بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک

مطالعه جریان نفوذی مولکول‌های آب در یک نانوچنبره نوع زیگزاگ با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

استاد راهنما:

دکتر حسن سبزیان

پژوهشگر:

سمیرا غلامی

شهریورماه ۱۳۸۹

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.

دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک

خانم سمیرا غلامی

تحت عنوان

مطالعه جریان نفوذی مولکول‌های آب در یک نانوچنبره نوع زیگزاگ با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در تاریخ ۸۹/۶/۳۰ توسط هیأت داوران بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه دکتر حسن سبزیان با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضا

۲- استاد داور داخل گروه دکتر مجید موسوی با مرتبه‌ی علمی استادیار امضا

۳- استاد داور خارج گروه دکتر زهرا توانگر با مرتبه‌ی علمی استادیار امضا

امضای مدیر گروه دکتر ایرج محمدپور بلترک با مرتبه‌ی علمی استاد

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

چکیده

مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی می‌توانند با حمل مواد مختلف از درون غشاهای سلولی به عنوان ناقلان مولکولی عمل کنند. این کاربردها مربوط به توانایی نانولوله در انتقال یک سیال و بخصوص محلول‌های آبی در مقیاس نانو می‌باشد. به همین دلیل، مطالعه سامانه‌های آب–نانولوله در علوم و فناوری نانو همواره از اهمیت زیادی برخوردار بوده‌است. در نانوچنبره‌ها، علاوه بر انحنای موجود در نانولوله‌ها، یک انحنای دیگر نیز وجود دارد که مربوط به نحوه‌ی پیچش نانولوله برای تشکیل چنبره است. بنابراین، به نظر می‌رسد، رفتار جریان مولکولی در نانوچنبره‌ها با رفتار جریان مولکولی در نانولوله‌ها متفاوت باشد.

هدف این پژوهش مطالعه دینامیک جریان نفوذی مولکول‌های آب، در نانوچنبره های حاصل از نانولوله کربنی زیگزاگ با شعاع‌های معین می‌باشد. در اولین بخش، هندسه انواع مختلف نانوچنبره‌های کربنی با استفاده از تبدیلات ریاضی برروی مختصات اتم‌های نانولوله مادر تولید شد. به این منظور، از یک ضریب فشردگی– کشیدگی استفاده می‌شود تا هنگام تبدیل نانولوله به نانوچنبره، بخش‌های درونی و بیرونی دو سر نانولوله کاملاً بر هم منطبق شوند. سپس در مرحله بعدی، با استفاده از روش دینامیک مولکولی آسوده، هندسه حاصل به‌صورت جزئی بهینه می‌گردد. براساس معیار سقف ضریب کشیدگی برای نانوچنبره‌های نوع زیگزاگ و با در نظر گرفتن برهمکنش‌های غیرپیوندی بین مولکول‌های آب و اتم‌های کربن در نانوچنبره، نانوچنبره‌های (۰و۱۳)، (۰و۱۴) و (۰و۱۵) برای مطالعه جریان نفوذی مولکول‌های آب انتخاب شدند. در مرحله بعدی، تعدادی مولکول آب در ناحیه محدودی از نانوچنبره‌ها توزیع شد و با استفاده از میدان نیروی ترساف، محاسبات MD برای شبیه‌سازی جریان نفوذی مولکول‌های آب درون نانوچنبره‌ها انجام شد.

نتایج حاصل از شبیه‌سازی مولکول‌های آب در نانوچنبره‌ی (۰و۱۵) درمدت زمان ps ۲۰۰ نشان می‌دهد مولکول‌های آب تمایل به برقراری پیوندهای هیدروژنی داشته و تمامی فضای فاز بخار را می‌پیمایند. همچنین، با افزایش دما و به دنبال آن افزایش انرژی جنبشی میزان افت‌وخیز در توزیع زاویه بردار گشتاور دوقطبی مولکول آب نسبت به بردار شعاعی نانوچنبره در محل اکسیژن آن مولکول، افزایش می‌یابد. با افزایش زمان شبیه‌سازی به ns ۲ و انجام محاسبات شبیه‌سازی برروی نانوچنبره‌های (۰و۱۳)، (۰و۱۴) و (۰و۱۵)، با نزدیک شدن سامانه به نقطه تعادلی، میزان افت‌وخیز درMSD کاهش می‌یابد و در زمان‌های طولانی پس از تعادل‌رسانی، به کمترین میزان خود می‌رسد. ضریب نفوذ اتم‌های اکسیژن با استفاده از کمیت MSD در این نانوچنبره‌ها محاسبه شد. مقدار این کمیت در راستای محورهای x و y از مرتبه $۱۰^{-۸}$ $cm^۲/s$ و در راستای محور z و بردار موقعیت r، از مرتبه $۱۰^{-۱۱}$ می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانولوله کربنی، نانوچنبره کربنی، جریان نفوذی، جهت‌گیری مولکولی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، متوسط مربع جابجایی‌ها

