعیف شده است.

دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۶

پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۶

کلید واژگان:

نانولوله کربنی

ضریب انبساط حرارتی

دینامیک مولکولی

عیوب

استون- والس

Investigation of the Effect of Atomic Structure Defects on the Thermal Expansion Coefficient of Zigzag and Armchair Carbon Nanotubes Using Molecular Dynamics Method

Farshid Aghadavoudi<sup>\*1</sup>, Hossein Golestanian<sup>2</sup>

1- Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Khomeinishahr Branch, Islamic Azad University, Khomeinishahr, Iran.

2- Professor, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

\*davoodi@iaukhsh.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

DOR:

20.1001.1.24233226.1401.16.2.6.5

Keywords:

CNT

Thermal expansion coefficient

Molecular Dynamics

Defect s

Stone-Wales

Abstract

The mechanical and physical properties of carbon nanotubes depend on their size and atomic structure. Accurate determination of the properties of carbon nanotubes, including the coefficient of thermal expansion, has many practical problems due to the limitations of laboratory methods. In this study, molecular dynamics method has been used to investigate and extract the properties of thermal expansion coefficient in a number of samples of carbon nanotubes that have different diameters and armchair and zigzag structures. In this study, the effect of atomic structure defects including Stone-Wales and vacancy defects on the coefficient of thermal expansion and longitudinal elastic mechanical properties of carbon nanotubes have been investigated. The potential function used in COMPASS simulation. Based on the obtained results, the coefficient of thermal expansion for CNT (7,7) at a temperature of 800 K is calculated at about  $6.34 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , which shows a good agreement with the results of laboratory studies. Also, the presence of defects in the atomic structure, including the defect of the non-reconstructed vacancy, in most cases has increased the coefficient of thermal expansion, which has been equal to 65% in CNT (0, 7). The vacancy defect is more effective than the Stone-Wales defect in changing the coefficient of thermal expansion. The results show that the elastic properties of the CNT case study are also weakened by 22% due to the defect of the vacancy in the longitudinal direction.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Farshid Aghadavoudi, Hossein Golestanian, Investigation of the Effect of Atomic Structure Defects on the Thermal Expansion Coefficient of Zigzag and Armchair Carbon Nanotubes Using Molecular Dynamics Method, New Process in Material Engineering, 2022, 16(2), 65-74.

## ۱- مقدمه

با کشف نانولوله کربنی در دهه نود دسته ویژه‌ای از مواد مهندسی معرفی شدند که ویژگی‌های فراوانی را به لحاظ خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و نوری داشتند [۱-۵]. این مواد در بخش‌های مختلف علوم و مهندسی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶]. ساخت نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر تقویت کننده نانولوله کربنی و گرافن یکی از موارد مورد توجه محققان بوده است [۷-۸]. استفاده از نانولوله‌های کربنی برای ساخت تجهیزات نانو الکترونیک مورد توجه است. معمولاً این مواد در تجهیزات الکترونیک تحت اثر دماهای بالا قرار می‌گیرند و انبساط حرارتی آن‌ها و تنش‌های ناشی از آن بر عملکرد دستگاه‌های الکترونیک اثر گذار است [۹-۱۰]. بنابراین پیش‌بینی خواص حرارتی مانند ضریب انبساط حرارتی نقش مهمی در طراحی این تجهیزات دارد.

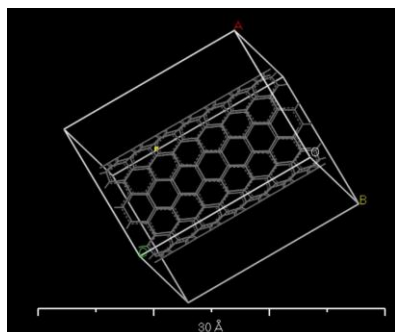
به دلیل مواردی مانند هزینه و عدم امکان‌پذیری استفاده از روش‌های آزمایشگاهی، برای تحلیل ساختارهای نانو برخی محققان از روش‌های عددی مانند دینامیک مولکولی برای مدل‌سازی این ساختارها استفاده کرده‌اند [۱۱-۱۳]. به‌طور خاص به دلیل محدودیت‌های عملی و آزمایشگاهی، امروزه نتایج اندکی در زمینه مطالعه خواص حرارتی نانولوله‌های کربنی وجود دارد. به دلیل ساختار منحصر به فرد این نانولوله‌ها و تنوع ساختار اتمی به دلیل کایرالیته و تک جداره یا چند جداره بودن نانولوله‌ها، خواص اندازه‌گیری شده و محاسبه برای این مواد پراکنده‌گی زیادی دارد. همچنین وجود عیوب ساختار اتمی و تنوع عیوب و عدم امکان ایجاد ساختار کامل به صورت عملی باعث شده است که محققان دامنه گسترده‌ای از نتایج را حاصل از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی یا شبیه‌سازی گزارش کنند. برخی پژوهشگران از طیف‌سنجی رامان برای تشخیص ساختار اتمی و تخمین بعضی از خواص نانولوله‌های کربنی استفاده کرده‌اند [۱۴-۱۵]. اسپینوزا-وگا و همکاران<sup>۱</sup> از روش طیف‌نگاری رامان برای پیش‌بینی ضریب انبساط حرارتی نانولوله‌های کربنی تک جداره استفاده کردند [۱۴].

