



بررسی خواص تعادلی نانو لوله‌های کربنی و نانو لوله‌های کربنی دوپه شده با اتم‌های بور در حلال آب توسط شبیه‌سازی مولکولی به روش مونته کارلو و دینامیک مولکولی

محمد قاسم نژاد اسفهلان

ایران، تبریز، دانشگاه تربیت معلم آذربایجان، آزمایشگاه شبیه‌سازی مولکولی

Email: gesfahlan@azaruniv.edu

چکیده

رفتار مایعات و مواد نانو متخلخل یکی از زمینه‌های فعال در علوم و به‌خصوص در شیمی سیالات است. بر اساس ابعاد کوچک مواد نانو دسترسی به روش‌های آزمایشگاهی به راحتی امکان‌پذیر نیست. بنابر این شبیه‌سازی مولکولی می‌تواند اطلاعات مفیدی از قبیل چگالی، ممان دو قطبی، مزایب نفوذ شارش مولکول‌ها از میان مواد نانو متخلخل، ایزوترم‌های جذبی و سایت‌های جذبی را بدهد. در این مقاله شبیه‌سازی مولکولی به عنوان ابزاری برای پی بردن به خواص شیمی فیزیکی و تعادلی فاز آبی با نانو لوله‌های کربن خالص و دوپه شده با اتم‌های بور به کار رفته است.

کلیدواژه: ایزوترم جذبی، ممان دو قطبی، شبیه‌سازی مولکولی

۱. مقدمه

شعاعی (RDF) برای اتم‌های کربن و بور نانو لوله و اتم‌های اکسیژن و هیدروژن مولکول آب خاصیت آب‌گریزی یا آب دوستی این نانو لوله‌ها بررسی شد.

۲. شرح روش

شبیه‌سازی مولکولی به روش مونته کارلو توسط نرم‌افزار MCCCSTowhee [۱] برای سه نوع نانولوله (۰، ۱۲) کربنی، دوپه شده با یک اتم بور و دوپه شده با دو اتم بور با شعاع ۴/۷۸ آنگستروم در حلال آب انجام شد. دلیل این که فقط از یک اتم بور یا دو اتم بور استفاده شده است این است که اولاً از لحاظ تجربی در سنتز این لوله‌ها محدودیت در مقدار غلظت اتم دوپه کننده وجود دارد یعنی حداکثر مقدار

نانو لوله‌های کربنی خواص ترمودینامیکی منحصر به فردی دارند که با اضافه کردن اتم‌های دیگری به آن مانند بور، این خواص دچار تغییرات می‌شوند. روش‌های شیمی محاسباتی و شبیه‌سازی مولکولی یکی از ابزارهای مفیدی هستند که خواص ترمودینامیکی سیستم‌هایی در ابعاد نانو را می‌توان با آنها مورد بررسی قرار داد. خواص ترمودینامیکی تعادلی نانو لوله‌های کربنی دوپه شده در حلال آب از جمله خواص منحصر به فرد هستند. آب از جمله حلال‌های مهم و پر کاربرد می‌باشد که تحقیقات زیادی در مورد خواص آن انجام شده است. قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آب خواص ویژه‌ای به آن داده است. با استفاده از نرم افزار شبیه‌سازی مولکولی به روش مونته کارلو و تابع توزیع

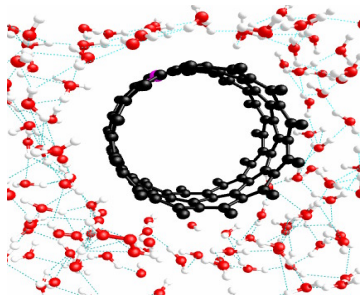
استفاده شد [۸] که پرکاربردترین مجموعه‌ی آماری است پتانسیل شیمیائی یک متغیر ترمودینامیکی است که می‌توان آن را به عنوان یک نیروی محرک برای به تعادل رساندن مجموعه از آن نام برد. این پتانسیل چیزی جز میزان تغییر انرژی آزاد گیبس سیستم N ذره‌ای در دما و حجم ثابت نیست. در شبیه‌سازی مولکولی، شبیه‌سازی مونته کارلو گراند کانونیک دارای کاربرد وسیعی در مدل‌سازی جذب سطحی و انتقال سیالات در ساختارهای متخلخل دارد. ویژگی اصلی این نوع شبیه‌سازی، در مقایسه با شبیه‌سازی کانونیک در این است که تعداد ذرات N ثابت نبوده و در طول شبیه‌سازی دچار تغییر می‌شود.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ ساختار پیوند هیدروژنی در سیستم