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه و مبانی نظری

۱-۱- نانولوله‌های کربنی ۲

۱-۲- روش‌های ساخت آزمایشگاهی نانولوله‌های کربن ۴

۱-۲-۱- تولید نانولوله‌های کربنی به روش تخلیه قوس الکتریکی ۵

۱-۲-۲- تولید نانولوله‌های کربنی به روش تابش لیزر ۶

۱-۲-۳- تولید نانولوله‌های کربنی به روش نشست بخار شیمیایی ۶

۱-۳- روش‌های مطالعه ساختار نانولوله‌های کربنی ۷

۱-۳-۱- طیف‌سنجی رامان نانولوله‌های کربنی ۸

۱-۴- نانوچنبره‌های کربنی ۱۱

۱-۵- شیمی محاسباتی و مکانیک مولکولی ۱۵

۱-۶- شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای ۱۷

۱-۶-۱- شبیه‌سازی مونت‌کارلو (MC) ۱۸

۱-۶-۲- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) ۱۹

۱-۷- انتگرال‌گیری از معادلات حرکت ۲۰

۱-۷-۱- الگوریتم ورله ۲۱

۱-۷-۲- الگوریتم پرش ۲۲

۱-۸- فنون مورد استفاده در شبیه‌سازی ۲۳

۱-۸-۱- شرایط مرزی دوره‌ای ۲۳

۱-۸-۲- قطع پتانسیل و قرارداد حداقل تصویر ۲۴

۱-۸-۳- الگوریتم ورله و فهرست همسایگان مجاور ۲۵

۱-۸-۴- مشکلات مربوط به قطع پتانسیل و برطرف‌کردن آنها ۲۶

الف- پتانسیل جابجاشده ۲۶

ب- پتانسیل جابجاشده با جمله خطی ۲۷

ج- تابع کلید ۲۸

عنوان **صفحه**

۱-۸-۵- برهمکنش‌های دوربرد ۲۹
۱-۹- دینامیک مولکولی در دما و فشار ثابت ۲۹
۱-۹-۱- دینامیک مولکولی دردمای ثابت ۲۹
۱-۹-۲- دینامیک مولکولی در فشار ثابت ۳۱
۱-۱۰- محاسبه برخی خواص ترمودینامیکی ۳۲
۱-۱۰-۱- انرژی ۳۲
۱-۱۰-۲- ظرفیت گرمایی ۳۳
۱-۱۰-۳- متوسط مربع جابجایی‌ها ۳۳
۱-۱۰-۴- دما ۳۴
۱-۱۰-۵- تابع توزیع شعاعی ۳۴
۱-۱۱- نرم‌افزارهای محاسباتی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ۳۶
۱-۱۲- اهداف تحقیق حاضر ۳۷

فصل دوم: ساخت هندسه نانوچنبره کربنی و آماده‌سازی پرونده‌های ورودی

۲-۱- تولید مختصات نانوچنبره کربنی ۴۳
۲-۱-۱- تولید مختصات صفحه گرافیت ۴۳
۲-۱-۲- انتخاب قطعه مناسبی از صفحه گرافیت برای تولید نانولوله ۴۵
۲-۱-۳- تولید مختصات نانولوله ۴۷
۲-۱-۴- تبدیل نانولوله کربنی به نانوچنبره کربنی ۴۹
۲-۲- آماده‌سازی پرونده‌های ورودی برای انجام محاسبات شبیه‌سازی ۵۳
۲-۲-۱ پرونده ورودی هندسه ۵۴
۲-۲-۲- پرونده ورودی کنترل ۵۶
۲-۲-۳- پرونده ورودی نیرو ۵۷
۲-۳- بهینه‌سازی هندسه نانوچنبره کربنی به روش دینامیک مولکولی آسوده ۶۲
۲-۴- آماده‌سازی پرونده‌های ورودی نانوچنبره حاوی مولکول‌های آب ۶۵

فصل سوم: شبیه‌سازی جریان نفوذی مولکول‌های آب در نانوچنبره

عنوان **صفحه**

۳-۱- جزئیات محاسبات ۶۸

۳-۱-۱- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جریان نفوذی مولکول‌های آب درون نانوچنبره‌های کربنی ۷۰