آن‌ها اثر دما بر ضریب انبساط حجمی نانولوله کربنی تک جداره را بررسی کردند و این ضریب را در محدوده  $2.7 \times 10^{-6} K^{-1}$  و  $4.7 \times 10^{-6} K^{-1}$  در محیط هوا گزارش کردند. مانیوا و همکاران<sup>۲</sup> با استفاده از روش پراش پرتو ایکس ضریب انبساط حرارتی خطی را برای نانولوله تک جداره به صورت  $1.5 \pm 2 \times 10^{-6} K^{-1}$  اندازه‌گیری کردند. دالین و همکاران<sup>۳</sup> نیز با استفاده از دیلاتومتر حساس مقدار ضریب انبساط حرارتی را برای نانولوله‌های کربنی در دماهای بسیار پایین اندازه‌گیری کردند [۱۶]. طبق نتایج ارائه شده در این تحقیق ضریب انبساط گرمایی در دمای بسیار پایین ممکن است مقدار منفی داشته باشد. مقادیر گزارش شده در این تحقیق برای ضریب انبساط گرمایی در دمای  $10^{-5} K^{-1}$  برابر با  $1 \times 10^{-5} K^{-1}$  است.

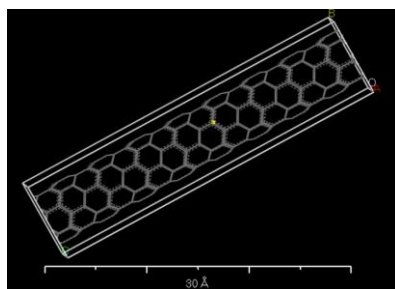
بسیاری از محققان از برای محاسبه خواص حرارتی و مکانیکی مواد روش‌های شبیه‌سازی و محاسباتی برای پیش‌بینی این خواص استفاده کرده‌اند [۱۷-۱۸]. رارویکار و همکارانش<sup>۴</sup> به کمک روش دینامیک مولکولی و نتایج طیف‌سنجی رامان مقدار ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی را در جهت شعاعی محاسبه کردند. در محاسبه آن‌ها نانولوله کربنی (5,5) و (10,10) مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۹]. جیانگ و همکاران<sup>۵</sup> روشی برای محاسبه ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی به کمک روابط تحلیلی برای ساختار اتمی ارائه کردند [۲۰]. طبق نتایج به دست آمده ضریب در دماهای پایین منفی است و در دمای بالاتر از دمای اتاق مثبت می‌شود. طبق نتایج ارائه شده با افزایش قطر نانولوله کربنی در دمای  $400$  کلون، ضریب انبساط حرارتی به تدریج کاهش می‌یابد و ممکن است منفی شود.

مرور تحقیقات قبلی نشان می‌دهد که به دلیل تنوع ساختار اتمی نانولوله کربنی، نتایج متنوعی برای ضریب انبساط حرارتی گزارش شده است و برخی از این نتایج مطابقتی با نتایج قبلی ندارد. در برخی موارد ممکن است مثبت یا منفی بودن ضریب انبساط حرارتی مورد بحث و چالش باشد [۱۴-۲۱]. از سوی دیگر بر اساس اطلاعات موجود نویسندگان هنوز تحقیق جامعی با هدف بررسی اثرات عیوب ساختار

لازم به ذکر است که بسیاری از محققان انتظار داشتند با توجه به خواص اولیه‌ای که از نانولوله کربنی معرفی شد مانند (مدول الاستیسیته تا حد ۷ برابر فولاد یا استحکام تا ۱۰۰ برابر فولاد) با استفاده از این ماده در موادی مانند کامپوزیت‌ها به خواص مکانیکی یا حرارتی ویژه دست یابند ولی تاکنون در بسیار زمینه‌ها این انتظار برآورده نشده است و بسیاری از این محققان بخشی از این عدم تحقق را به عیوب ساختار اتمی نانولوله‌های کربنی ربط می‌دهند [۲۴]. با توجه به اینکه مطالعه اثرات این عیوب بر خواص مکانیکی و حرارتی نانولوله کربنی به روش‌های آزمایشگاهی بسیار مشکل است تعدادی از محققان از روش‌های مدل‌سازی به مطالعه میزان این اثرات پرداخته‌اند.