ابتدا ساختار پیوند هیدروژنی در سیستم نتیجه‌گیری شد. نتایج نشان داد که شرایط ایجاد پیوند هیدروژنی که به صورت میانگین تعداد پیوند هیدروژنی در هر مولکول آب است به این صورت می‌باشد:

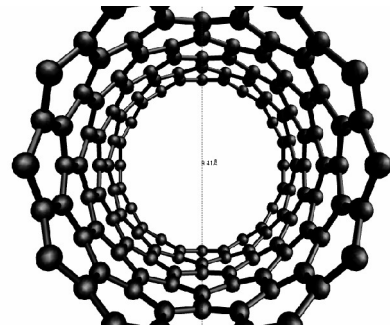
- ۱- فاصله بین اتم اکسیژن دو مولکول باید کمتر از $3/6$ آنگستروم باشد.
 - ۲- فاصله میان اتم اکسیژن مولکول آب پذیرنده و هیدروژن مولکول دهنده کمتر از $2/4$ آنگستروم باشد.
 - ۳- جهت زاویه بین اتم‌های اکسیژن دو مولکول آب باید کمتر از 30 درجه باشد.
- تعداد مراحل در این روش ۱۰۹ مرحله انتخاب شد. بعد از رسیدن سیستم به حالت تعادل توزیع مولکول‌های آب حول نانو لوله‌ها بررسی شد.



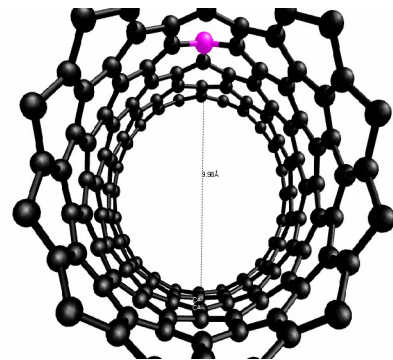
شکل (۳):

جهت‌گیری مولکول‌های آب در نانولوله‌های کربنی دوپه شده با یک اتم بور قبل از رسیدن به حالت تعادل

آن ۵٪ وزنی می‌باشد [۳ و ۲] که اگر مقدار از این بیشتر باشد مولکول‌های دیگری به جز نانو لوله‌ی دوپه شده مانند B_4C به وجود می‌آیند [۴]. از لحاظ تئوری نیز تعداد بیشتری از دو اتم بور در نانو لوله باعث تغییر شکل زیادی در نانو لوله می‌شود و آن را از حالت استوانه‌ای کامل در آورده به شکل دوکی شکل، پیچ خورده درمی‌آورد که مطلوب نمی‌باشد [۵]. در مورد آب، مدل انتخاب شده مدل SPC بود که توسط تلمن و همکارانش [۶] ارائه شده است.



شکل (۱): نانو لوله (۱۲,۰) با قطر ۹,۴۱ آنگستروم



شکل (۲): نانو لوله (۱۲,۰) دوپه شده با یک اتم بور با قطر ۹,۹۸ آنگستروم

در هر سه مورد مقدار شعاع برشی (r_{cutoff}) ، 10 آنگستروم یعنی $r_{cutoff} = 3\sigma_{C-O}, 3\sigma_{B-O}$ انتخاب شد [۷]. دلیل این انتخاب بر هم کنش کولومبی و پتانسیل لنارد - جونز، کربن - اکسیژن و بور - اکسیژن می‌باشد که مقدار در منابع علمی مورد تأیید هستند. در روش مونته کارلو دمای سیستم $298K$ در نظر گرفته شد و از مجموعه‌ی آماری گراند کانونیک

که در آن n تعداد میانگین ذرات که در محدوده $(r, r + \partial r)$ هستند. زیروندهای sim و random اشاره به شبیه سازی و تصادفی دارند.

