

مرور برخی از ویژگی‌های مایع‌های یونی/نانولوله‌های کربنی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

معصومه فروتن

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران
(تاریخ دریافت: 1397/11/22 تاریخ پذیرش: 1398/12/11)

مایع‌های یونی که به عنوان حلال‌های سبز شناخته می‌شوند، دارای خواص شیمیایی و فیزیکی ویژه‌ای هستند و کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف دارند. از سوی دیگر، نانولوله‌های کربنی، با توجه به خواص مکانیکی، حرارتی و الکترونیکی برجسته خود، به طور گسترده در طول دو دهه گذشته مورد توجه بوده‌اند. سیستم‌های حاوی مایع‌های یونی، به دلیل حضور سازهایی مانند نانو ساختارها، ویژگی‌های مضاعفی می‌یابند. از این‌رو، دارای کاربردهای زیادی هستند. در مقاله حاضر، برخی از بررسی‌های سال‌های اخیر بر روی سامانه‌های حاوی مایع‌های یونی و نانولوله‌های کربنی با رویکرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مرور می‌شوند. با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، می‌توان نشان داد که چگونه مایع‌های یونی می‌توانند نانولوله‌های مجتمع شده را جداسازی نمایند. همچنین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌تواند رفتار ساختاری و دینامیکی مایع‌های یونی محصور شده درون نانولوله‌های کربنی را آشکار کند.

کلید واژه: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مایعات یونی، نانولوله‌های کربنی

مقدمه

برخوردار باشد. در واقع، می‌توان پیش از آزمایش‌های تجربی به منظور پیش‌بینی خواص و جلوگیری از صرف هزینه‌های اضافی، شبیه‌سازی سامانه مورد نظر را انجام و نتایج در قالب پیش‌نهاد، در اختیار پژوهشگران تجربی قرار داد. در ادامه، ابتدا روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانولوله‌های کربنی و مایع‌های یونی معرفی می‌شوند. سپس، بررسی‌های انجام شده در سال‌های اخیر درباره سامانه‌های حاوی مایع‌های یونی و نانولوله‌های کربنی با رویکرد شبیه‌سازی مولکولی از دیدگاه مولکولی ارائه می‌شوند.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

روش کار در بررسی نانولوله‌های کربنی-مایع‌های یونی در این مقاله، برپایه انجام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از شبیه‌سازی است. از آنجا که گرفتن تصویرهای لحظه‌ای از ساختار مولکول‌ها و دنبال کردن ویژگی‌های حرکتی مولکول‌ها از طریق رزونانس مغناطیس هسته و دیگر روش‌های متداول تجربی، امکان دسترسی دقیق به فرایند شیمیایی انجام شده را فراهم نمی‌کند، استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به عنوان یک آزمایشگاه مجازی، این امر را محقق می‌کند. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به پژوهشگران اجازه می‌دهد که به حرکت تک تک اتم‌ها دقیق شوند. اساس شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، حل معادله حرکت نیوتن است. طراحی شبیه‌سازی با تعداد محدودی از اتم‌ها یا مولکول‌ها آغاز می‌شود و برای انجام شبیه‌سازی، اتم‌ها و مولکول‌ها درون جعبه شبیه‌سازی قرار می‌گیرند. دینامیک مولکولی معمولاً برای سامانه‌های حاوی چندصد یا چند هزار اتم به کار می‌رود. در این سامانه‌های کوچک، اثرات سطحی بسیار مهم می‌شود که برای حذف اثرات سطحی، از شرایط مرزی متناوب استفاده می‌شود. برای کسب اطلاعات بیشتر راجع به مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، می‌توان به کتاب‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در مراجع [13] و [14] مراجعه کرد.

نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی، نانوذرات شبه استوانه‌ای هستند که می‌توان آنها را به صورت صفحات لوله‌شده گرافنی در نظر گرفت. انواع مختلفی از این نوع ذرات مانند نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره وجود دارد [15].

در سال‌های اخیر، نانولوله‌های کربنی تک دیواره به دلیل خواص الکترونیکی و نوری قابل توجه و ساختار منحصر به فردشان، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [10-1]. نانولوله‌های کربنی به دلیل تجمع، حلالیت بسیار کمی در محلول‌های آبی و غیر آبی دارند که این موضوع استفاده از آنها را دشوار می‌کند. به همین دلیل، روش‌های زیادی برای افزایش جداسازی آنها در حلال‌ها ارائه شده است. نمونه‌هایی از این روش‌ها عبارتند از: پوشاندن سطح آنها با بسپارها، استخلاف‌دار کردن دیواره نانولوله‌ها، تضعیف برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ جمعی بین نانولوله‌ها به وسیله مولکول‌های آروماتیک و افزودن سورفکتانت‌ها [11]. این روش‌ها معمولاً مقدار کمی از نانولوله‌ها را در شرایط دشوار آزمایشگاهی مانند تابش فراسوت و انجام واکنش‌های شیمیایی از هم جدا می‌کنند و از سوی دیگر این روش‌ها، صرفه اقتصادی ندارند. بنابراین، به یک روش ساده‌تر با بازدهی بالا که در شرایط معمولی قادر به جداسازی این مولکول‌ها باشد، نیاز است. برای اولین بار در دهه اخیر، مطالعه تجربی روی سامانه مخلوط مایع یونی با نانولوله‌های کربنی نشان داد که مایع‌های یونی به عنوان یک حلال برای پراکندگی نانولوله‌ها در غلظت‌های زیاد مناسب هستند [12].

