



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

رساله دکتری
رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

مطالعه نظری و شبیه سازی مولکولی نانو سیستم های حاوی اتم های کربن، بور، نیتروژن و برخی هترواتم ها و بررسی برخی قابلیت های کاربردی آنها

استاد راهنما:

دکتر جابر جهان بین سردرودی

استاد مشاور:

دکتر علیرضا راستکار ابراهیم زاده

پژوهشگر:

جعفر عظمت

آذر ۱۳۹۱

تبریز / ایران



**Ministry of Sciences, Researches, and Technology
Azarbaijan Shahid Madani University
Faculty of Science
Department of Chemistry**

**A Thesis Presented to the Department of Chemistry in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Ph.D.
In Physical Chemistry**

**Theoretical study and molecular simulations of
carbon, boron, nitrogen and some other
heteroatoms containing nanosystems and
treating on their some applicability**

Supervisor

Jaber Jahanbin Sardroodi (Ph.D.)

Consultant

Alireza Rastkar Ebrahimzadeh (Ph.D.)

By

Jafar Azamat

**December 2012
Tabriz, Iran**

چکیده:

کانال های یونی بیولوژیکی نقش مهمی را در بسیاری از پدیده های انتقال در بافت های سلولی بازی می کند. همچنین نمک زدایی آب دریا و آبهای بدمزه به دلیل کمبود منابع آب شیرین در جهان از اهمیت فوق العاده ای برخوردار شده است. لذا در این کار تحقیقاتی ساختار کانال های یونی و سیستم های نمک زدایی آب مورد توجه قرار گرفته است و عبور انتخابی و قابل کنترل یون ها از میان نانولوله های کربنی و بورنیتریدی با استفاده از تئوری تابع چگالی و شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است. سیستم های شبیه سازی شده شامل یک نانولوله کربنی یا بورنیتریدی قرار گرفته در داخل یک غشاء است که در محلول یونی غوطه ور شده است. ساختار آب در داخل نانولوله آنالیز شده است و زمان بازداری یون، تابع توزیع شعاعی و سرعت انتقال نرمال شده آب نسبت به تعداد یون های عبوری محاسبه شده است. نتایج نشان می دهد که عبور یون ها از طریق نانولوله ها وابسته به قطر نانولوله های انتخاب شده است. علاوه بر این، ارتباط بین دما و فشار با عبور مولکول های اب از طریق نانولوله ها مورد بررسی قرار گرفته است. در بخشی دیگر، مولکول فلورن کپسول شده در نانولوله بورنیتریدی به عنوان مدلی برای نانو سوئیچ ها با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی:

شبیه سازی دینامیک مولکولی، نانولوله کربن، نانولوله بورنیترید، تئوری تابع چگالی، کانال های یونی

Abstract:

Biological ionic channels play a key role in many cellular transport phenomena. Also desalination of seawater and brackish water is becoming an increasingly important means to address the scarcity of fresh water resources in the world. Therefore in this research, ion channels structure and water desalination systems have been considered, and selective and controllable ion passage through carbon and boron nitride nanotubes has been investigated using density functional theory and molecular dynamics simulation. The simulated systems composed of a carbon, or boron nitride nanotube inserted in a membrane immersed in the aqueous ionic solution. The water structure inside nanotubes has been analyzed and the retention time of the ions, the radial distribution functions and normalized transport rate of water with respect to the number of transported ions have been calculated. The results show that the permeation of ions across the nanotubes is dependent on the diameter of the considered nanotubes. Furthermore, relationship between temperature and pressure with permeation of water molecules through nanotubes has been investigated. In the other section, we investigate the fullerene (C60) encapsulated in boron nitride nanotubes using molecular dynamics simulation, as a model for nano switch's.

Key Words:

Molecular Dynamics Simulation, Carbon Nanotube, Boron Nitride Nanotube, Density Functional Theory, Ion Channels

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده.....	یک.....
مقدمه	۱
فصل اول: مقدمه و پیشینه پژوهش	
۱-۱- نانولوله های کربنی.....	۳.....
۲-۱- نانولوله های نیتريد بور	۷.....
۳-۱- کانال های یونی	۹.....
۱-۳-۱- طبقه بندی کانال های یونی بر مبنای یون عبوری.....	۱۰.....
۲-۳-۱- بیماری های کانال های یون	۱۲.....
۳-۳-۱- تقسیم بندی کانال های یونی.....	۱۳.....
۴-۱- نظریه تابعیت چگالی.....	۱۵.....
۱-۴-۱- مجموعه پایه.....	۱۶.....
۵-۱- تئوری شبیه سازی دینامیک مولکولی	۱۷.....
۶-۱- بررسی دینامیک مولکولی.....	۲۱.....
۱-۶-۱- الگوریتم پایه ای یک برنامه دینامیک مولکولی.....	۲۱.....
۷-۱- آماده سازی سیستم	۲۱.....
۸-۱- انتگرال گیری از معادلات حرکت نیوتن	۲۲.....
۸-۱- میدان های نیرو	۲۴.....
۱۰-۱- شرایط مرزی تناوبی	۲۷.....
۱۱-۱- بهینه سازی هندسی	۳۰.....
۱۲-۱- تابع توزیع شعاعی	۳۱.....
۱۳-۱- پتانسیل نیروی میانگین	۳۳.....
۱۴-۱- نمونه برداری چتری	۳۴.....
۱۵-۱- پیشینه پژوهش	۳۵.....
فصل دوم: روش های محاسبات	
۱-۲- محاسبات DFT.....	۴۲.....