(الف)



(ب)

شکل (۱): نمونه ساختارهای نانولوله کربنی الف: CNT(7,7) و ب: CNT(7,0)

مهم‌ترین عیوبی که در ساختار نانولوله‌های کربنی شناسایی شده‌اند عیوب جای خالی<sup>۷</sup> و استون-والس<sup>۸</sup> هستند [۲۵]. عیب جای خالی مرسوم‌ترین عیوب ساختارهای کریستالی است که در این عیب یک یا چند اتم از ساختار ماده حذف می‌شود. این عیب معمولاً در زمان سنتز ماده ایجاد می‌شود. رویدادهایی مانند وجود الکترون، یون یا نوترون با انرژی

اتمی بر ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی انجام نشده است. به دلایل عملی بررسی اثرات عیوب بر خواص حرارتی بسیار مشکل است. با توجه به محدودیت‌هایی که ذکر شد لازم است از سایر روش‌ها مانند روش‌های عددی برای محاسبه برخی خواص فیزیکی و مکانیکی نانولوله‌های کربنی استفاده کرد. در این مقاله هدف آن است که به کمک روش دینامیک مولکولی ضریب انبساط حرارتی حجمی برای نانولوله کربنی بدون عیب و دارای عیب محاسبه شده و اثر این عیوب در قطرها و کایرالیتهی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

### ۲-۱- ساختار اتمی و عیوب نانولوله کربنی

نانولوله‌های کربنی نوعی از آلوتروپ‌های کربن هستند که دارای ساختار لوله‌ای شکل و با قطر نانو هستند. نانولوله‌های کربنی دارای دو ساختار تک جداره و چند جداره هستند. ساختار اتمی نانولوله کربنی ایده آل یا بدون عیب اتم‌های کربن با پیوند sp<sup>2</sup> با هم پیوند دارند و هر اتم کربن با سه اتم کربن همسایه پیوند دارد. نمونه پیوندهای اتمی در ساختار ایده آل نانولوله کربنی در شکل (۱) نشان داده شده است. نانولوله‌های کربنی با توجه به ساختار اتمی خود دارای قطرهای متفاوت هستند که این قطر بر اساس آرایش اتم‌های کربن متغیر است. به‌طور کلی دو نوع آرایش زیگزاگ و آرمچیر برای ساختارهای اتمی نانولوله کربنی در نظر گرفته می‌شود. برای معرفی ساختار نانولوله کربنی از زوج عدد (n,m) استفاده می‌شود که با تغییر اعداد (n,m) نانولوله کربنی با قطرها و کایرالیتهی متفاوت ایجاد می‌شود. اگر مقدار دو عدد (n,m) مساوی باشد ساختار آرمچیر<sup>۶</sup> و اگر عدد m صفر باشد ساختار زیگزاگ نامیده می‌شود.

پس از معرفی نانولوله کربنی در دهه نود میلادی تعدادی از محققان بر اساس نتایج آزمایشگاهی به این نتیجه رسیدند که امکان وجود عیوب ساختار اتمی در نانولوله کربنی وجود دارد و برخی پژوهشگران عدم دستیابی به خواص بالای مکانیکی، حرارتی و الکتریکی در این ماده به‌رغم پیش‌بینی‌های قبلی را به این عیوب نسبت می‌دهند [۲۳-۲۲].

## ۲-۲- مدل سازی دینامیک مولکولی نانولوله

### کربنی

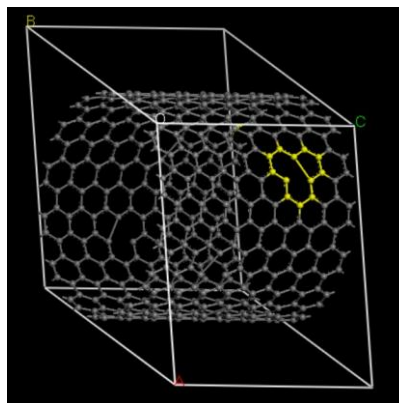
در مدل سازی دینامیک مولکولی از رابطه انرژی داخلی استفاده می شود. مقدار انرژی داخلی بر حسب نیروهای پیوند بین اتمی قابل محاسبه است. به صورت خاص در دینامیک مولکولی این انرژی به صورت تابعی از فواصل بین اتمی یا مولکولی به صورت زیر بیان می شود [۲۶]:

$$\Lambda^m = \sum_{\alpha} K_{\alpha}^{\rho} (\rho_{\alpha} - \rho_{eq})^2 + \sum_{\alpha} K_{\alpha}^{\theta} (\theta_{\alpha} - \theta_{eq})^2 + \sum_{\alpha} \left( \frac{A_{IJ}}{\rho_{\alpha}^{IJ}} \right)^2 \quad (1)$$

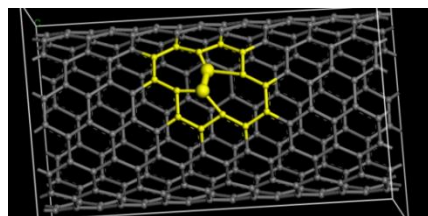
در این رابطه انرژی مولکولی به عنوان تابعی از فواصل بین اتمی و نیروها و گشتاورهای پیوندی و غیر پیوندی تعریف شده است. در این رابطه  $K_a^{\rho}$  و  $K_a^{\theta}$  ثابت های نیروها و گشتاورهای بین اتمی،  $\rho_a$  و  $\theta_a$  فاصله و زاویه بین اتمی و  $\rho_{eq}$  و  $\theta_{eq}$  فاصله و زاویه تعادل اتم ها در پیوند هستند. جمله آخر نیز توصیف کننده نیروهای غیر پیوندی یا واندروالسی است. ثابت های مربوط به جملات مختلف بر اساس روش های مختلف نیمه تجربی تعیین می شوند که به مجموع آن ها میدان نیرو<sup>۹</sup> گفته می شود. میدان نیروی انتخابی برای شبیه سازی نانو کامپوزیت در این مقاله، میدان نیروی COMPASS بوده است. از این میدان نیرو به طور موفقیت آمیز برای شبیه سازی ساختارهای پیچیده ای مانند پلیمرها، نانولوله کربنی و نانو کامپوزیت ها استفاده شده است [۲۶-۲۸].