این پراکندگی بدون ایجاد هیچ تغییری در ساختار نانولوله‌ها و با تشکیل ساختارهای ژله‌ای اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، بررسی رفتار مایع‌های یونی محصور شده درون نانولوله‌های کربنی که اخیراً مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته، می‌تواند کاربردهای بالقوه این سامانه‌ها را آشکار سازد.

از آنجا که مطالعه و بررسی برخی از خواص بالا، با استفاده از آزمایش‌های تجربی مشکل و بررسی دقیق برخی از آنها با روش‌های فعلی غیر ممکن است، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی می‌تواند بطور موثری در بررسی نانولوله‌ها-مایع‌های یونی مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین، نتایج پژوهش‌های حاصل از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی می‌توانند از اهمیت قابل توجهی برای گروه‌های پژوهشی تجربی،

شکل 1 ساختار یونی کاتیون‌های نام برده را نمایش می‌دهد.

بررسی برخی ویژگی‌های سامانه‌های حاوی مایع‌های یونی و نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به راحتی توسط مایع‌های یونی با تشکیل ژل پایدار حرارتی جدا می‌شوند. به عنوان مثال، فوکوشیما و همکارانش دریافتند که مایع‌های یونی با تشکیل باکی ژل، قادر به جداسازی نانولوله‌ها بدون تغییر ساختار آنها می‌باشند [16 و 17]. آنها برهم‌کنش‌های ویژه بین نانولوله‌های کربنی و یون‌های ایمیدازولیوم، را به طور اتفاقی کشف کردند. بدین ترتیب، ژل مایع‌های یونی با نانولوله‌های کربنی تحت تابش فراصوت، سرآغاز تولید احتمالی مواد کامپوزیتی جدید نرم از نانولوله‌های کربنی شد [17]. برخلاف جامدهای پراکنده‌کننده مانند سورفکتانت‌ها و موادی که دارای پیوندهای مزدوج پای می‌باشند، مایع‌های یونی نیازی به حلال برای پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی ندارند و این امکان را فراهم می‌کنند که از نانولوله‌ها در مقیاس وسیع استفاده شود. فرآیند پراکنده‌گی نانولوله‌ها در مایع یونی، ساختار نانولوله‌ها را تغییر نمی‌دهد و مایع یونی مانند یک ماده روان‌کننده عمل می‌کند [17]. این ویژگی‌ها، مایع‌های یونی را مفیدتر از پراکنده‌کننده‌های جامد می‌سازد.

نتایج بررسی ونگ و همکارانش نشان داد که سورفکتانت‌های آنیونی به طور انتخابی روی نانولوله‌های مختلف جذب و ساختارهای پیوندی آنها را با مایع یونی 1-بوتیل-3-متیل‌ایمیدازولیوم هگزافلوروسفات تحت تأثیر قرار می‌دهد [18]. این گروه، نشان دادند که مایع‌های یونی دمای اتاق، برتری‌های بیشتری برای نگهداشتن ساختار و خواص طبیعی نانولوله‌های کربنی تک دیواره دارند. بخاطر این توانایی، مایع‌های یونی برپایه ایمیدازولیوم به عنوان حلال‌های ایده‌آل برای مطالعه خواص و دستکاری در مقیاس بزرگ و کاربرد نانولوله‌ها پیشنهاد شده‌اند. برای بررسی سازوکار پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی تک دیواره در مایع‌های یونی، مطالعه‌های طیف‌سنجی و مدل‌سازی مولکولی توسط ونگ و همکارانش انجام شد [18]. در این مطالعه، هم مطالعه نظری و هم تجربی نشان دادند که برهم‌کنش مایع‌های یونی با نانولوله‌ها، برهم‌کنش‌های ضعیف و اندروالسی بود. آنها جدا شدن نانولوله‌ها توسط مایع‌های یونی را به اثر پوششی مایع یونی نسبت دادند.

نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره حل‌شده در مایع‌های یونی، توسط شیم و همکارانش به روش شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت [19]. این مطالعه نشان داد که کاتیون‌ها و آنیون‌ها صرف نظر از قطر نانولوله‌ها، بصورت لایه‌های شبه استوانه‌ای در درون و بیرون نانولوله‌ها توزیع می‌شوند.