۴۳	۲-۲- شروع و اجرای شبیه سازی دینامیک مولکولی
۴۳	۳-۲- انتخاب پیکربندی اولیه
۴۴	۴-۲- انتخاب مدل برهمکنشی یا میدان نیرو
۴۶	۵-۲- شرایط کلی شبیه سازی

فصل سوم: نتایج و بحث

۵۱	۱-۳- سیستم $CuCl_2$
۷۰	۲-۳- سیستم $MgCl_2$
۸۶	۳-۳- سیستم $NaCl$
۹۵	۴-۳- سیستم KCl
۱۰۵	۳-۴-۱ تأثیر دما بر عبور آب از نانولوله در سیستم KCl
۱۰۷	۳-۵- مطالعه تأثیر دما و فشار در عبور مولکول های آب از طریق نانولوله کربنی
	۳-۶- مطالعه شبیه سازی دینامیک مولکولی فلورن و برخی مشتقات آن کپسول شده در نانولوله بور نیتريد به
۱۱۱	عنوان مدلی برای نانو سوئیچ ها
۱۲۱	نظرات و پیشنهادات
۱۲۲	پیوست ها
۱۳۶	منابع

فهرست جداول

عنوان صفحه

فصل اول:

جدول ۱-۱- روش های تهیه نانولوله های نیتريد بور ۸

جدول ۲-۱- بیماری های ناشی از عدم کارکرد صحیح کانال های یونی ۱۳

فصل دوم:

جدول ۱-۲- پارامترهای پتانسیل لنارد جونز میدان نیروی CHARMM27 برای انواع گونه های استفاده شده ۴۴

جدول ۲-۲- پارامترهای مدل های آب ۴۵

جدول ۳-۲- بارهای جزئی گونه ها ۴۶

فصل سوم:

جدول ۱-۳- تعداد آب های عبوری و آهنگ انتقال آب در نانولوله های مختلف ۵۹

جدول ۲-۳- زمان بازداري یونها برای میدان های الکتریکی مختلف ۶۰

جدول ۳-۳- تعداد آب های عبوری و آهنگ انتقال آب در نانولوله های مختلف ۷۳

جدول ۴-۳- زمان بازداري یونها برای میدان های الکتریکی مختلف ۷۴

جدول ۵-۳- مقایسه شدت و موقعیت پیک اول RDF یون های کلسیم و منیزیم برای نانولوله (۷، ۷) ۸۵

جدول ۶-۳- تعداد آب های عبوری و آهنگ انتقال آب در نانولوله های مختلف ۹۸

جدول ۷-۳- مقایسه شدت و موقعیت پیک اول RDF یون های پتاسیم و سدیم برای نانولوله (۷، ۷) ۱۰۴

جدول ۸-۳- پارامترهای پتانسیل لنارد-جونز برای C60-C60 و C60-BN ۱۱۴

جدول ۹-۳- فرکانس فلورن و مشتقات آن در نانولوله ۱۱۸

فهرست اشکال

عنوان صفحه

فصل اول:

- شکل ۱-۱. تعداد مقالات چاپ شده در مجلات در زمینه نانوسیستم ها ۳
- شکل ۱-۲. شبکه لانه زنبوری گرافین ۵
- شکل ۱-۳. ساختار بورنیتریدها ۷
- شکل ۱-۴. الف. شرایط مرزی پرئودیک در دو بعد ۲۹
- شکل ۱-۴. ب. ساختار سلول ۲۹
- شکل ۱-۵. تابع توزیع شعاعی ۳۱
- شکل ۱-۶. تابع توزیع شعاعی تعیین شده از یک شبیه سازی دینامیک مولکولی ۳۲

فصل دوم:

- شکل ۱-۲. شمایی از ساختار جعبه شبیه سازی شده ۴۷

فصل سوم:

- شکل ۱-۳. ساختار آب در داخل نانولوله (۵،۵) و (۶،۶) ۵۱
- شکل ۲-۳. شمایی کلی از سیستم شبیه سازی شده ۵۲
- شکل ۳-۳. الف. ساختار آب در داخل نانولوله ها ۵۳
- شکل ۳-۳. ب. تابع توزیع شعاعی نانولوله با مولکول های آب در داخل نانولوله ها ۵۳
- شکل ۳-۴. نمودار PMF برای یونهای Ca^{2+} و Cl^{-} ۵۵
- شکل ۳-۵. نمودار جریان در مقابل میدان الکتریکی برای سیستم های مورد مطالعه ۵۷
- شکل ۳-۶. تعداد یون های عبوری از هر نانولوله در طول زمان شبیه سازی ۵۸
- شکل ۳-۷. آهنگ انتقال مولکول های آب از میان نانولوله ها ۵۸
- شکل ۳-۸. آهنگ انتقال بهنجار شده مولکول های آب ۵۹
- شکل ۳-۹. مسیر حرکت یون ها در جهت محور Z نانولوله در میدان الکتریکی ضعیف ۶۰
- شکل ۳-۱۰. مسیر حرکت یون ها در جهت محور Z نانولوله در میدان الکتریکی قوی ۶۱