هر شبیه سازی مولکولی از سه بخش ایجاد ساختار، به تعادل رسانی و استخراج خواص تشکیل می شود. در این مقاله برای ایجاد ساختار نانولوله کربنی از ابزار نانو ساختار نرم افزار شبیه ساز استفاده شده است. همچنین ساختارهای دارای عیب جای خالی و استون والس به کمک این ابزار ایجاد شده است. با توجه به تغییر انرژی و تعادل سیستم، پس از حذف اتم های کربن لازم است که مراحل به تعادل

بالا می تواند یک اتم کربن را از جای خود خارج کرده یا به طور کامل حذف کند. جای خالی در ابتدا باعث ایجاد سه پیوند ناقص در ساختار اتمی می شود که عملاً این جای خالی به صورت نسبی با واکنش با سایر مولکول ها یا اتم های همسایه بازسازی می شود ولی ساختار جدید ایجاد شده با ساختار ایده آل نانولوله کربنی یکسان نیست. عیب جای خالی قبل و بعد از بازسازی در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲): عیب جای خالی نانولوله کربنی



شکل (۳): عیب استون-والس نانولوله کربنی

عیب دیگری که در ساختار اتمی نانولوله های کربنی مورد توجه است عیب استون والس یا چرخش پیوند اتمی است. در این عیب دو ساختار شش ضلعی اتم های کربن به یک ساختار پنج ضلعی و یک ساختار هفت ضلعی تبدیل می شوند. شکل (۳) این عیب را نشان می دهد. به رغم شیوع زیاد این عیب نسبت به سایر عیوب مشاهده آزمایشگاهی آن مشکل است.

مطالعه، کرنش انتخاب شده برابر با  $\pm 0.003$  بوده است تا از رفتار غیرخطی اجتناب شود.

## ۲-۴- معرفی نمونه‌ها

با توجه به اینکه شرایط عیوب هندسی و نوع کایرالیته در نانولوله‌های کربنی متغیر است در این مطالعه نمونه‌های نانولوله کربنی با ساختارهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین تعداد عیوب هم به‌عنوان متغیر در نظر گرفته شده است. در مدل‌سازی نمونه‌ها با بیشتر از یک عیب سعی شده است که پراکندگی عیوب در ساختار نانولوله کربنی به‌صورت تصادفی و با فاصله حداکثر در نظر گرفته شود. مشخصات نمونه‌های مورد مطالعه در جدول (۱) به‌طور خلاصه آورده شده است. لازم به ذکر است در عیب جای خالی در دو حالت بدون بازسازی و بازسازی شده، نمونه مورد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی قرار گرفته است. با توجه به وابستگی ضریب انبساط حرارتی به دما، شبیه‌سازی و محاسبات برای تعیین ضریب انبساط حرارتی در دمای ۸۰۰ کلوین انجام شده است. برای تعیین دقیق ضریب، روش کار بدین صورت است که ابتدا در سه دمای مختلف شامل دماهای ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ کلوین مراحل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و به تعادل انجام شده است و برای هر دما، مقدار میانگین چگالی محاسبه شده از روش دینامیکی مولکولی در این سه دمای مشخص استخراج شده است. سپس با برازش خطی مقدار ضریب انبساط با توجه به رابطه (۱) و میانگین‌گیری به‌دست آمده است.

رسانی به‌دقت انجام شود. در این مرحله چگالی اولیه جعبه شبیه‌سازی برابر  $1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$  در نظر گرفته شده است. پس از انجام بهینه‌سازی ساختار هندسی، در مرحله به تعادل رسانی از دو هنگرد NVT و NPT هر یک به مدت (ps) ۱۰۰ استفاده شده است. در هنگرد NVT دمای سیستم (K) ۶۰۰ در نظر گرفته شده است. در هنگرد NPT برای نمونه‌های مختلف، دمای سیستم بین (K) ۵۰ تا (K) ۱۸۰۰ و فشار بین (atm) ۱ تا (atm) ۱۰ متغیر در نظر گرفته شده است. در هر دو هنگرد از بهینه‌سازی هندسی هم‌زمان ساختار نیز استفاده شده است.