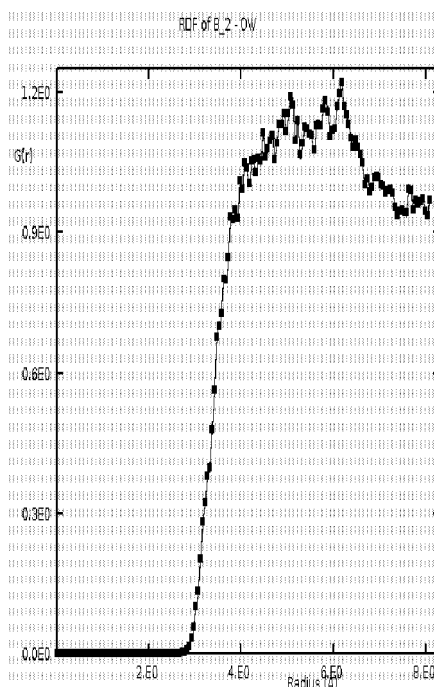
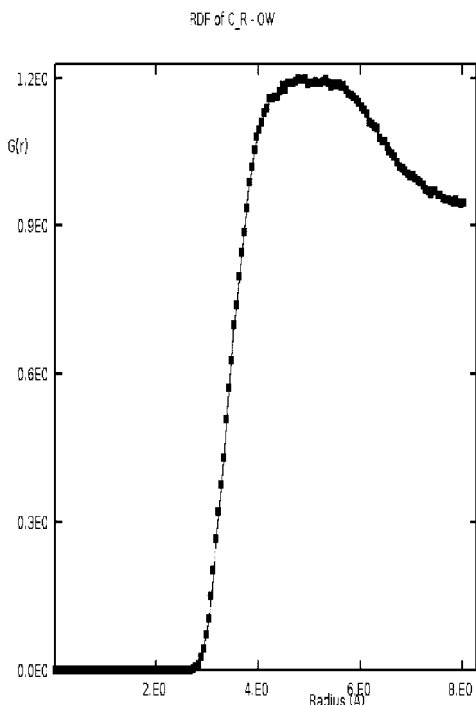
۲-۳ بحث روی نمودارهای RDF

با توجه به نمودارهای RDF در مورد اتم‌های بور نانولوله با اکسیژن آب و اتم‌های کربن با اکسیژن آب نتیجه می‌شود که این نمودارها (شکل ۵ و ۴) خیلی به هم شبیه هستند و تفاوت خیلی زیادی در آن‌ها وجود ندارد. در اینجا می‌توان گفت که تعداد کم اتم بور در مقایسه با تعداد زیاد اتم کربن، نتوانسته اثرات خود را ظاهر کند، هر چند تفاوت نسبی را در فاصله نزدیکی اتم اکسیژن به خود گذاشته است.

برای بررسی بیشتر این نتایج از نرم‌افزار DLPOLY [۹] استفاده شد تا بتوان توسط این نرم‌افزار نمودارهای تابع توزیع شعاعی (RDF) را رسم کرد. تابع توزیع شعاعی نظریه مهمی در مورد سیالات (گازها و مایعات) می‌باشد زیرا بسیاری از کمیت‌های ترمودینامیکی را می‌توان توسط آن به دست آورد. این تابع که با $g(r)$ نشان می‌دهند می‌تواند به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری ساختار سیستم باشد زیرا احتمال یافتن یک جفت ذره را در فاصله r نشان می‌دهد. در عمل $g(r)$ برای یک مورد تنها و خاص در فاصله r محاسبه نمی‌شود. این تابع $g(r)$ برای فاصله‌ای با پهنا ∂r محاسبه می‌شود. باید توجه کرد مقدار تابع توزیع شعاعی در محدوده $(r, r + \partial r)$ به صورت $g\left(r + \frac{1}{2}\partial r\right)$ است.

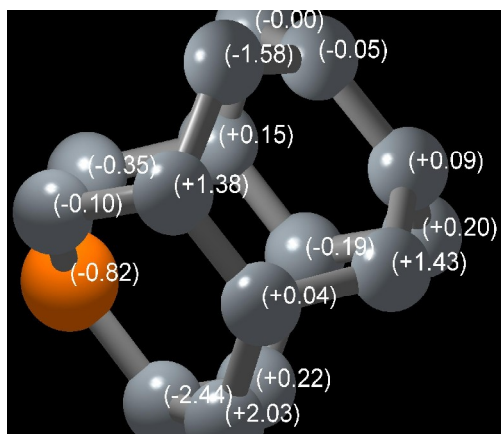
معادله (۱)

$$g\left(r + \frac{1}{2}\partial r\right) = \frac{n_{sim}([r, r + \partial r])}{n_{random}([r, r + \partial r])}$$



شکل ۵ و ۴: نمودار RDF مربوط به فاصله نسبی اتم‌های بور و کربن نانولوله با اتم اکسیژن آب

شرکت می کند. شکل ۷ توزیع بار در نانو لوله کربنی دوپه شده با یک اتم بور (به رنگ نارنجی) نشان می دهد.