شکل ۳-۱۱. تعداد مولکول های آب در داخل نانولوله در طی زمان شبیه سازی.....	۶۲
شکل ۳-۱۲. تعداد پیوندهای هیدروژنی در داخل نانولوله در طی زمان شبیه سازی.....	۶۳
شکل ۳-۱۳. تابع توزیع شعاعی یون - آب.....	۶۵
شکل ۳-۱۴. انتگرال زیر نمودار RDF.....	۶۶
شکل ۳-۱۵. زمان بازداری یون ها؛ زمان بازداری یون Ca^{2+} در نانولوله های (۷،۷).....	۶۷
شکل ۳-۱۶. زمان بازداری یون ها؛ زمان بازداری یون Cl^{-} در نانولوله های (۸،۸).....	۶۷
شکل ۳-۱۷. تابع توزیع شعاعی و انتگرال زیر نمودار برای سیستم های مورد نظر.....	۶۸
شکل ۳-۱۸. انرژی کل سیستم در طول زمان شبیه سازی.....	۶۹
شکل ۳-۱۹. مینیمم مقدار انرژی هر سیستم در میدان های الکتریکی مختلف.....	۶۹
شکل ۳-۲۰. نمودار PMF برای یونهای Mg^{2+} و Cl^{-}	۷۱
شکل ۳-۲۱. نمودار جریان در مقابل میدان الکتریکی برای سیستم های مورد مطالعه.....	۷۲
شکل ۳-۲۲. تعداد یون های عبوری از هر نانولوله در طول زمان شبیه سازی.....	۷۲
شکل ۳-۲۳. آهنگ انتقال مولکول های آب از میان نانولوله ها.....	۷۳
شکل ۳-۲۴. آهنگ انتقال بهنجار شده مولکول های آب.....	۷۴
شکل ۳-۲۵. مسیر حرکت یون منیزیم در جهت محور Z نانولوله در طول زمان شبیه سازی.....	۷۵
شکل ۳-۲۶. تعداد پیوندهای هیدروژنی در داخل نانولوله در طی زمان شبیه سازی.....	۷۷
شکل ۳-۲۷. دانسیته آب داخل نانولوله در طی زمان شبیه سازی.....	۷۸
شکل ۳-۲۸. انرژی کل سیستم در طول زمان شبیه سازی.....	۷۹
شکل ۳-۲۹. تابع توزیع شعاعی یون - آب.....	۸۱
شکل ۳-۳۰. انتگرال زیر نمودار RDF.....	۸۱
شکل ۳-۳۱. زمان بازداری یون ها.....	۸۲
شکل ۳-۳۲. تابع توزیع شعاعی و انتگرال زیر نمودار برای سیستم های مورد نظر.....	۸۳
شکل ۳-۳۳. مقایسه شدت پیک RDF یون های کلسیم و منیزیم.....	۸۵
شکل ۳-۳۴. نمودار PMF یون های Na^{+} و Cl^{-}	۸۷
شکل ۳-۳۵. نمودار جریان در مقابل میدان الکتریکی برای سیستم های مورد مطالعه.....	۸۸

شکل ۳-۳۶	تعداد یون های عبوری از هر نانولوله در طول زمان شبیه سازی	۸۸
شکل ۳-۳۷	آهنگ انتقال مولکول های آب از میان نانولوله ها	۸۹
شکل ۳-۳۸	آهنگ انتقال بهنجار شده مولکول های آب	۹۰
شکل ۳-۳۹	زمان بازداری یون ها	۹۱
شکل ۳-۴۰	تعداد پیوندهای هیدروژنی در داخل نانولوله در طی زمان شبیه سازی	۹۲
شکل ۳-۴۱	دانسیته آب داخل نانولوله ها در میدان های الکتریکی مختلف	۹۳
شکل ۳-۴۲	تابع توزیع شعاعی یون - آب	۹۴
شکل ۳-۴۳	نمودار PMF یون های K^+ و Cl^-	۹۶
شکل ۳-۴۴	نمودار جریان در مقابل میدان اکتریکی برای سیستم های مورد مطالعه	۹۷
شکل ۳-۴۵	تعداد یون های عبوری از هر نانولوله در طول زمان شبیه سازی	۹۸
شکل ۳-۴۶	تعداد مولکول های آب عبوری از میان نانولوله ها	۹۹
شکل ۳-۴۷	آهنگ انتقال مولکول های آب از میان نانولوله ها	۹۹
شکل ۳-۴۸	آهنگ انتقال بهنجار شده مولکول های آب	۱۰۰
شکل ۳-۴۹	زمان بازداری یون ها	۱۰۱
شکل ۳-۵۰	تابع توزیع شعاعی یون - آب	۱۰۳
شکل ۳-۵۱	مقایسه شدت پیک RDF یون های پتاسیم و سدیم	۱۰۴
شکل ۳-۵۲	تعداد آب های عبوری در دماهای مختلف از انواع نانولوله ها	۱۰۵
شکل ۳-۵۳	تعداد پیوندهای هیدروژنی بهنجار شده نسبت به تعداد مولکول های آب داخل نانولوله	۱۰۶
شکل ۳-۵۴	ساختار آب در داخل نانولوله	۱۰۸
شکل ۳-۵۵	مسیر حرکت آب	۱۰۹
شکل ۳-۵۶	تعداد آب های عبوری در فشار های مختلف	۱۱۰
شکل ۳-۵۷	جریان آب عبوری در فشار های مختلف از داخل نانولوله	۱۱۰
شکل ۳-۵۸	شمایی از دو نانولوله در هم رفته	۱۱۱
شکل ۳-۵۹	انرژی سیستم به صورت تابعی از مختصات	۱۱۲
شکل ۳-۶۰	الگوی نیروها به عنوان یک سیستم نوسانگر	۱۱۳