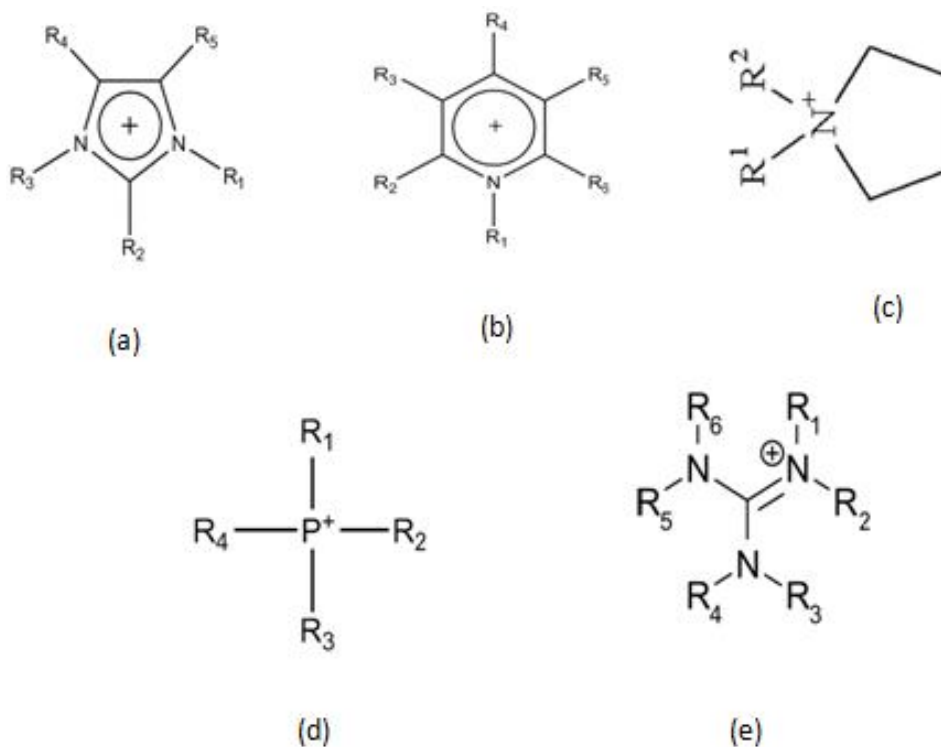
کوچکترین قطر نانولوله که اجازه داد مایع‌های یونی وارد مجرای آن شوند، نانولوله نوع صندلی (7,7) بود. همچنین، زاویه بین سطح حلقه‌های کاتیون ایمیدازولیوم و سطح حلقه‌های شبه بنزنی نانولوله محاسبه شد. نتایج نشان داد که در لایه اول حلال‌پوشی، اغلب کاتیون‌ها تمایل دارند که سطح حلقه خود را موازی با سطح نانولوله قرار دهند ولی این تمایل کاتیون‌ها، با دور شدن از سطح دیواره نانولوله کمتر می‌شد به طوری که در لایه‌های سوم به بعد، جهت‌گیری حلقه کاتیون‌ها مستقل از جهت‌گیری نانولوله می‌باشد. در یک مطالعه تجربی و نظری، کابان و همکاران، به بررسی اثر مایع یونی 1-اتیل-3-متیل‌ایمیدازولیوم کلرید درون نانولوله

نانولوله‌های کربنی از نظر توان کششی و ضریب الاستیکی، جزو محکم‌ترین موادی هستند که تاکنون کشف شده‌اند. نانولوله‌های کربنی تک دیواره استاندارد می‌تواند فشاری بیش از 24 گیگاپاسکال را بدون تغییر در شکل تحمل کنند. از کاربردهای نانولوله‌ها می‌توان به امکان ذخیره هیدروژن در پیل‌های سوختی، افزایش ظرفیت باتری‌ها و پیل‌های سوختی، افزایش بازدهی پیل‌های خورشیدی و جلیقه‌های ضدگلوله سبک و مستحکم، کابل‌های ابررسانا یا رسانای سبک، رنگ‌های رسانا، روکش‌های کامپوزیتی ضد رادار، حصار حفاظتی الکترومغناطیسی در تجهیزات الکترونیکی، پلیمرهای رسانا، فیبرهای بسیار مقاوم، پارچه‌های با قابلیت ذخیره انرژی الکتریکی جهت راه‌اندازی دستگاه‌های الکتریکی، ماهیچه‌های مصنوعی با قدرت تولید نیروی صد مرتبه بیشتر از ماهیچه‌های طبیعی، صنایع نساجی، افزایش کارایی سرامیک‌ها، مواد پلاستیکی مستحکم، تشخیص گلوکز، در اتصال درونی تراشه‌های بسیار سریع، مدارهای منطقی و پردازنده‌های فوق سریع، کمک به درمان آسیب‌دیدگی مغز، دارورسانی به سلول‌های آسیب دیده، از بین بردن تومورهای سرطانی، تجزیه هیدروژن، ژندرمانی و تصویربرداری [10-1]. از این رو تلاش‌ها در جهت افزایش بازدهی تولید این مواد و همچنین جداسازی مؤثر و مناسب انواع نانولوله‌ها کاملاً ضروری است.