## ۲-۳- استخراج ضریب انبساط حرارتی

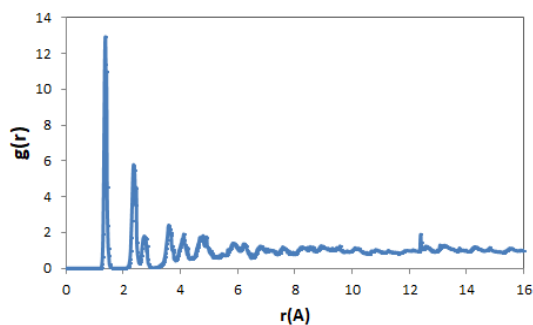
رابطه اولیه برای استخراج ضریب انبساط حرارتی حجمی  $\beta$  در مواد جامد به‌صورت زیر است [۲۹]:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (2)$$

در این رابطه  $\rho$  چگالی،  $T$  دما و  $V$  حجم را نشان می‌دهد. به کمک نتایج دینامیک مولکولی می‌توان مقدار چگالی نانولوله کربنی را در دماهای مختلف به دست آورد. لذا با بررسی و ثبت تغییرات چگالی برحسب دما می‌توان به کمک رابطه (۲)، مقدار ضریب انبساط حرارتی حجمی نانولوله را برای شرایط مختلف هندسی به دست آورد. همچنین به کمک تعریف تنش ویریا<sup>۱۰</sup> در ابعاد اتمی با رابطه (۳) و اعمال کرنش به ساختار اتمی و بر اساس نتایج حاصل از دینامیک مولکولی می‌توان مدول الاستیسیته نانولوله کربنی را در شرایط مختلف عیوب نانولوله کربنی محاسبه نمود:

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = -\frac{1}{V^{\alpha}} \sum_{\alpha} \left( M^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\beta} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right) \quad (3)$$

در این رابطه  $F$  نیروی بین اتم اصلی و اتم‌های همسایه است.  $M^{\alpha}$  و  $V_i^{\alpha}$  به ترتیب جرم و سرعت اتم  $\alpha$  هستند. در این



شکل (۵): نمودار RDF مربوط به نمونه نانولوله کربنی CNT(7,7)

در شکل (۵) نمودار RDF ساختار نمونه نانولوله کربنی CNT(7,7) را نشان داده شده است. قله‌های تیز نمودار نشانگر ساختار شبکه‌ای و جامد نانولوله کربنی است. قله اول نمودار نشانگر فاصله اتم‌های کربن در ساختار نانولوله کربنی به طول 1.4 انگستروم است که برابر با فاصله پیوندی دو اتم کربن در پیوند sp<sup>2</sup> است و این امر صحت شبیه‌سازی را نشان می‌دهد.

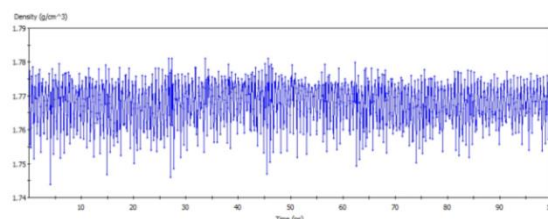
با توجه به نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، برای تخمین ضریب انبساط طولی نانولوله کربنی از محاسبه چگالی نانولوله کربنی در سه دمای مختلف استفاده می‌شود که در اکثر نتایج به‌دست آمده با افزایش دما، چگالی نانولوله کربنی کاهش یافته است. بر اساس نتایج به‌دست آمده و انجام محاسبات، مقدار ضریب انبساط حرارتی CNT(7,7) برای حالت‌های بدون عیب و عیب دار در جدول (۲) ارائه شده است. همچنین برای صحت سنجی نتایج به‌دست آمده مقدار محاسبه شده ضریب انبساط حرارتی از مطالعه حاضر با نتایج سایر محققان در جدول (۳) مطالعات مقایسه شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده در این جدول مقادیر به‌دست آمده از روش‌های آزمایشگاهی تطبیق خوبی را با مقادیر به‌دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان می‌دهد. همچنین چنانکه اشاره شد در تحقیق مرجع [۲۰] ضریب انبساط حرارتی خطی نانولوله کربنی با کایرالیته CNT(5,5) در دمای ۸۰۰ کلوین حدود  $2.70 \times 10^{-6} K^{-1}$  محاسبه شده است که با توجه به اینکه مقدار ضریب انبساط خطی معمولاً یک سوم ضریب انبساط حجمی است تطبیق خوبی بین نتایج مطالعه حاضر با نتایج قبلی دیده می‌شود.

جدول (۱): مشخصات نمونه‌های نانولوله کربنی شبیه‌سازی شده مورد مطالعه، SW: عیب استون- والس، V(n,c): عیب جای خالی بازسازی نشده، V(r,c): عیب جای خالی بازسازی نشده

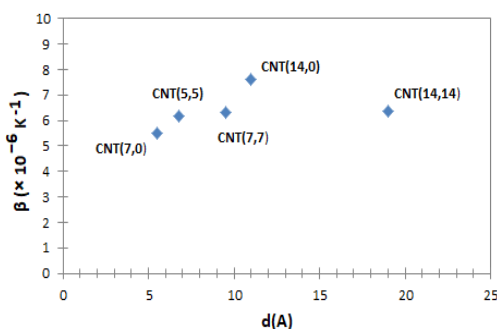
شماره نمونه	کایرالیته CNT	قطر (A)	تعداد عیب	نوع عیب
۱	(5,5)	6.78	-	-
۲	(7,7)	9.49	-	-
۳	(14,14)	18.98	-	-
۴	(7,0)	5.48	-	-
۵	(14,0)	10.96	-	-
۶	(7,7)	9.49	۱	SW
۷	(7,7)	9.49	۳	SW
۸	(7,7)	9.49	۱	V(n,c)
۹	(7,7)	9.49	۲	V(n,c)
۱۰	(7,7)	9.49	۶	V(n,c)
۱۱	(7,7)	9.49	۶	V(r,c)
۱۲	(14,14)	18.98	۳	SW
۱۳	(7,0)	5.48	۳	SW
۱۴	(14,14)	18.98	۶	V(r,c)
۱۵	(7,0)	5.48	۶	V(r,c)