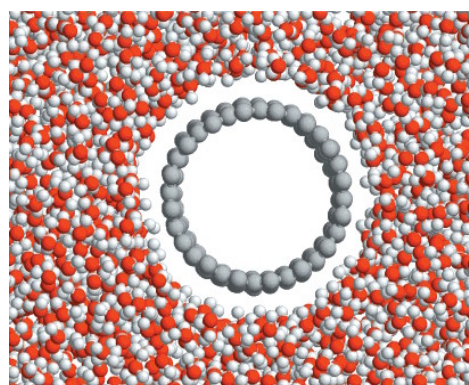


شکل ۷: توزیع بار در نانو لوله

۴. نتیجه گیری

در مورد نانولوله‌ی کربنی خالص مولکول آب در فاصله‌ی ۳/۲ آنگستروم از نانولوله قرار گرفت. در مورد نانولوله‌ی دوپه شده با یک اتم بور و دو اتم بور مولکول آب در فاصله‌ی ۳/۳۲ آنگستروم قرار گرفت این موارد نشان می‌دهند که هر سه نانولوله آب گریز می‌باشند. جهت‌گیری مولکول‌های آب در نانولوله‌های کربنی و دوپه شده به گونه‌ای است که اتم اکسیژن آب در فاصله‌ی ۳/۲۰ آنگستروم نسبت به اتم کربن و ۳/۳۲ آنگستروم نسبت به اتم‌های بور قرار می‌گیرد. باید در نظر داشت که تعداد اتم بور به مراتب کمتر از تعداد اتم‌های کربن است و قدرت و توانایی خود را در بروز دادن خواص خود که مطمئناً خواصی متفاوت از اتم‌های کربن خواهد بود از دست خواهند داد. نیروهائی که در اینجا دخیل هستند را باید توجه بیشتری به آنها کرد زیرا در ابعاد نانو نیرو میان اتم‌ها نقش اساسی دارد. این نیروها نیروهای واندروالسی و الکترواستاتیک هستند. نقش پیوند هیدروژنی در اینجا مهم است زیرا نوعی انسجام به مولکول‌های آب می‌دهد.

البته نباید این مسئله را از ذهن دور ساخت که در ابعاد نانو، برهمکنش‌های لنارد - جونز نیز نقش خود را ایفا می‌کنند. شکل ۶ آب گریزی نانو لوله کربنی خالص را به طور وضوح نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر $\sigma_{B-O}, \epsilon_{B-O}$ فهمیده می‌شود این مقادیر از مقادیر $\sigma_{C-O}, \epsilon_{C-O}$ زیادتر هستند پس برهم‌کنش زیادتری میان بور در نانولوله و اتم اکسیژن در آب خواهد بود. با توجه به اشکال ۴ و ۵ می‌توان فهمید این فاصله میان اتم اکسیژن و کربن و بور سازگاری خوبی با پارامتر برخورد σ لنارد جونز میان این اتم‌ها وجود دارد [۷].



شکل ۶: آب گریزی نانو لوله کربنی خالص

۳-۳) توزیع بار در نانو لوله

با اضافه کردن اتم بور به نانو لوله توزیع ابر الکترونی در نانولوله دوپه شده نسبت به نانولوله خالص فرق می‌کند و توزیع بار در نانو لوله فرق خواهد کرد و با قطبی شدن پیوند C-B به صورتی که کربن الکترونگاتیو دارای بار جزئی منفی و بور الکتروپوزیتیو دارای بار جزئی مثبت شوند، اتم اکسیژن آب که دارای بار جزئی منفی است ولی در عمل چنین اتفاقی نمی‌افتد، با بررسی توزیع بار در نانولوله با استفاده از نرم افزار کوانتومی MOPAC [۱۰]، و آنالیز بارهای جزئی مقدار بار جزئی مثبت برای کربن متصل به بور و مقدار بار جزئی منفی برای خود بور به دست آمد. دلیل این توزیع بار کاملاً واضح است به عنوان مثال در حلقه‌های بنزنی به هم جوش خورده مانند نفتالن دو نوع کربن داریم: کربن α و کربن β که یکی در واکنش‌های الکتروندوستی و دیگری در واکنش‌های هسته دوستی

- [1]. <http://towhee.sourceforge.net/>.
- [2]. R.S.Lee, H.J.Kim, J.E.Fischer, A.Thess, R.E.Smalley, 1997, Nature 388, 255.
- [3]. A.M.Rao, P.C.Eklund, S.Bandow, A.Thess, R.E.Smalley, 1997, Nature 388, 257.
- [4]. A. Oya, R. Yamashita, S. Otani: Catalytic graphitization of carbons by borons, Fuel 58, 495 (1979).
- [5]. M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, G. V. Lier, J. C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus: Atomic nanotube welders: Boron interstitials triggering connections in double-walled carbon nanotubes, NanoLett. 5, 1099 (2005).
- [6]. Teleman, O.; Jönsson, B.; Engström, S. Mol. Phys. 1987, 60 (1), 193-203.
- [7]. J.H.Walther, R.Jaffe, T.Halicioğlu and P.Koumoutsakos, J.Phys.Chem.B 2001, 105, P9980.
- [8]. M.P.Allen, 1987, Computer simulation of liquids, Oxford University Press.
- [9]. http://www.dl.ac.uk/TCS/Software/DL_POLY.
- [10]. WinMopac, http://www.psu.ru/science/soft/winmopac/index_e.html.