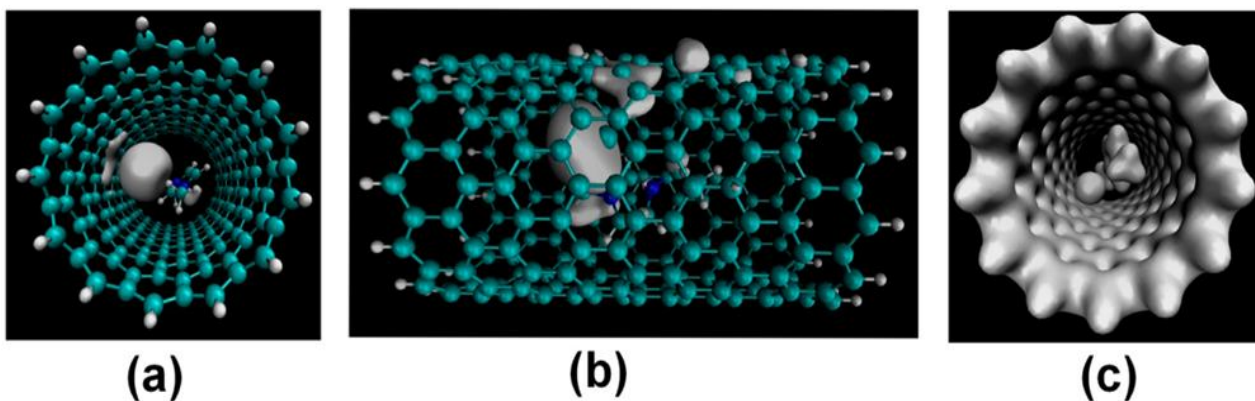
مایع‌های یونی

مایع‌های یونی، نمک‌های آلی معمولی در حالت مایع هستند که خواصشان به راحتی با تغییر یکی از گونه‌های یونی قابل تنظیم است که بخاطر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیر خود به عنوان حلال‌های سبز، توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند. مایع‌های معمولی مانند آب اغلب از مولکول‌های خنثی تشکیل شده‌اند، در حالی که مایع‌های یونی به طور کامل از یون‌ها و جفت یون‌ها تشکیل شده‌اند. آنچه که مایع‌های یونی را از حلال‌ها و مواد شناخته شده دیگر متمایز می‌سازد، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آنهاست. از مهمترین خواص این مواد می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: فشار بخار ناچیز، اشتعال ناپذیری، گر انرژی نسبتاً پایین، پایداری حرارتی و شیمیایی، نقطه ذوب پایین، هدایت یونی و الکتریکی نسبتاً بالا، توانایی فعالیت به عنوان اسید، باز یا لیگاندها و غیر فرار بودن. مایع‌های یونی کاربردهای بسیاری دارند و در سنتز مواد کایرال، حلال برای واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی، شوینده‌های صنعتی، الکتروشیمی و مواد باتری، حلال‌های قوی و الکترولیت‌ها به کار می‌روند. در استفاده از مایع‌های یونی به عنوان حلال، می‌توان با انتخاب مناسب آنیون و کاتیون خواص آنها را کنترل کرد که این امر منجر به طراحی حلال‌های جدیدی می‌شود [21].

مایع‌های یونی با خواص و ویژگی‌های فوق‌العاده خود، قادر به ایجاد محیط‌های شیمیایی مناسب برای انجام فرآیندهای شیمیایی و جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی و معدنی می‌باشند. این مایع‌های به صورت شبکه‌ای سه بعدی از کاتیون‌ها هستند که با نیروهای مثل پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکنده‌گی و الکترواستاتیک به هم متصل می‌شوند. از کاتیون‌های متداول مورد استفاده در ساختار مایع-های یونی می‌توان به ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولیدینیوم، گوانیدینیوم و فسفونیوم با شاخه‌های هیدروکربنی مختلف و آنیون‌هایی مثل یون‌های هالید، (BF_4^-) ، تترافلوروبورات، (PF_6^-) ، هگزافلوروسفات) و غیره اشاره کرد.



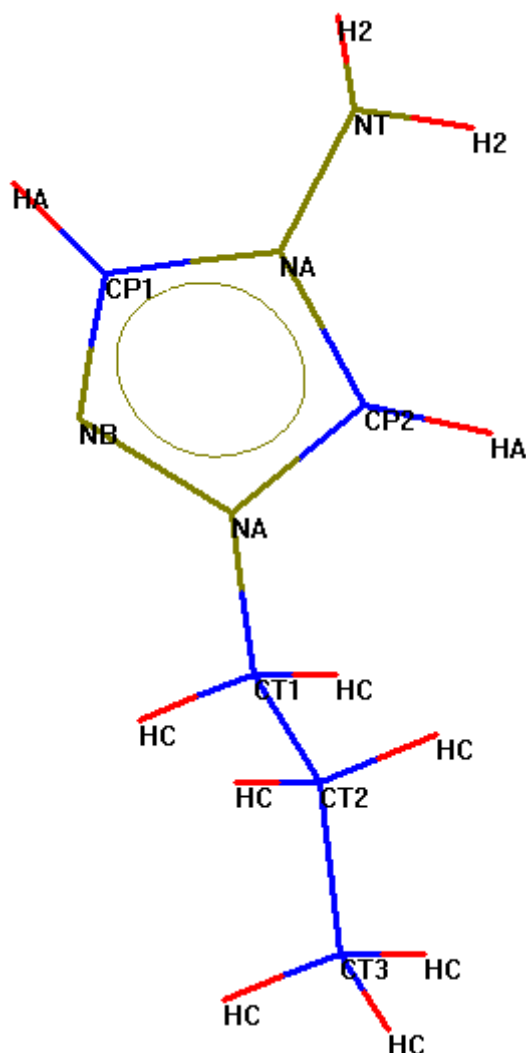
شکل 1. انواع کاتیون‌های متداول در ساختار مایع‌های یونی (a) ایمیدازولیوم، (b) پیریدینیوم، (c) پیرولیدینیوم، (d) فسفونیوم و (e) گوانیدینیوم. انواع گروه‌های استخلافی R_i می‌توانند هر گروه آلی باشند.