۳-۲- نتیجه‌گیری ۸۰

پیوست‌ها

پیوست (پ-۱): برنامه فرترن برای تولید مختصات نانوچنبره کربنی ۸۲

پیوست (پ-۲): قسمتی از پرونده هندسه برای نانوچنبره (۰و ۱۱) ۸۷

پیوست (پ-۳): پرونده ورودی کنترل برای شبیه‌سازی نانوچنبره کربنی (۰و۱۱) ۸۸

پیوست (پ-۴: پرونده ورودی نیرو برای نانوچنبره (۰ و۱۱) ۸۹

پیوست (پ-۵): برنامه فرترن برای تعیین شماره اتم‌های کربن پیوندی با یک اتم کربن مشخص ۹۰

پیوست (پ-۶): برنامه فرترن برای محاسبه انحنای اتم‌های کربن در نانولوله و نانوچنبره ۹۲

پیوست (پ-۷): برنامه فرترن برای محاسبه طول پیوندهای کربن-کربن در نانوچنبره پس از انجام دینامیک مولکولی آسوده ۹۳

پیوست (پ-۸): برنامه فرترن برای رسم نمودار توزیع طول‌های پیوندی در نانوچنبره بعد از انجام دینامیک مولکولی آسوده ۹۴

پیوست (پ-۹): برنامه فرترن برای تولید هندسه آغازین مولکول‌های آب ۹۵

پیوست (پ-۱۰): برنام فرترن برای محاسبه فاصله میان اتم‌های اکسیژن و هیدروژن با اتم‌های کربن نانوچنبره ۹۶

پیوست (پ-۱۱): برنامه فرترن برای کنترل فاصله میان اتم‌های اکسیژن و هیدروژن با اتمهای کربن نانوچنبره ۹۷

پیوست (پ-۱۲): پرونده ورودی کنترل برای مولکول‌های آب در نانوچنبره (۰و۱۵) ۹۸

پیوست (پ-۱۳): پرونده ورودی میدان نیرو برای آب در نانوچنبره (۰و۱۵) ۹۹

پیوست (پ-۱۴): برنامه فرترن برای یافتن شماره اتم‌های موجود بر روی دایره درونی در نانوچنبره ۱۰۰

پیوست (پ-۱۵): قسمتی از پرونده ورودی میدان نیرو برای نانوچنبره افسارشده (۰و ۱۵) ۱۰۱

پیوست (پ-۱۶): برنامه فرترن برای محاسبه متوسط مربع جابجایی‌ها برای اتم‌های کربن در نانوچنبره ۱۰۲

عنوان **صفحه**

پیوست (پ-۱۷): برنامه فرترن برای محاسبه زاویه بین بردار گشتاور دوقطبی مولکول آب و بردار شعاعی نانوچنبره ۱۰۴
پیوست (پ-۱۸): برنامه فرترن برای محاسبه متوسط مربع جابجایی‌ها برای اتم‌های اکسیژن ۱۰۶
پیوست (پ-۱۹): برنامه فرترن برای بی‌حرکت کردن لایه درونی نانوچنبره کربنی ۱۰۸
پیوست (پ-۲۰): بخشی از پرونده ورودی هندسه نانوچنبره حاوی مولکول‌های آب ۱۰۹
پیوست (پ-۲۱): پرونده ورودی نیرو برای شبیه‌سازی نانوچنبره با لایه درونی بی‌حرکت نگه‌داشته شده حاوی مولکول‌های آب ۱۱۰
پیوست (پ-۲۲): برنامه فرترن برای محاسبه MSD چند مرجعی برای اتم‌های اکسیژن ۱۱۲
منابع و مآخذ: ۱۱۴

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- صفحه گرافیتی تانشده که برای ساخت نانولوله مورد استفاده قرار می‌گیرد ۳

شکل ۱-۲- طبقه‌بندی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره: (از بالا به پایین) کایرال، صندلی، زیگزاگ ۳

شکل ۱-۳- طرحی از روش تخلیه قوس الکتریکی برای تولید نانولوله‌های کربنی ۵

شکل ۱-۴- طرحی از روش تابش لیزر برای تولید نانولوله‌های کربنی ۶

شکل ۱-۵- طرحی از روش نشست بخار شیمیایی برای تولید نانولوله‌های کربنی ۷

شکل ۱-۶- طیف رامان نانولوله منزوی نشانده‌شده بر روی سطح Si/SiO_2 (راست) و طیف رامان دسته‌ای از نانولوله‌های تک‌دیواره دسته‌ای (چپ) ۹