- شکل ۳-۶۱. فلورن قرار گرفته در داخل نانولوله بورنیتريد ۱۱۴
- شکل ۳-۶۲. ورود فلورن ها از موقعیت های مختلف به داخل نانولوله ۱۱۵
- شکل ۳-۶۳. انرژی سیستم های بررسی شده ۱۱۶
- شکل ۳-۶۴. مسیر حرکت مولکول فلورن و مشتقات آن در داخل نانولوله ۱۱۸
- شکل ۳-۶۵. نیروی وارد شده بر گونه های مورد بررسی در هر مرحله از شبیه سازی ۱۲۰

مقدمه

اهمیت سیستم های نانو

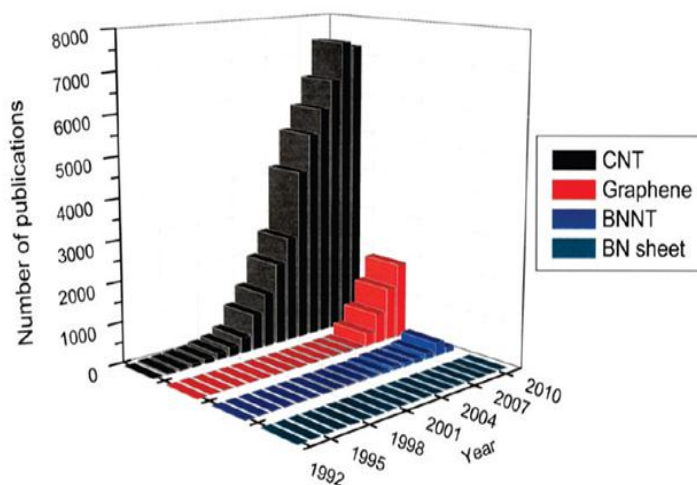
برخورد انسان با طبیعت همیشه از طریق مطالعه نظری و یا تجربی بوده است. اما با ورود و رشد چشم گیر رایانه ها در چهار دهه اخیر، امروزه دانشمندان از طریق شبیه سازی رایانه ای امکان این را یافته اند که فرایندهای مختلف را از جوانب گوناگون با دقت بیشتری مورد مطالعه قرار دهند و پاسخ پرسش های خود را آسان تر بیابند. همچنین با توجه به پیشرفت و گسترش فناوری نانو در تمام زمینه ها، در این رساله سعی شده است بخشی از خواص و ویژگی های نانو سیستم های شامل اتم های کربن، نیتروژن و بور و سایر هترواتم ها از طریق مطالعات نظری شامل روش های تئوری تابع چگالی و دینامیک مولکولی بدست آید. سیستم هایی مانند نانولوله های کربن و نانولوله های بورنیتريد از جمله این سیستم ها هستند که با توجه به ویژگی و خواص منحصر به فردی که هر کدام از آنها دارند و استفاده هایی که از این سیستم ها در زمینه های مختلف صنعت می شود، اهمیت آنها را بیش از پیش آشکارتر کرده است. در ابتدا سعی بر آن شده است که خود این نانو سیستم ها از طریق مطالعات تئوری تابع چگالی مورد بررسی قرار گیرد و خواص آنها بدست آید. سپس از طریق مطالعات دینامیک مولکولی تأثیرات حضور حلال آب بر روی آنها بررسی گردد. سپس انتخاب گری این نانو سیستم ها از جمله نانولوله های کربن و نانولوله های بورنیتريد نسبت به یون های سدیم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم و کلر بررسی شود. نتایج این تحقیق می تواند برای بکارگیری عملی این نانولوله ها به عنوان کانال های بیولوژیکی موجود در بدن که وظیفه انتقال و انتخاب گری یونهای موجود در بدن را بر عهده دارند، بکار رود. انتخاب نانولوله های مختلف از طریق مقایسه قطر آنها با قطر کانال های یونی صورت گرفته است. همچنین سیستم های شبیه سازی شده می تواند به عنوان الگویی برای سیستم های تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرد. در ضمن سعی بر آن شده است که تأثیر عواملی چون فشار، دما و میدان الکتریکی بر روی سیستم های ذکر شده مورد مطالعه قرار گیرد. همچنین در بخش دیگری از کار به بررسی ساختار فلورن و برخی مشتقات آن در داخل نانولوله بورنیتريدی پرداخته خواهد شد که می تواند جهت مدلی برای استفاده در نانو سوئیچ ها کاربرد داشته باشد.