شکل 2. اربیتال مولکولی اشغال شده بر روی آنیون کلرید (a) از نمای روبرو، (b) از نمای مجاور و (c) چگالی الکترونی ظرفیتی کامل در سامانه نانولوله کربنی و مایع یونی [20].

نانومتر است. شکل 2 اربیتال مولکولی اشغال شده بر روی آنیون کلرید (a) از نمای روبرو، (b) از نمای مجاور و (c) چگالی الکترونی ظرفیتی کامل در سامانه ذکر شده را نشان می‌دهد. ویژگی‌های ساختاری نانولوله‌های کربنی در مایع یونی توسط محمدی و همکاران بررسی شد [21]. در این پژوهش، از مایع یونی n-1 پروپیل-4-آمینو-1،2،4-تری‌ازولیوم برومید استفاده شد که در شکل 3، تصویری از این کاتیون با نمایش اتم‌ها مشاهده می‌شود. در شبیه‌سازی

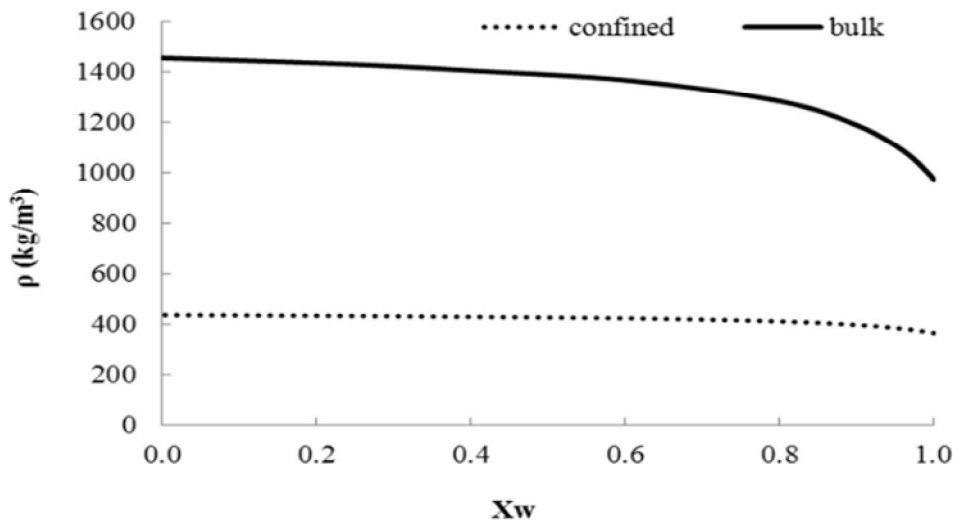
کربنی پرداختند [20]. آنها نشان دادند که با وجود گرانشی زیاد، این مایع یونی در دماهای کمی بالا (323-363 کلوین)، به سرعت به درون نانولوله کربنی با قطر 1-3 نانومتر نفوذ می‌کند. داده‌های حاصل از مطالعه‌های شبیه‌سازی و تجربی در مورد ساختار این مایع یونی درون نانولوله کربنی، همدیگر را تأیید می‌کنند. نتایج نشان‌دهنده نقش ویژه برهم‌کنش نانولوله-یون کلرید در جذب سطحی مایع یونی گفته شده، درون دیواره داخلی نانولوله با قطر 1-3



شکل 3. نمایشی از ساختار کاتیون با نوع اتم‌ها. هر اتم در میدان نیروی اوبی.ال.اس (OPLS) تمام اتم [21].

جدول 1. مقادیر محاسبه شده ضریب نفوذ (برحسب $\text{ps}^{-1} \text{\AA}^2$)، عددانتقالی و انرژی فعالسازی نفوذ ϵ^+ (برحسب kJ mol^{-1}) برای کاتیون و آنیون سامانه‌های موجود در جدول. علامت منفی (-) و (+) به ترتیب بیانگر آنیون و کاتیون می‌باشد [21]

نوع سامانه	D^+	D^-	t_+	t_-	ϵ^+	ϵ^-
توده‌ای	0/0022	0/0020	0/5238	0/4762	17/8076	18/0849
1	0/0052	0/0050	0/5098	0/4902	15/3043	15/4184
2	0/0032	0/0030	0/5161	0/4839	16/8096	16/8096
3	0/0026	0/0022	0/5417	0/4583	17/3214	17/8076
4	0/0052	0/0042	0/5532	0/4468	15/3043	15/9258
5	0/0018	0/0016	0/5294	0/4706	18/3915	18/7343



شکل 4. رخنمای چگالی برای مخلوط‌های آب/[Br] محصور در نانولوله‌های کربنی (نقطه‌چین) و آب/[Br] غیرمحصور (خط صاف) در دمای 350 K [26].