شکل ۱-۷- نوارهای G و RBM در طیف رامان چند نوع نانولوله کربنی تک‌دیواره ۱۱

شکل ۱-۸- وابستگی بسامد نوار G^- به قطر و خاصیت فلزی نانولوله ۱۱

شکل ۱-۹- نانوچنبره‌های $C_{۱۲۰}$ ، $C_{۳۶۰}$ و $C_{۴۸۰}$ ۱۳

شکل ۱-۱۰- انرژی اتصال بر واحد اتم کربن نسبت به تعداد اتمهای کربن در یک نانوچنبره نوع اول ۱۳

شکل ۱-۱۱- نمونه‌ای از نانوچنبره‌های نوع سوم (راست) و نوع چهارم (چپ) ۱۵

شکل ۱-۱۲- نمایی از سلول شبیه‌سازی و اعمال شرایط مرزی دوره‌ای در دو بعد بر روی یک سلول کوچک ۲۴

شکل۱-۱۳- انواع سلول واحد مورد استفاده در شبیه‌سازی ۲۴

شکل ۱-۱۴- فهرست ورله با گذر زمان از راست به چپ ۲۶

شکل ۱-۱۵- پتانسیل لنارد- جونز جابجا شده ۲۷

شکل ۱-۱۶- نمونه‌ای از تأثیر تابع کلید در محدوده شعاع قطع و اثر آن بر روی پتانسیل لنارد- جونز ۲۸

شکل ۱-۱۷- تابع توزیع شعاعی مایع آرگون ۳۵

شکل ۲-۱- سلول واحد صفحه گرافیت که در این پژوهش درنظر گرفته‌شده‌است ۴۳

شکل ۲-۲- سطح مقطع دایروی نانولوله ۴۸

شکل ۲-۳- نمودار همبستگی شعاع تجربی حاصل از مطالعات تصویربرداری الکترونی عبوری (TEM) و شعاع محاسبه‌شده در این پژوهش برای نانولوله‌های مختلف گزارش‌شده در جدول (۲-۱) ۴۹

شکل ۲-۴- تصویر مسطح کمربند داخلی نانوچنبره ۵۰

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۵- نمایش برش‌های موازی نانولوله کربنی در امتداد محور y ۵۱
شکل ۲-۶- نمایش برش‌های دایروی نانوچنبره حاصل از پیچش نانولوله ۵۱
شکل ۲-۷- نمونه‌ای از نانوچنبره‌های تولیدشده در این پژوهش (نانوچنبره نوع (۰و۴)) که در قالب پنجره نرم افزار هایپرکم نمایش داده شده‌است ۵۳
شکل ۲-۸- بزرگترین ضریب کشیدگی (C_{out}) و کوچکترین ضریب فشردگی (C_{in}) لازم برای تبدیل یک نانولوله نوع (۰و۱۱) به نانوچنبره مربوطه، به عنوان تابعی از طول نانولوله مادر در نانوچنبره (۰ و۱۱). برای مقایسه، خطوط مربوط به سقف ضریب کشیدگی قابل قبول و کف ضریب فشردگی قابل قبول نیز نمایش داده شده است ۵۵
شکل ۲-۹- بزرگترین ضریب کشیدگی (C_{out}) لازم برای تبدیل نانولوله‌های نوع (m و۲۰) نانوچنبره مربوطه، به عنوان تابعی از طول نانولوله مادر ۵۶
شکل ۲-۱۰- نمایش انحنا به دلیل لوله‌شدن صفحه گرافیت هنگام تولید نانولوله ۶۰
شکل ۲-۱۱- توزیع شاخص انحنا اتم‌های کربن پس از شبیه‌سازی در نانولوله و نانوچنبره‌های (۰و۱۱)، (۰و۱۳)، (۰و۱۴) و (۰و۱۵) در مدت زمان ۲ پیکوثانیه بدون افسارکردن لایه‌های درونی نانوچنبره‌ها ۶۱
شکل۲-۱۲- توزیع طول پیوند کربن-کربن در هندسه آغازین و همچنین پس از انجام دینامیک مولکولی آسوده با تعداد گام‌های زمانی مختلف در نانوچنبره (۰و۱۱) ۶۳
شکل۲-۱۳- توزیع طول پیوند کربن-کربن در هندسه آغازین و همچنین پس از انجام دینامیک مولکولی آسوده با تعداد گام‌های زمانی مختلف در نانوچنبره (۰و۱۳) ۶۴
شکل۲-۱۴- توزیع طول پیوند کربن-کربن در هندسه آغازین و همچنین پس از انجام دینامیک مولکولی آسوده با تعداد گام‌های زمانی مختلف در نانوچنبره (۰و۱۴) ۶۴
شکل۲-۱۵- توزیع طول پیوند کربن-کربن در هندسه آغازین و همچنین پس از انجام دینامیک مولکولی آسوده با تعداد گام‌های زمانی مختلف در نانوچنبره (۰و۱۵) ۶۵
شکل ۳-۱- MSD در امتداد محورهای مختصات برای اتم‌های کربن در نانوچنبره (۰و۱۵) که اتم‌های موجود بر روی دایره درونی آن افسار شده‌اند ۶۹
شکل ۳-۲- توزیع طول پیوند کربن-کربن پس از انجام شبیه‌سازی MD، در مدت زمان ۲۰۰ پیکوثانیه، در هندسه نهایی نانوچنبره (۰و۱۵) که اتم‌های موجود بر روی دایره درونی آن افسار شده‌اند ۷۰