اهداف کلی کار:

- ۱) بررسی خواص انواع نانولوله ها
- ۲) مدل سازی و بررسی انواع کانال های یونی
- ۳) بررسی عبور انواع یون ها از کانال های یونی
- ۴) مدل سازی و بررسی سیستم هایی جهت تصفیه آب
- ۵) بررسی خواص و ویژگی های مولکول های آب در نانولوله های مختلف
- ۶) بررسی پارامترهای تأثیر گذار در سیستم های مورد مطالعه
- ۷) بررسی نانو سوئیچ ها

۱-۱- نانو لوله های کربنی

با کشف شکل جدیدی از کربن به صورت C60 در سال ۱۹۸۵ توسط کروتو^۱ و اسمالی^۲ [۱] زمینه برای تولید محصولات جدیدی از کربن فراهم شد. در سال ۱۹۹۶ همین گروه جایزه نوبل شیمی را دریافت کرد. در سال ۱۹۹۱ شخصی به نام ایجیما^۳ نانولوله های کربنی چند دیواره^۴ را کشف کرد [۲]. او دو سال بعد موفق به کشف نانولوله های کربنی تک دیواره^۵ شد [۳]. از آن زمان نانولوله های کربنی در زمینه های مختلف مورد توجه قرار گرفته اند. تعداد مقالاتی که سالانه در زمینه نانولوله ها در مجلات علمی به چاپ می رسد، قابل توجه است که تعداد آنها در شکل ۱-۱ آمده است.



شکل ۱-۱. تعداد مقالات چاپ شده در مجلات در زمینه نانوسیستم ها

اتم کربن با عدد اتمی ۶، دارای ۴ الکترون ظرفیت با حالت پایه $1s^2, 2s^2, 2p^2$ است. دو آلوتروپ شناخته شده کربن، الماس و گرافیت هست. در الماس اتم کربن دارای هیبریداسیون sp^3 هست که باعث ایجاد یک شبکه سه بعدی بسیار سخت می شود ولی در گرافیت اتم کربن دارای هیبریداسیون

¹ - Kroto

² - Smally

³ - Iijima

⁴ - Multi walled nanotube (MWNT)

⁵ - Single walled nanotube (SWNT)

SP^2 هست که باعث ایجاد یک شبکه هگزاگونال صفحه ای می شود. البته فلورن ها نیز یک آلوتروپ جدیدی از کربن با هیبریداسیون SP^2 هستند.

نانولوله های کربنی استوانه های توخالی ساخته شده از صفحات گرافیتی پیچیده شده با طول زیاد می باشند. نانولوله های کربنی از نسبت طول به قطر نسبتاً بالایی (در حدود ۱۰۰۰) برخوردار می باشند که به همین دلیل می توان آنها را به صورت ساختارهای یک بعدی در نظر گرفت. آنها را می توان به دلیل ابعاد کوچکشان، به صورت مولکول های منفرد^۱ و یا کریستال های شبه یک بعدی^۲ با تناوب انتقالی^۳ انتقالی^۳ در راستای محور لوله در نظر گرفت. در بررسی دقیق تر، یک نانولوله کربنی از دو بخش کاملاً مجزا با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی متمایز تشکیل می شود. بخش اول، بخش دیواره و بخش دوم بخش کلاهک انتهای نانولوله می باشد. بخش کلاهک انتهایی، شبیه ساختار فلورن کوچکی نظیر C60 می باشد. اتم های کربنی که در ساختار های شش ضلعی و پنج ضلعی قرار گرفته اند، ساختار کلاهک انتهایی را تشکیل می دهند.

نانولوله ای که از پیچاندن یک لایه گرافیتی به شکل استوانه توخالی ایجاد می شود را نانولوله تک دیواره می نامند و به همین ترتیب نانولوله ای را که متشکل از چندین استوانه هم مرکز باشد را نانولوله چند دیواره می نامند. طول و قطر این ساختارها نسبت به نانولوله های تک دیواره بسیار متفاوت می باشد و از این رو خواص آنها نیز بسیار متفاوت است.

به علت اینکه ساختار میکروسکوپیکی نانولوله های کربنی بسیار نزدیک به خواص گرافین^۴ (تک لایه دو بعدی گرافیت را گرافین می نامند) می باشد، نانولوله ها غالباً بر اساس بردارهای شبکه گرافین تفکیک می شوند. بسیاری از خواص نانولوله ها را می توان با توجه به خواص گرافین استخراج نمود.