### ۳- نتایج و بحث

در این بخش نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و محاسبات مربوطه ارائه شده است. در شکل (۴) به‌عنوان نمونه‌ای از نتایج به‌دست آمده، نمودار همگرایی کمیت چگالی نانولوله کربنی با کایرالیته که مربوط را در مدت زمان شبیه‌سازی طی هنگرد NPT نشان داده شده است. همگرایی چگالی در انتهای شبیه‌سازی نشانگر تعادل انرژی در سیستم است که زمینه استخراج درست خواص را فراهم می‌کند.



شکل (۴): همگرایی چگالی نانولوله کربنی CNT (7,7) در هنگرد NPT



شکل (۶): تغییر ضریب انبساط حجمی نانولوله کربنی در دمای ۸۰۰ کلوین برحسب قطر و ساختار نانولوله کربنی

تغییرات مقدار ضریب انبساط حرارتی در نانولوله کربنی CNT (7,7) برای عیوب مختلف که در جدول (۲) مشخص است. در زمینه عیب ساختاری استون-والس نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد که این عیب باعث اندکی افزایش ضریب انبساط حرارتی ماده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که وجود عیب جای خالی بازسازی نشده عملاً باعث افزایش مقدار ضریب انبساط حرارتی نانولوله منجر شده است که این امر با افزایش فاصله بین اتمی به دلیل پیوندهای اشباع نشده در عیوب و کاهش چگالی مرتبط است.

البته در صورتی که عیب جای خالی بازسازی شده مدنظر قرار گیرد مقدار ضریب انبساط حرارتی با توجه به اشباع شدن فاصله‌ای بین اتمی و چگالتر شدن ماده، کاهش یافته است. مطالعات انجام شده و نتایج حاصل از شبیه‌سازی در مورد نانولوله‌های با ساختارهای مختلف نشان داد که در قطرهای پایین به‌ویژه در ساختارهای آرمچیر و در دماهای بالا وجود عیب جای خالی بازسازی شده یا اشباع شده به شدت مقدار ضریب انبساط حرارتی را افزایش می‌دهد به‌عنوان مثال مقدار ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی CNT(7,0) در دمای ۸۰۰ کلوین که در حالت بدون عیب  $5.50 \times 10^{-6} K^{-1}$  است با وجود ۶ عیب جای خالی اشباع شده به  $9.10 \times 10^{-6} K^{-1}$  رسیده است که افزایش ۶۵٪ را نشان می‌دهد. در CNT(7,0) با سه عیب استون-والس مقدار ضریب انبساط در دمای ۸۰۰ کلوین برابر با  $6.40 \times 10^{-6} K^{-1}$  محاسبه شده است. ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی CNT(14,14) در دمای ۸۰۰ کلوین با وجود ۶ عیب جای خالی اشباع شده به  $6.60 \times 10^{-6} K^{-1}$  محاسبه

جدول (۲): ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی (7,7) بدون عیب در دمای ۸۰۰ کلوین SW: عیب استون-والس، V(n.c): عیب جای خالی بازسازی نشده، V(r.c): عیب جای خالی بازسازی نشده

نوع CNT	تعداد عیب	نوع عیب	ضریب انبساط حرارتی ( $K^{-1}$ )
(7,7)	-	-	$6.34 \times 10^{-6}$
(7,7)	1	SW	$7.04 \times 10^{-6}$
(7,7)	3	SW	$7.74 \times 10^{-6}$
(7,7)	1	V(n.c)	$7.12 \times 10^{-6}$
(7,7)	2	V(n.c)	$7.21 \times 10^{-6}$
(7,7)	6	V(n.c)	$8.20 \times 10^{-6}$
(7,7)	6	V(r.c)	$5.65 \times 10^{-6}$

جدول (۳): مقایسه نتایج حاصل شده برای ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی از روش‌های مختلف

نام کمیت	مرجع	مقدار ( $K^{-1}$ )	دما (K)	روش
مطالعه حاضر	[۱۴]	$5.50 \times 10^{-6}$	800	شبیه‌سازی
		$6.34 \times 10^{-6}$		دینامیک مولکولی
ضریب انبساط حجمی $\beta$	[۲۰]	$2.70 \times 10^{-6}$	875	طیف‌نگاری رامان
		$4.70 \times 10^{-6}$		روش تحلیلی - محاسباتی

شکل (۶) نمودار مقادیر مختلف ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی را به ازای ساختار و قطرهای مختلف نانولوله کربنی در دمای ۸۰۰ کلوین نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص است که در بیشتر موارد با افزایش قطر، مقدار ضریب انبساط حرارتی بیشتر شده است. به‌عنوان مثال ضریب انبساط حرارتی در CNT(14,14) نسبت به CNT(7,0) به مقدار ۱۳٪ افزایش یافته است. این پدیده نشانگر وابستگی خواص نانولوله کربنی به اندازه یا ساختار نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. در برخی مطالعات قبلی نیز وابستگی خواص فیزیکی و مکانیکی به ساختار اتمی در مواد نانو یا نانولوله‌های کربنی اشاره شده است [۲۳، ۳۱-۳۰].