سامانه می‌شود. ولی با وجود کوچک‌بودن آنیون برمید نسبت به کاتیون، مقدار بار پخش‌شده در واحد سطح آن بیشتر از کاتیون است. این امر موجب می‌شود که آنیون‌ها با شدت بیشتری نسبت به کاتیون‌ها تحت تأثیر ذرات محیط خود قرار گیرند. در این صورت، لایه‌های جذب‌شده روی آنیون پایدارتر و دارای شعاع بزرگتری نسبت به لایه‌های جذب‌شده روی کاتیون است. حضور لایه‌های یونی با وابستگی بیشتر و شعاع بزرگتر در اطراف آنیون، حرکت آن را نسبت به کاتیون در سامانه کند می‌کند. بنابراین، ضریب نفوذ آنیون نسبت به کاتیون کمتر خواهد شد. بررسی مولکولی رفتار کاتیون‌ها و آنیون‌های مایع‌های یونی و برهم‌کنش‌های آنها با سایر ذرات نیز از موضوعاتی است که مورد توجه پژوهشگران است [22 و 23].

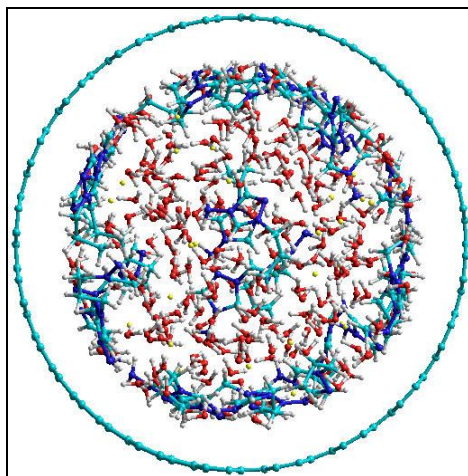
ژانگ و همکارانش، شواهد ساختاری مستقیمی در مورد تشکیل بلور و رفتار فازی غیر عادی مایع یونی 1-n بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات هنگامی که در میان نانولوله‌های کربنی محصور می‌شود، را مشاهده کردند [24]. آنها، فرایند پرشدن مایع یونی را در دو نانولوله کربنی (9,9) و (10,10) بررسی کردند. مشاهده‌های آنها نشان داد که سرعت وارد شدن کاتیون‌ها به داخل نانولوله کربنی، سریع‌تر از آنیون‌ها می‌باشد. همچنین، توزیع یونی در جهت شعاع نانولوله نشان داد که به دلیل ماهیت آبگریز بودن اتم‌های کربن نانولوله کربنی، مایع‌های یونی نزدیک مرکز مجرای میانی نانولوله کربنی توزیع می‌شوند.

هیونگ و همکارانش، با بهره‌گیری از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، رفتار مایع یونی [PF₆][bmim] محصور شده درون نانولوله‌های کربنی چند دیواره با قطرهای درونی بین 2 و 3.7 Å را بررسی کردند [25]. آن‌ها نشان دادند که قطر نانولوله‌های کربنی چند دیواره، بر روی خواص ساختاری و دینامیکی مایع یونی محصور شده، تأثیر شدیدی دارد. بر اساس نتایج بدست‌آمده، کاتیون‌های نزدیک به دیواره نانولوله تمایل دارند تا حلقه‌ی ایمیدازولیوم خود را به موازات سطح نانولوله جهت‌گیری کنند. همچنین، دینامیک‌ها برای سامانه‌های محصور در