شکل (۲-۱) شبکه لانه زنبوری گرافین^۵ را نشان می دهد. سلول واحد توسط دو بردار a_1 و a_2 محدود می شود و شامل دو اتم کربن در موقعیت های $\frac{1}{3}(a_1 + a_2)$ و $\frac{2}{3}(a_1 + a_2)$ می باشد که در آن بردارهای پایه a_1 و a_2 دارای طول $|a_1| = |a_2| = a_0 = 2.64 \text{ \AA}$ بوده و تحت زاویه 60° درجه نسبت به

¹ - Single Molecules

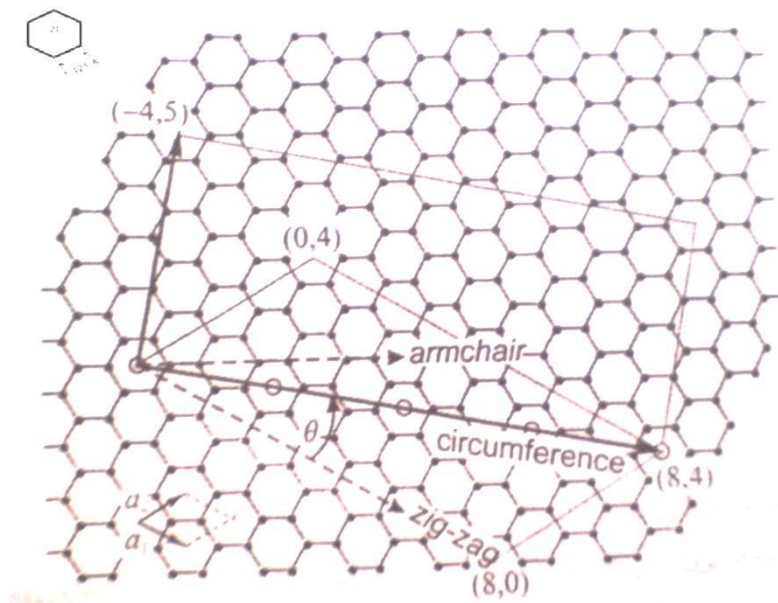
² - Quasi one dimensional crystals

³ - Translational periodicity

⁴ - Graphene

⁵ - Honey comb lattice

یکدیگر قرار گرفته اند. در نانولوله های کربنی، صفحه گرافینی به گونه ای پیچیده می شود تا بردار شبکه گرافین، $C = n_1 a_1 + n_2 a_2$ ، محیط لوله را تشکیل دهد. بردار محیطی، که معمولاً توسط یک زوج از اعداد صحیح (n_1, n_2) نشان داده می شود را بردار پیچندگی^۱ می نامند. برای هر نانولوله، بردار پیچندگی منحصر به فرد آن وجود دارد. در شکل (۲-۱) بردار پیچندگی $C = 8a_1 + 4a_2$ مربوط به نانولوله $(8, 4)$ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱. شبکه لانه زنبوری گرافین

دایره ها، نشان دهنده چهار نقطه روی بردار پیچندگی که بردار های شبکه گرافین هستند، می باشند که دایره های ابتدایی و انتهایی در صورت پیچیدن صفحه بر یکدیگر منطبق خواهند شد. تعداد نقاط شبکه روی بردار پیچندگی، n ، توسط بزرگترین مقسوم علیه مشترک (n_1, n_2) تعیین می شود. جهت بردار پیچندگی توسط زاویه پیچندگی θ تعیین می شود که به عنوان زاویه بین a_1 و C تعریف می شود. زاویه پیچندگی را می توان توسط رابطه زیر محاسبه نمود:

¹ - Chiral vector

$$\cos \theta = \frac{a_1 \cdot C}{|a_1| \cdot |C|} = \frac{n_1 + \frac{n_2}{2}}{\sqrt{n_1^2 + n_1 \cdot n_2 + n_2^2}} \quad (1-1)$$

برای هر لوله با زاویه θ بین 0° و 30° می توان لوله ای معادل با زاویه θ بین 30° و 60° یافت که در آن ماریچ نقاط شبکه گرافین روی محیط از حالت راستگرد به چپگرد تغییر می کند. نانولوله های از نوع $(n,0)$ با $\theta=0$ را لوله های زیگزاگ^۱ می نامند، زیرا آنها الگوی زیگزاگ را در طول محیط خود به نمایش می گذارند. لوله های از نوع (n, n) را نانولوله های صندلی شکل^۲ می نامند، زاویه پیچندگی این نانولوله ها $\theta=30^\circ$ می باشد. هر دو نانولوله زیگزاگ و صندلی شکل را در مقایسه با نانولوله های پیچیده، نانولوله های غیر پیچیده^۳ می نامند.