جدول (۴): خواص مکانیکی پیش‌بینی شده برای نانولوله کربنی به

روش دینامیک مولکولی			
$E_L$ (GPa)	نوع عیب	تعداد عیب	نوع CNT
737.8	-	-	(7,7)
636.7	SW	۳	(7,7)
572.8	V(n.c.)	۶	(7,7)
671.5	V(r.c.)	۶	(7,7)

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه اثر تغییرات قطر، ساختار و عیوب اتمی بر ضریب انبساط حرارتی حجمی نانولوله کربنی مطالعه شده است. مقدار به‌دست آمده از نتایج شبیه‌سازی برای ضریب انبساط حرارتی حجمی نانولوله کربنی بدون عیب که دارای ساختارهای متفاوت آرمچیر و زیگزاگ مختلف بوده‌اند بین  $5.50 \times 10^{-6} K^{-1}$  تا  $7.59 \times 10^{-6} K^{-1}$  قرار دارد. این نتیجه به‌دست آمده تطبیق خوبی با نتایج مطالعات آزمایشگاهی قبلی دارد. همچنین اثر وجود عیوب ساختار اتمی به‌ویژه عیب جای خالی بازسازی نشده اثر عمده‌ای بر ضریب انبساط حرارتی دارد به‌نحوی که در نانولوله کربنی با کایرالیته باعث افزایش ۶۵٪ ضریب انبساط حجمی شده است. وجود عیوب استون- والس نیز باعث ایجاد تغییرات در مقدار ضریب انبساط حجمی شده است. همچنین وجود عیوب ساختار اتمی باعث کاهش و تضعیف خواص مکانیکی الاستیک نانولوله کربنی شده است.

#### ۵- مراجع

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56-58, 1991.
- [2] Y. Tian, "Optical properties of single-walled carbon nanotubes and nanobuds", 2012.
- [3] R. S. Ruoff & D. C. Lorents, "Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 33, no. 7, pp. 925-930, 1995.
- [4] E. A. Laird, et al. "Quantum transport in carbon nanotubes", *Reviews of Modern Physics*, vol. 87, no. 3, pp. 703, 2015.
- [5] Z. Tang, et al. "Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes", *Science*, vol. 292, no. 5526, pp. 2462-2465, 2001.

شده است و این ضریب با سه عیب استون- والس مقدار ضریب انبساط در دمای ۸۰۰ کلوین برابر با  $6.35 \times 10^{-6} K^{-1}$  محاسبه شده است.

این نتایج و وابستگی مقادیر به عیوب موجود می‌تواند توجیهی بر دامنه گسترده اعداد گزارش شده برای ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی در آزمایش‌های عملی باشد. البته میزان تغییرات بروز کرده برای ضریب انبساط حرارتی در اثر عیوب در قطرهای بالا عمدتاً کمتر است.

در برخی از شبیه‌سازی‌ها در دماهای بسیار کم مانند ۱۰۰ کلوین مشاهده شد در ساختارهای عیب دار ممکن است در محدوده دمایی مشخصی، با افزایش دما اندکی چگالی افزایش یابد که این پدیده صرفاً در دماهای پایین‌تر از ۲۰۰ کلوین مشاهده شد. این امر نیز می‌تواند توجیه‌کننده مواردی باشد که در برخی مطالعات ضریب انبساط حرارتی نانولوله کربنی در دمای پایین با علامت منفی گزارش شده است [۲۰]. البته در این شبیه‌سازی در کلیه نتایج به‌دست آمده برای موارد مورد مطالعه در حالت‌های بدون عیب روند چگالی با افزایش دما به‌صورت کاهشی بوده است.

برای صحت سنجی نتایج شبیه‌سازی نانولوله کربنی عیب دار با توجه به عدم وجود نتایج عملی، به‌عنوان نمونه خواص مکانیکی الاستیک نانولوله کربنی عیب دار و بدون عیب حاصل از شبیه‌سازی در جدول (۴) مقایسه شده است. با توجه به نتایج مشخص است که با در نظر گرفتن رفتار همسانگرد عرضی<sup>۱۱</sup> نانولوله کربنی، وجود عیب جای خالی باعث تضعیف مدول الاستیسیته نانولوله کربنی در جهت طول شده است که این نتیجه، تأییدکننده مدل ساختار اتمی ایجاد شده برای نانولوله کربنی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. طبق نتایج این جدول، بیشترین تضعیف مدول الاستیسیته مربوط به عیب جای خالی بازسازی نشده است که مقدار آن ۲۲٪ بوده است.