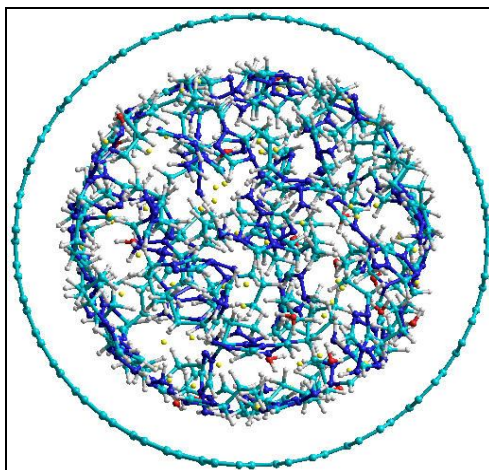
برهم‌کنش، نانولوله‌های کربنی و مایع‌های یونی، از بسته مدل‌سازی مولکولی تینکر (نسخه 5) و یا سایر نرم افزارهای شبیه‌سازی می‌توان بهره برد. در شبیه‌سازی سامانه گفته‌شده، از میدان نیروی OPLS تمام اتمی، برای ثابت‌های نیروی درون مولکولی و بین مولکولی مایع یونی 1-n پروپیل-4-آمینو-2،4،1-تری‌آزولیوم برومید و مولکول نانولوله کربنی تک‌دیواره استفاده شد. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نانولوله‌های کربنی و مایع‌های یونی، در مجموعه آماری هم‌دما-هم فشار (NPT) با دمای 350 کلوین و در فشار یک اتمسفر انجام شد. شبیه‌سازی‌ها در این مجموعه آماری، با گام زمانی 1 فمتوثانیه و به مدت 8000 پیکوثانیه برای تمامی سامانه‌ها اجرا شد که به منظور تجزیه و تحلیل مناسب داده‌ها، پیکربندی‌ها هر 100 گام زمانی ذخیره شدند. از ترموستات نوز-هورور و باروستات برندنس به ترتیب با ثابت‌های زمانی 1 و 0/1 پیکوثانیه برای ثابت نگهداشتن دما و فشار استفاده شد. برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک با برد بلند، با استفاده از روش اولد محاسبه گردید. انتگرال‌گیری از معادله‌های حرکت با الگوریتم بیمن تعدیل‌شده با گام زمانی 0/1 فمتوثانیه محاسبه و شرایط مرزی تناوبی در تمامی جهت‌ها اعمال شد [21].

نتایج بدست‌آمده از شبیه‌سازی نشان داد که نزدیکترین کاتیون‌های مایع یونی نسبت به سطح نانولوله کربنی، می‌توانند از سه موقعیت مختلف به آن نزدیک شوند. محاسبه زاویه دوجهی بین حلقه کاتیون مایع یونی و سطح نانولوله کربنی نشان داد که کاتیون‌ها تمایل دارند به صورت موازی با سطح نانولوله کربنی قرار گیرند. ضرایب خود نفوذی و ضرایب انتقال بار کاتیون و آنیون در سامانه‌های حاوی مایع یونی خالص و مخلوط مایع یونی با یک، شش و هفت نانولوله کربنی همچنین سامانه‌های حاوی مایع یونی با بسته‌های نانولوله کربنی با سه و هفت نانولوله کربنی محاسبه و نتایج در جدول 1 آورده شده است.

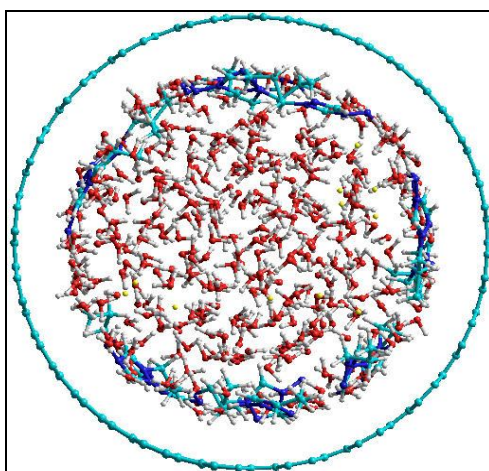
مقدارهای بدست‌آمده نشان داد که در همه این سامانه‌ها، ضرایب نفوذ و اعداد انتقالی کاتیون بیش از آنیون است. به طور کلی، در سامانه‌های میکروسکوپی، اندازه کوچکتر ذرات منجر به نفوذ راحت‌تر در



(a) $X_w = 0.0$



(b) $X_w = 0.802$



(c) $X_w = 0.992$

شکل 5. تصویرهای لحظه‌ای از مخلوط‌های آب/[Br]⁻[part] محصور در نانولوله‌های کربنی از نمای روبرو. کره‌های قرمز، آبی تیره و زرد به ترتیب بیانگر اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و یون‌های برمید هستند [26].