همان طور که اشاره شد، نانولوله های کربنی ممکن است به صورت نانوله های تک دیواره یا چند دیواره وجود داشته باشند. طول هر دو نوع نانولوله می تواند تا صدها میکرون باشد ولی قطر آنها عموماً کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. در مقایسه با نانولوله های چند دیواره، نانولوله های تک دیواره دارای نقص های کمتری هستند.

در مورد نانولوله های چند دیواره دو مدل برای تعریف ساختار آنها وجود دارد، مدل Russian Doll و مدل Swiss. در مدل اول ورقه های گرافیت به صورت استوانه های هم مرکز هستند ولی در مدل دوم یک ورقه گرافیت به دور خودش می پیچد تا یک استوانه توخالی شبیه یک کاغذ پیچ خورده ایجاد کند. به خاطر ساختار استوانه ای یکپارچه و قطر کوچک، نانولوله های کربنی دارای سختی، استحکام، هدایت الکتریکی و هدایت گرمایی فوق العاده ای هستند. از روش های تهیه این نانولوله ها می توان به روش های تخلیه قوس الکتریکی [۴]، تابش لیزر [۵] و رسوب دهی بخار شیمیایی [۶] اشاره کرد.

به خاطر خواص قابل توجه نانولوله ها، امروزه مطالعات بسیار وسیعی در زمینه نانولوله ها در حال انجام است [۷]. بسیاری از مطالعات در زمینه های خواص مکانیکی، گرمایی و الکتریکی هر دو نانولوله تک دیواره و چند دیواره انجام شده است [۸-۱۱]. با توجه به این مطالعات گسترده، نانولوله ها نقش مهمی را در پیشرفت علوم و تکنولوژی در مقیاس نانو داشته اند. به علت خواص فیزیکی و شیمیایی بی

¹ - Zig zag

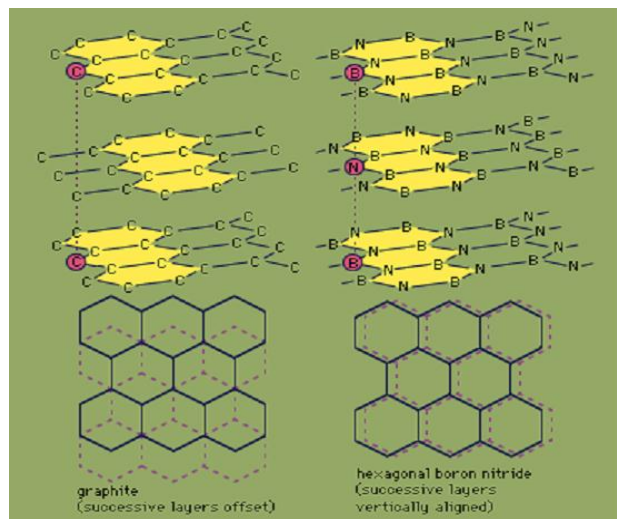
² - Arm chair

³ - Achiral nanotube

نظیر نانولوله ها، این مواد در بسیاری از زمینه های کاربردی مورد توجه قرار گرفته اند، که از جمله آنها می توان به ترانزیستورهای مقیاس نانو [۱۲-۱۴]، محرک های الکترومکانیکی [۱۵، ۱۶]، سنسورهای شیمیایی [۱۷]، ردیاب های با قدرت بالا [۱۸]، نانو کامپوزیت ها [۱۹]، ذخیره ساز گاز [۲۰]، غشاء جداکننده [۲۱] و رهاسازی دارو [۲۲، ۲۳] اشاره کرد.

۲-۱- نانولوله های نیتريد بور

بیش از ۱۶ سال از اثبات تئوری وجود نانولوله های نیتريد بور می گذرد و پس از آن گزارش های متعددی در مورد سنتز آنها ارائه شده است. نیتريد بور هگزاگونال (h-BN) یک ماده لایه ای شبیه به گرافیت و دارای ساختار کریستالی هگزاگونال است (پارامترهای شبکه: $a = 2.5 \text{ \AA}$, $C = 6.66 \text{ \AA}$)؛ در این ماده لایه های هگزاگونال یکدیگر را تحت الشعاع قرار می دهند و هگزاگونال های B_3N_3 با یکدیگر همپوشانی کرده و با هگزاگونال های N_3B_3 به طور متناوب قرار می گیرند.



شکل ۱-۳. ساختار بورنیتريد ها

از جنبه الکترونیکی، نیتريد بور هگزاگونال با باند گپ تقریباً $5/8$ الکترون ولت عایق است. به هر حال انتظار می رود ویژگی های نیتريد بور هگزاگونال متفاوت از ساختارهای نانومقیاس نیتريد بور باشد. ایده پیچش لایه های هگزاگونال نیتريد بور برای تشکیل نانولوله ها (شبیه نانولوله های کربنی) برای

اولین بار در سال ۱۹۹۴ از سوی رویو^۱ و همکارانش ارائه شد [۲۴]. آنها ثابت کردند که این نانولوله ها می توانند با باند گپ بزرگتر از دو الکترون ولت (هر چه قطر نانولوله بیشتر شود، باند گپ بیشتر می شود) به عنوان نیمه رسانا عمل می کنند. اولین نانولوله های بورنیتريد چند دیواره در سال ۱۹۹۵ توسط کوپرا^۲ سنتز شد [۲۵]. روش های متفاوتی برای سنتز نانولوله های نیتريد بور استفاده شده است که به برخی از آنها در جدول (۱-۱) اشاره شده است. البته برای خالص سازی این نانولوله ها کارهای کمی انجام شده است که علت آن به خاطر ناخالصی های خاصی است که این گونه دارا می باشد.