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۳- نمایش هندسه مورد استفاده در تحلیل توزیع جهت‌یابی مولکول‌های آب در طول شبیه‌سازی ۷۱
شکل۳-۴- تغییرات جهت‌یابی یک مولکول آب نسبت به بردار شعاعی نانوچنبره در محل اکسیژن آن مولکول، در زمان‌های اولیه شبیه‌سازی سامانه‌ای متشکل از ۱۲ مولکول آب در نانوچنبره (۰و۱۵) ۷۲
شکل ۳-۵- مقدار متوسط مجموعه‌ای زاویه جهت‌یابی گشتاور دوقطبی مولکول‌های آب نسبت به بردار شعاع محلی در طول شبیه‌سازی جریان نفوذی ۱۲ مولکول آب در نانوچنبره(۰و۱۵) در دماهای ۲۷۵، ۲۹۵ و ۳۰۵ کلوین ۷۳
شکل ۳-۶- مقدار لحظه‌ای MSD سه مختصه x، y و z و اندازه بردار r برای اتم‌های اکسیژن در دمای ۲۷۵ کلوین در نانوچنبره (۰و۱۵) که تمام اتم‌های کربن آن بی‌حرکت نگه داشته شده‌اند ۷۴
شکل ۳-۷- مقدار لحظه‌ای MSD سه مختصه x، y و z و اندازه بردار r برای اتم‌های اکسیژن در دمای ۲۹۵ کلوین در نانوچنبره (۰و۱۵) که تمام اتم‌های کربن آن بی‌حرکت نگه داشته شده‌اند ۷۴
شکل ۳-۸- مقدار لحظه‌ای MSD سه مختصه x، y و z و اندازه بردار r برای اتم‌های اکسیژن در دمای ۳۰۵ کلوین در نانوچنبره (۰و۱۵) که تمام اتم‌های کربن آن بی‌حرکت نگه داشته شده‌اند ۷۵
شکل ۳-۹ مقدار لحظه‌ای MSD چند مرجعی سه مختصه x، y و z برای اتم‌های اکسیژن در طول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برروی نانوچنبره (۰و۱۳) که اتم‌های موجود بر روی چند لایه درونی آن بی‌حرکت نگه‌داشته شده‌اند ۷۷
شکل ۳-۱۰- مقدار لحظه‌ای MSD چند مرجعی سه مختصه x، y و z برای اتم‌های اکسیژن در طول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برروی نانوچنبره (۰و۱۴) که اتم‌های موجود بر روی چند لایه درونی آن بی‌حرکت نگه‌داشته شده‌اند ۷۸
شکل ۳-۱۱- مقدار لحظه‌ای MSD چند مرجعی سه مختصه x، y و z برای اتم‌های اکسیژن در طول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برروی نانوچنبره (۰و۱۵) که اتم‌های موجود بر روی چند لایه درونی آن بی‌حرکت نگه‌داشته شده‌اند ۷۸

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- جمله‌های انرژی در میدان‌های نیرو ۱۷
جدول ۲-۱- مقادیر شعاع نانولوله‌های مختلف حاصل از مطالعات آزمایشگاهی TEM و برنامه فرترن نوشته‌شده در این پژوهش ۴۹
جدول ۲-۲- ثابت‌های پتانسیل ترساف مطابق با مرجع ۶۴ و مقادیر اصلاح‌شده A و B استفاده شده در این پژوهش که داخل قلاب نوشته شده است ۵۹
جدول ۲-۳- مقدار میانگین شاخص انحنای اتم‌های کربن در نانولوله‌ها ونانوچنبره‌های مطالعه‌شده در این پژوهش ۶۲
جدول ۳-۱- ضریب نفوذ مولکول‌های آب در نانوچنبره‌های مختلف ۷۹

فصل اول
مقدمه و مبانی نظری

طبق گزارش وبگاه علوم، از سال ۱۹۹۱ تا ۲۰۰۷ بیش از ۳۰۰۰۰ مقاله در زمینه نانولوله‌های کربنی منتشر شده‌است. این محبوبیت به علت خواص منحصربه‌فرد الکترونی، ساختاری، مکانیکی و پیوندی نانولوله‌هاست. که آنها را به ابزار مناسبی در زمینه‌های مختلفی مثل حسگرهای مولکولی، نانوالکترونیک و انتقال دارو تبدیل کرده است.

مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی می‌توانند با حمل مواد مختلف از درون غشاهای سلولی به عنوان ناقلان مولکولی عمل کنند. این کاربردها مربوط به توانایی نانولوله در انتقال یک سیال و بخصوص محلول‌های آبی در مقیاس نانو می‌باشد. به همین دلیل، مطالعه سامانه‌های آب–نانولوله در علم نانوفناوری همواره از اهمیت زیادی برخوردار بوده‌است. از این رو استفاده از مدل‌های ریاضی که برای توصیف شار یک سیال، به‌خصوص آب، درون نانولوله مورد استفاده قرارمی‌گیرند، در سال‌های اخیر افزایش یافته‌است.

در نانوچنبره‌ها، علاوه بر انحنای موجود در نانولوله‌ها، یک انحنای دیگر نیز وجود دارد که مربوط به نحوه‌ی پیچش نانولوله برای تشکیل نانوچنبره است. بنابراین، به نظر می‌رسد رفتار جریان مولکولی در نانوچنبره‌ها با رفتار جریان مولکولی در نانولوله‌ها متفاوت باشد. در این پژوهش، رفتار جریان نفوذی مولکولهای آب در یک نانوچنبره ساخته‌شده از نانولوله کربنی نوع زیگزاگ با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی می‌شود.

۱-۱ نانولوله‌های کربنی

اولین گزارش از رشته‌های کربنی در سال ۱۸۸۹ در برگه ثبت اختراعی که استفاده از چنین رشته‌هایی را در لامپ‌های نورانی پیشنهاد می‌کرد، عنوان شده‌است [۱]. بعد از آن به وجود رشته‌های کربنی در دو مقاله دیگر اشاره شد، اما به دلیل آنکه میکروسکوپ‌های در دسترس قدرت تفکیک بالایی نداشتند، شواهد کافی برای لوله‌ای بودن این رشته‌ها ارائه نشد [۲و۳]. در سال ۱۹۵۲ *رادوشکویچ و لوکیانویچ* اولین تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری[۱] از این رشته‌ها را در مجله شیمی‌فیزیک روسیه به‌چاپ رساندند [٤]. این تصاویر ساختار میان‌تهی رشته‌های کربنی را نشان می‌دادند. اما به علت جنگ سرد، در آن زمان، کار این دو دانشمند روسی به دنیای پژوهش غرب وارد نشد و در سال ۱۹۹۱ نانولوله‌های کربنی توسط *ایجیما* دوباره کشف شد [۵] و بلافاصله مورد توجه دانشمندان قرارگرفت. امروزه اغلب مقالات و متون علمی کشف نانولوله را به *ایجیما* نسبت داده‌اند.

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره[۲] لوله‌هایی کربنی با قطر نانومتری هستند که از لوله‌شدن یک صفحه گرافیتی به‌وجود می‌آیند. در اینصورت، لوله یکپارچه‌ای تولید می‌شود که مکان‌های هم‌ارز در شبکه شش‌گوشی گرافیت بر هم منطبق می‌شوند. در شکل (۱-۱) صفحه گرافیتی باز (لوله‌نشده) که سلول واحد یک نانولوله کربنی را به وجود می آورد و شامل دو بردار عمود برهم بردار کایرال $\mathbf{C}_h$ و بردار انتقال $\mathbf{T}$ می‌باشد، نشان داده شده است. بردار کایرال به وسیله دو عدد شاخص $\mathbf{n}$ و $\mathbf{m}$ مشخص می‌شود. این شاخص‌ها اعداد صحیحی هستند که بردار کایرال را به صورت معادله زیر با بردارهای واحد شبکه شش‌گوشی گرافیت، یعنی $\mathbf{a}_1$ و $\mathbf{a}_2$ مرتبط می‌سازند:

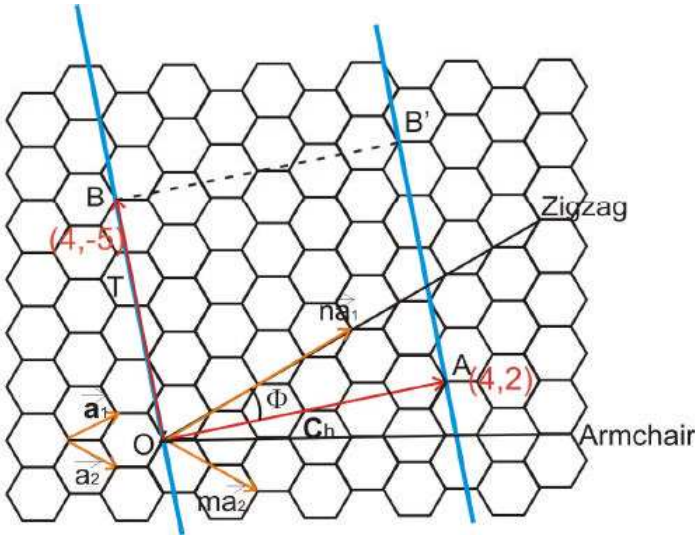
$$\mathbf{C_h} = n\mathbf{a_1} + m\mathbf{a_2} \equiv \mathbf{(n,m)} \qquad (۱-۱)$$

یک نانولوله کربنی با این دو عدد که بیانگر تعداد تکرار بردارهای واحد $\mathbf{a}_1$ و $\mathbf{a}_2$ برای ساخت نانولوله هستند، شناخته می‌شود. درنانولوله‌های زیگزاگ[۳]، $m = 0$ است و بردار کایرال در راستای لبه‌های زیگزاگ شش‌ضلعی ها (در راستای بردار $\mathbf{a}_1$) قرار می‌گیرد (شکل ۱-۱). Φ زاویه بین بردار کایرال و بردار واحد $\mathbf{a}_1$ است که در نانولوله‌های زیگزاگ برابر صفر است. اگر $\mathbf{n = m}$ یا به عبارت دیگر $\Phi = 30$ باشد، بردار کایرال در راستای قطر شش‌ضلعی‌ها قرارگرفته و نانولوله صندلی[٤] تشکیل می‌شود. هر مقدار دیگری برای $\mathbf{n}$ و $\mathbf{m}$ که متناظر با

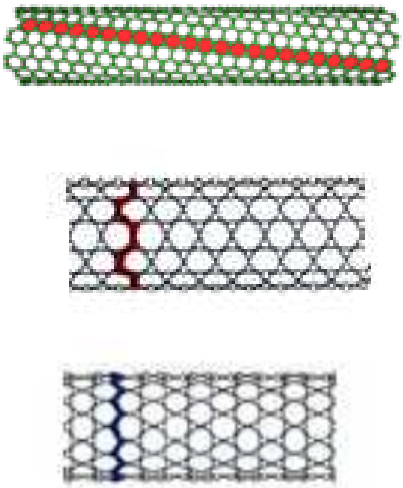
---

[۱] Transmission Electron Microscopy(TEM)
[۲] Single Walled Carbon Nanotube
[۳] Zigzag
[٤] Armchair

$30 > \Phi > 0$ است، منجر به تولید نانولوله کایرال[۱] می‌شود. مثالی از انواع نانولوله‌ها در شکل (۱-۲) نمایش داده شده است.



شکل ۱-۱: صفحه گرافیتی تانشده که برای ساخت نانولوله مورد استفاده قرار می‌گیرد. OABB' سلول واحد را نشان می‌دهد. C_h بردار کایرال و T بردار انتقال است. Φ به عنوان زاویه بین بردار کایرال و بردار واحد a_1 تعریف می‌شود. این شکل نانولوله (۲ و ٤) را نشان می‌دهد



شکل ۱-۲: طبقه‌بندی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره: (از بالا به پایین) کایرال، صندلی، زیگزاگ.

[۱] Chiral

زاویه کایرال، Φ ، و قطر نانولوله، d_t، از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$\mathrm{Cos}\,\Phi = \frac{\mathbf{C}_h.\mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h||\mathbf{a}_1|} = \frac{2\mathrm{n}+\mathrm{m}}{2\sqrt{\mathrm{n}^2+\mathrm{m}^2+\mathrm{nm}}} \qquad (۲-۱)$$

$$d_t = \frac{L}{\pi} \;\; ; \;\; L = |\mathbf{C}_h| = \sqrt{\mathbf{C}_h.\mathbf{C}_h} = a\sqrt{\mathrm{n}^2+\mathrm{m}^2+\mathrm{nm}} \qquad (۳-۱)$$

در این معادله a اندازه بردار $\mathbf{a}_1$ می‌باشد. از معادلات (۱-۲) و (۱-۳) درمی‌یابیم که قطر و کایرالیته یک نانولوله کربنی با بردار کایرال و بوسیله شاخص‌های $\mathbf{n}$ و $\mathbf{m}$ مشخص می‌شود. برای تکمیل تعریف یک نانولوله کربنی لازم است بردار $\mathbf{T}$ تعریف شود. بردار $\mathbf{T}$، بردار سلول واحد نانولوله کربنی در راستای محور نانولوله است و بر بردار کایرال عمود است. بردار $\mathbf{T}$ بوسیله اعداد t_1 t_2 با بردارهای سلول واحد شبکه هگزاگونالی به‌صورت زیر مربوط می‌شود:

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \qquad (۴-۱)$$

از معادله (۱-۱) و (۱-۴) و نیز با استفاده از شرط متعامدبودن بردارهای $\mathbf{T}$ و $\mathbf{C_h}$ عبارات زیر برای t_1 و t_2 بدست می‌آید:

$$t_1 = \frac{2\mathrm{m}+\mathrm{n}}{d_R}, \qquad t_2 = -\frac{2\mathrm{n}+\mathrm{m}}{d_R} \qquad (۵-۱)$$

که d_R بزرگترین مقسوم‌علیه مشترک بین $(\mathbf{2m+n}\,,\,\mathbf{2n+m})$ است. طول بردار انتقال از رابطه زیر بدست می‌آید [۶]:

$$\mathbf{T} = |\mathbf{T}| = \sqrt{\mathbf{T}.\mathbf{T}} = a\sqrt{{t_1}^2+{t_2}^2+t_1t_2} = \frac{\sqrt{3}\,L}{d_R} \qquad (۶-۱)$$

۱-۲ روش‌های ساخت آزمایشگاهی نانولوله‌های کربن

روش‌های متعددی برای ساخت نانولوله‌های کربنی وجود دارد که سازوکار همه آن‌ها بر مبنای مراحل زیر می‌باشد

الف- کربن جامد (گرافیت) به بخار تبدیل می‌شود.

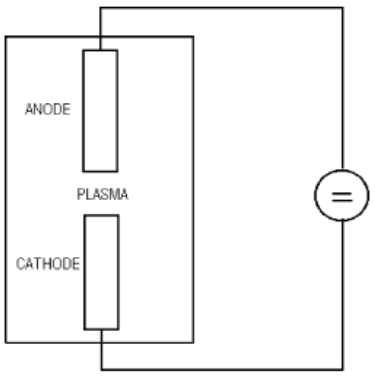
ب- اتمهای کربن فعّال با کاتالیزورهایی مانند کبالت، آهن و نیکل برای تشکیل کاربید موردنظر واکنش می‌دهد.

ج- هنگامی‌که غلظت کربن به نقطه اشباع رسید، ساختار پایدار ترمودینامیکی یعنی نانولوله‌های کربنی در اطراف کاتالیزور تشکیل می‌شوند.

با مدیریت زمان رشد، نانولوله کربنی با طولهای مختلف ساخته می‌شود. بسته به نوع منبع انرژی برای تبخیر کربن، روشهای ساخت نانولوله به سه روش: تخلیه قوس الکتریکی[۱]، تابش لیزر[۲] و نشست بخار شیمیایی[۳] طبقه‌بندی می‌شوند.

۱-۲-۱ تولید نانولوله‌های کربنی به روش تخلیه قوس الکتریکی

قوس الکتریکی انرژی کافی برای تفکیک و حتی تبخیر گرافیت را ایجاد می‌کند. تولید با استفاده از قوس الکتریکی ابتدا توسط ایئجیما در سال ۱۹۹۱ مورد استفاده قرارگرفت. طرحی از دستگاه مورد استفاده در این روش در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل ۱-۳ : طرحی از روش تخلیه قوس الکتریکی برای تولید نانولوله‌های کربنی

در این روش از الکترودهای کربنی که به فاصله mm ۱ از یکدیگر در جوی از هلیوم قرار گرفته‌اند، استفاده می‌شود. شدت جریان در قوس الکتریکی ۱۰۰ آمپر است و ولتاژ بین ۱۰ تا ۳۵ ولت تنظیم می‌شود. سرعت رشد کاتد تقریباً mm/min ۱ است. مقداری از بخار گرافیت (تبخیرشده از آند) به کربن سیاه تبدیل می‌شود و برروی دیواره‌های ظرف واکنش و باقیمانده آن برروی کاتد می‌نشیند. لایه جامد بیرونی ته‌نشین‌شده برروی کاتد شامل نانولوله و نانوذراتی است که قابل جداسازی نیستند. خلوص و بازده نانولوله کربنی به فشار گاز هلیوم بستگی دارد. فشار بهینه ٦٧ پاسکال است. به منظور افزایش خلوص و بازده تولید نانولوله می‌توان از کاتالیزور در انتهای

[۱] Arc Discharge
[۲] Laser Ablation
[۳] Chemical Vapor Deposition(CVD)