- مقایسه با سامانه‌های غیرمحصور، بسیار آهسته‌تر می‌باشد. علاوه بر این، در مقایسه با سامانه غیرمحصور، کاتیون‌های محصور شده سریع‌تر از آنیون‌ها در یک سامانه محصور حرکت می‌کنند.
- بالا زاده و همکاران، رفتار مخلوط‌های آب/مایع یونی 1-n-پروپیل-4-آمینو-2،4،1-تری‌آزولیوم برمید (part) که درون نانولوله‌های کربنی (20،20) محصور شده‌اند، را در مقایسه با سامانه‌های غیرمحصور این مخلوط‌ها، مطالعه کردند. رخنمای چگالی برای مخلوط‌های آب/[Br][part] محصور در نانولوله‌های کربنی و مخلوط‌های غیرمحصور آن‌ها در تمام کسر مولی‌های مطالعه شده‌آب، در شکل 4 آورده شده‌است. مقدارهای چگالی از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی به دست آمده‌اند. همان‌گونه که شکل 5 نشان می‌دهد، با افزایش کسر مولی آب، چگالی هر دو نوع مخلوط کاهش می‌یابد.
- در ادامه، توابع توزیع شعاعی، ضرایب نفوذ از منحنی‌های MSD و همچنین جهت‌گیری زاویه‌دووجهی بین صفحه حلقه‌ی تری‌آزولیوم کاتیون‌ها با صفحه حلقه نانولوله‌های کربنی برای مخلوط‌های آب/[Br][part] محصور در نانولوله‌های کربنی در کسر مولی‌های مختلف آب محاسبه گردید [26]. نتایج نشان داد که در مورد مخلوط‌های محصور، در کسر مولی $X_w = 0/241$ ، مایع‌های یونی هم‌فضای داخل نانولوله‌های کربنی را اشغال کرده‌اند و یک رفتار لایه‌ای را از خود نشان می‌دهند. شکل 5، تصویرهای لحظه‌ای از مخلوط‌های آب/[Br][part] محصور در نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.
- مولکول‌های آب نیز در قسمت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی و مایع یونی به صورت جدا و یا تجمع‌های کوچک پراکنده هستند. به ازای کسر مولی 0/8، تغییرات ساختاری جالبی درون نانولوله‌های کربنی ظاهر می‌شود و یک ساختار لایه‌ای مشخص به ازای این کسر مولی شکل می‌گیرد. مایع‌های یونی در مرکزی‌ترین و بیرونی‌ترین لایه ممکن در نزدیکی نانولوله‌های کربنی و بیشتر مولکول‌های آب بین دو لایه مایع یونی و با نزدیک به دیواره‌های نانولوله‌های کربنی قرار می‌گیرند. به ازای کسر مولی‌های بالاتر، ساختار لایه‌ای همچنان حفظ می‌شود و در کسر مولی برابر یک برای آب، مولکول‌های آب در سرتاسر نانولوله‌های کربنی پراکنده و رفتار لایه‌ای از خود نشان می‌دهند.
- نتیجه گیری**
- سامانه‌های حاوی مایع‌های یونی و نانولوله‌های کربنی دارای اهمیت و کاربردهای گسترده‌ای هستند. در مقاله مروری حاضر، با دیدگاه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نحوه پراکنده شدن تجمع‌های نانولوله‌های کربنی توسط مایع‌های یونی بیان شده‌است. همچنین ویژگی‌های مولکولی مایع‌های یونی محصور در داخل نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار گرفته‌است. نتایج بررسی‌ها نشان داد که شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌تواند ابزار مناسبی برای توصیف رفتار سامانه‌های حاوی مایع‌های یونی و نانو ساختارهایی مانند نانولوله‌های کربنی باشد.
- مراجع**
- 1) S.M. Fatemi, M. Foroutan, Besparesh 5 (2015) 4.
 - 2) Y.-Q. Xu, E. Flor, M.J. Kim, B. Hamadani, H. Schmidt, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6560.
 - 3) M. Foroutan, A. Taghavi, N. Desalination 15 (2011) 236.
 - 4) S.M. Fatemi, M. Foroutan, J. Theor. Comput. Chem. 13 (2014) 1450063.
 - 5) S.M. Fatemi, M. Foroutan, J. Nanostruct. Chem. 5 (2015) 243.
 - 6) M. Foroutan, A.N. Taghavi, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 15429.
 - 7) S.M. Fatemi, M. Foroutan, J. Iran. Chem. Soc. 12 (2015) 1905.
 - 8) S.M. Fatemi, M. Foroutan, J. Iran. Chem. Soc. 14 (2017) 269.
 - 9) B.R.H. de Aquino, M. Neek-Amal, M.V. Milošević, Sci. Rep. 7 (2017) 13481.
 - 10) S. Motahari, F. Shayeganfar, M. Neek-Amal, Solid State Chem. 152 (2012) 225.
 - 11) S. Liang, Y. Zhao, A. Adronov, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 970.
 - 12) T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, Science 2003 300 (5628) 2072.
 - 13) F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., England, 2 edition, 599 (2007).
 - 14) C.J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, Wiley, 2 edition, 618 (2004).
 - 15) R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Science 297 (2002) 787.
 - 16) T. Fukushima, A. Kosaka Y. Ishimura T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, Science 300 (2003) 2072.
 - 17) T. Fukushima, T. Aida, Chem. Eur. J. 13 (2007) 5048.
 - 18) J. Wang, H. Chu, Y. Li, ACS Nano 2 (2008) 2540.
 - 19) Y. Shim, H.J. Kim, ACS Nano 3 (2009) 1693.
 - 20) T. Ohba, V.V. Chaban, J. Phys. Chem. B 118 (2014) 6234.
 - 21) M. Mohammadi, M. Foroutan, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 2482.
 - 22) M. Foroutan, M. Mohammadi, J. Mol. Liq. 193 (2014) 60.
 - 23) M. Alibalazadeh, M. Foroutan, J. Mol. Model 21



مرور برخی از ویژگی‌های مایع‌های یونی... / جلد دوم، شماره دوم، سال 1398

C پژوهش
های
R شیمی

- 114 (2010) 15478.
- 26) M.A. Balazadeh, M. Foroutan, Fluid Phase Equilibria 356 (2013) 63.
- (2015) 168.
- 24) K. Dong, G. Zhou, X. Liu, X. Yao, S. Zhang, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10013.
- 25) R. Singh, J. Monk, F.R. Hung, J. Phys. Chem. C