جدول ۱-۱. روش های تهیه نانولوله های نیتريد بور

منبع	منبع نیتروژن	منبع بور	دما(°C)	روش
۲۵	h-BN, N ₂	h-BN; HfB ₂ ; Yb ₆ ; ZrB ₂	3500	تخلیه قوس الکتریکی
۲۶	h-BN; c-BN	h-BN; c-BN	1200, 5000	تابش لیزر
۲۷	NH ₃ ; N ₂	B ₂ O ₃ ; B ₃ N ₃ H ₃ Cl ₃ ; BH ₃ NH ₃	1000, 750, 1580	سنتز قالبی
۲۸	NH ₄ Cl; N ₂	Mg(BO ₂) ₂	600	اتوکلاو
۲۹	NH ₃	B	1000, 1200	فرزکاری
۳۰	NH ₃ ; N ₂	B ₂ H ₆ ; BH ₃ NH ₃ ; H ₃ BO ₃	1500, 1100	رسوب دهی بخار شیمیایی

تراکم محوری نانولوله های نیتريد بور با استفاده از دینامیک مولکولی [۲۴] مطالعه و مشخص شده است که محدوده الاستیک محاسبه شده برای نانولوله های کربنی زیگزاگ، کمتر از مشابه نیتريد بور است. این مسئله می تواند ناشی از خم شدن ساختار باشد. نیروی تراکمی موجب افزایش زاویه چرخش پیوندهای نیتريد بور می شود. این پیوندها قبل از آن که لوله متحمل تغییر ناشی از تغییر شکل الاستیکی شود، موازی با محور لوله هستند. نبودن پیوندهای موازی با محور لوله در نانولوله های نیتريد بور صندلی شکل، علت آشکار نشدن چنین اثری در آنهاست. تغییر شکل مکانیکی نانولوله های نیتريد بور به دلیل تغییرات هیبریداسیون اربیتال بر ویژگی های الکترونیکی آنها اثر می گذارد.

¹ - Rubio

² - Chopra

انتهای نانولوله های نیتريد بور با انتهای نانولوله های کربن خالص متفاوت بوده و حضور پنج وجهی ها در انتهای نانولوله های نیتريد بور از نظر انرژی قابل توجه نیستند. عموماً نانولوله های نیتريد بور سر بسته دارای کلاهک های تیزی هستند و فرض بر این است که یا سه چهار گوش B_2N_2 ترکیبی از چهار چهار گوش B_2N_2 و یک هشت وجهی B_4N_4 ، یا سه جفت از واحدهای پنج تایی شامل تعداد زیادی از اتم های نیتروژن، می توانند باعث ایجاد این کلاهک باشند. در نانولوله های صندلی شکل نیتريد بور، لبه ها تمایل به بستن پیوندهای آزاد و آویزان دارند که نقص های چهار گوش را ایجاد و باعث بسته شدن نانولوله می شود؛ در حالی که لبه های زیگزاگ دارای پیوندهای آزاد هستند که بسته می شوند ولی دوباره در ادامه شبیه سازی باز می شوند. نانولوله های نیتريد بور مشابه نانولوله های کربنی دارای کایرالیته^۱ هستند، ولی برای آنها نقش مهمی در تعیین خواص الکتریکی ندارد [۳۱].

نانولوله های بور نیتريد دارای خواص شیمیایی بسیار پایداری هستند، از جمله آنها می توان به مقاومت آنها در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا اشاره کرد [۳۲]. نانولوله های بور نیتريد سنتز شده با روش **Ball-Milling** تنها در صورتی اکسید می شوند که دما بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی گراد شود. در صورتی که نانولوله های کربنی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد اکسید می شوند. همچنین از این نوع مواد در تهیه کامپوزیت ها استفاده شده که محصول بدست آمده دارای سختی کشش بسیار بالایی است [۳۳].

۱-۳- کانال های یونی

سلول ها در موجودات زنده به منظور جدا شدن از محیط اطراف خود توسط غشاهایی احاطه شده اند. غشاء ها مواد داخل سلول ها را نگهداری می کنند و از آنها در برابر مواد نامطلوب محافظت می کنند. یکی از وظایف اصلی غشاء در سلول ها نگهداری اختلاف غلظت (گرادیان غلظت) بین بیرون و درون سلول است. از طرفی برای این که سلول ها قادر به انجام وظایف خود باشند، نیاز دارند تا با محیط اطراف خود برهم کنش داشته باشند. کانال های غشاء تبادل سریع و انتخابی از مواد مختلف را بین درون

¹ - Chirality