- [17] M. Tahmasebipour, R. Ahmadi & M. Modarres, "Analysis of thermo-mechanical behavior of gold nanowire by using molecular dynamics method", *Advanced Processes in Materials Engineering*, vol. 13, no. 1, pp. 91-101, 2019.
- [18] L. Chang, et al. "Molecular dynamics study of strain rate effects on tensile behavior of single crystal titanium nanowire", *Computational Materials Science*, vol. 128, pp. 348-358, 2017.
- [19] N. R. Raravikar, et al. "Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes", *Physical Review B*, vol. 66, 23, pp. 235424, 2002.
- [20] H. Jiang, et al. "Thermal expansion of single wall carbon nanotubes", *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 126, no. 3, pp. 265-270, 2004.
- [21] K. Shirasu, et al. "Negative axial thermal expansion coefficient of carbon nanotubes: Experimental determination based on measurements of coefficient of thermal expansion for aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites", *Carbon*, vol. 95, pp. 904-909, 2015.
- [22] Q. Lu & B. Bhattacharya, "Effect of randomly occurring Stone–Wales defects on mechanical properties of carbon nanotubes using atomistic simulation", *Nanotechnology*, vol. 16, no. 4, pp. 555, 2005.
- [23] N. Pugno, F. Bosia & A. Carpinteri, "Size effects on the strength of nanotube bundles", *Measurement Science and Technology*, vol. 20, no. 8, pp. 084028, 2009.
- [24] M. Haghghi, et al. "Effects of defects and functional groups on graphene and nanotube thermoset epoxy-based nanocomposites mechanical properties using molecular dynamics simulation", *Polymers and Polymer Composites*, pp. 0967391120929075, 2020.
- [25] P. G. Collins, "Defects and disorder in carbon nanotubes". Oxford University Press: Oxford, 2010.
- [26] S. Yu, S. Yang & M. Cho, "Multi-scale modeling of cross-linked epoxy nanocomposites". *Polymer*. vol. 50, no. 3, pp. 945-952, 2009.
- [27] K. Sharma, K. K. Saxena & M. Shukla, "Effect of multiple Stone-Wales and Vacancy defects on the mechanical behavior of carbon nanotubes using Molecular Dynamics", *Procedia Engineering*, vol. 38, pp. 3373-3380, 2012.
- [6] Z. M. Ghahfarokhi & H. Golestanian, "Effects of nanotube helical angle on mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer composites", *Computational Materials Science*, vol. 50, no. 11, pp. 3171-3177, 2011.
- [7] E. T. Thostenson & T. Chou, "On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. no. 36, 5, pp. 573, 2003.
- [8] E. T. Thostenson, Z. Ren & T. W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites science and technology*, vol. 61, no. 13, pp. 1899-1912, 2001.
- [9] S. J. Tans, A. R. Verschuere & C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature*, vol. 393, no. 6680, pp. 49-52, 1998.
- [10] J. Appenzeller, et al. "Field-modulated carrier transport in carbon nanotube transistors", *Physical Review Letters*, vol. 89, no. 12, pp. 126801, 2002.
- [11] P. Alipour, et al. "Modeling different structures in perturbed Poiseuille flow in a nanochannel by using of molecular dynamics simulation: Study the equilibrium", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 515, pp. 13-30, 2019.
- [12] D. T. Semiromi & A. Azimian, "Nanoscale Poiseuille flow and effects of modified Lennard–Jones potential function". *Heat and mass transfer*, vol. 46, 7, pp. 791-801, 2010.
- [13] D. Roustazadeh, F. Aghadavoudi & A. Khandan, "A synergic effect of CNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcements on multiscale epoxy-based glass fiber composite: fabrication and molecular dynamics modeling", *Molecular Simulation*, vol. 46, no. 16, pp. 1308-1319, 2020.
- [14] L. Espinosa-Vega, et al. "Determination of the thermal expansion coefficient of single-wall carbon nanotubes by Raman spectroscopy", *Spectroscopy Letters*, vol. 48, no. 2, pp. 139-143, 2015.
- [15] L. Song, et al. "Temperature dependence of Raman spectra in single-walled carbon nanotube rings", *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 12, pp. 121905, 2008.
- [16] A. V. Dolbin, et al. "Radial thermal expansion of single-walled carbon nanotube bundles at low temperatures", *Low Temperature Physics*, vol. 34, no. 8, pp. 678-679, 2008.

[31] J. P. Salvetat, et al. "Mechanical properties of carbon nanotubes", Applied Physics A, vol. 69, no. 3, pp. 255-260, 1999.

[28] A. Shokuhfar & B. Arab, "The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation", Journal of molecular modeling. vol. 19, no. 9, pp. 3719-3731, 2013.

### ۶- پی نوشت

[1] Espinosa-Vega et al

[2] Maniva et al

[3] Dolbin et al

[4] Raravikar et al

[5] Jiang et al

[6] Armchair

[7] Vacancy Defect

[8] Stone-Wales

[9] Force field

[10] Virial Stress

[11] Transversely Isotropic

[29] A. Fluegel, et al. "Density and thermal expansion calculation of silicate glass melts from 1000 C to 1400 C", Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B, vol. 49, no. 5, pp. 245-257, 2008.

[30] T. Natsuki, K. Tantrakarn & M. Endo, "Effects of carbon nanotube structures on mechanical properties". Applied Physics A, vol. 79, no. 1, pp. 117-124, 2004.