



اثر ساختار حلال بر پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره: یک ارتباط کمی ساختار-خاصیت

سعید یوسفی نژاد*

گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، بخش ارزیابی‌های شیمیایی و سم‌شناسی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران

چکیده: نانولوله‌های کربنی به‌عنوان یکی از معروف‌ترین دسته از نانو ترکیب‌های کربنی کاربردهای گوناگونی در حوزه‌های متفاوت علوم و صنعت از جمله کاربردهای فتوولتائیک مانند سلول‌های خورشیدی و تقویت ترکیب ایده‌آل در چندسازه‌ها دارند. در برخی کاربردهای این نانولوله‌ها نیاز است که این ترکیب‌ها در فاز محلول مورد استفاده قرار گیرند. از این رو، انتخاب حلال مناسب برای پراکنده کردن این ترکیب‌ها اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش با استفاده از روش ارتباط کمی ساختار-خاصیت، مدلی ارائه شده است که از یک طرف در پیشگویی مقدار پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک دیواره در حلال‌های گوناگون مرسوم کمک می‌کند و از طرف دیگر ویژگی‌های مؤثر در پراکنده‌سازی این ترکیب‌ها را مشخص می‌کند. براساس نتیجه‌ها، مدل خطی چندگانه به‌دست آمده شامل ۵ توصیف‌کننده بود که ضریب همبستگی در سری آموزش، ارزیابی متقاطع و سری آزمون به ترتیب برابر با ۰٫۸۴، ۰٫۹۱ و ۰٫۹۲ به‌دست آمد که نشان‌دهنده کارایی مدل ارائه شده است. برهم‌کنش‌های احتمالی نانولوله کربنی - حلال به‌دست آمده از مدل ساختار- پراکندگی پیشنهادی می‌تواند به‌منظور انتخاب حلال‌های مناسب برای تهیه محلول (پراکندگی) نانولوله‌های کربنی تک دیواره به کار رود.

واژگان کلیدی: پراکندگی، نانولوله کربنی، اثر حلال، مدل‌سازی، برهم‌کنش حلال- نانوساختار.

* yousefisa@sums.ac.ir

۱- مقدمه

تنظیمات ساختاری ویژه نانولوله‌های کربنی ویژگی‌های ذاتی فوق‌العاده خوبی را ارائه می‌دهند و به‌عنوان یک ماده بالقوه مفید برای طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی در زمینه شیمی و علوم مواد تبدیل می‌شوند. انواع گوناگون نانولوله‌ها به‌طور انفرادی یا در ترکیب با چندسازه‌های پلیمری در زمینه کاربردهای فتوولتائیک مانند سلول‌های خورشیدی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱ و ۲]. نانولوله‌های کربنی از مقاومت و انعطاف‌پذیری مکانیکی بالا و ویژگی الکتریکی منحصربه‌فردی برخوردار هستند و آن‌ها را به‌عنوان گزینه‌های مناسب در تقویت ترکیب ایده‌آل در

آنچه به‌طور کامل مشهور است، نانولوله‌های کربنی (CNT)^۱ را می‌توان به‌صورت صفحات گرافیتی دانست که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. اگر تنها یک صفحه‌ی گرافیت در ایجاد این استوانه شرکت داشته باشد شکل به‌دست آمده یک نانولوله‌ی تک‌دیواره خواهد بود و اگر چندین صفحه‌ی گرافیت شرکت داشته باشند نانولوله‌ی چند دیواره خواهیم داشت.

^۱ Carbon Nanotubes

چندسازه‌ها مانند اپوکسی، پلی‌کربنات، پلی‌متیل متاکریلات، پلی‌استایرن، پلی‌اتیلن، پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌وینیل الکل مطرح کرده [۳ تا ۶]. اما باین‌حال، تهیه نانوچندسازه‌های همگن با نانولوله‌های کربن یک چالش فنی است [۷]. تعلیق پایدار از نانولوله‌ها، که به راحتی تجمع می‌یابند، یک پیش‌نیاز برای کاربرد آن به عنوان مواد افزودنی به چندسازه‌ها است. افزون بر این از سیستم تعلیق برای خالص‌سازی نانولوله‌های خام استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، چندین تلاش برای به دست آوردن پراکندگی پایدار و یکنواخت نانولوله‌های کربنی، به عنوان مثال، با استفاده از عامل‌دار کردن غیرکوالانسی دیواره‌های جانبی [۸ و ۹] و نیز عامل‌دار کردن کوالانسی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره [۱۰] صورت گرفته است. باین‌حال، این‌گونه تیمارها با مواد شیمیایی فعال و گروه‌های عاملی، ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره را تغییر می‌دهد [۱۱ و ۱۲]، و همچنین، می‌تواند منجر به کاهش پایداری آن‌ها شود [۱۳ و ۱۴]. افزون بر این، پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره غیرعامل‌دار شده در حلال‌های آلی نسبت به نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده از مزیت بیشتری برخوردار است، زیرا اولی هیچ‌گونه تنوع در ویژگی‌های خود را ندارد و بنابراین، کاربردهای بیشتری دارند. افزون بر این، حلال را می‌توان به راحتی از بین برد. از این‌رو، نانولوله‌های تیمار نشده در حلال‌های آلی می‌توانند نتیجه‌های بهتری نسبت به موارد عامل‌دار داشته باشند. بنابراین، درک ماهیت پراکندگی نانولوله‌های کربنی در حلال‌های آلی بسیار ضروری است.

بر اساس توصیه‌های IUPAC^۲ (اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی)، پراکندگی می‌تواند به عنوان سامانه‌ای تعریف شود که ذرات اندازه کلوییدی از هر نوع طبیعت (مانند جامد، مایع یا گاز) در یک‌فاز پیوسته با ترکیب (یا حالت) متفاوت پراکنده می‌شوند [۱۵]، درحالی‌که حل شدن فرایندی است که در طی آن یک واکنش‌دهنده سرعت انحلال یک ماده جامد یا مایع را افزایش می‌دهد [۱۶]. بنابراین راجع به نانولوله‌های کربنی باید به لفظ "پراکندگی" اشاره کرد زیرا CNTها به راحتی توسط حلال‌ها حل نمی‌شوند.

در متون علمی، چندین مطالعه برای درک پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره انجام شده است [۱۷ و ۱۸]. با در نظر گرفتن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به عنوان مولکول‌های بزرگ حل‌شونده، پراکندگی آن‌ها به‌طور عمده از راه یک پارامتر حلالیت هیلدبراند (از راه بیان هیلدبراند-اسکاتچارد) و همچنین، با یک پارامتر حلالیت هانسن مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۷، ۱۹ و ۲۰]. این پارامترها به‌طور عمده بیان می‌کنند که پراکندگی هنگامی به دست می‌آید که پارامتر حلالیت حلال با پارامترهای حل‌شونده (نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره) مطابقت داشته باشد. باین‌حال، بین این دو پارامتر "هیلدبراند" و "هانسن" تفاوت وجود دارد. در گذشته، فقط سهم پارامترهای پراکندگی در نظر گرفته می‌شود. باین‌حال در مطالعه‌های بعدی، سهم پارامترهای قطبیت و تعامل پیوند هیدروژن نیز لحاظ شده است.

در چند سال اخیر، رویکردهای ارتباط کمی ساختار فعالیت/ خاصیت (QSPR^۴ / QSAR^۳) به عنوان ابزاری مهم در مدل‌سازی و پیش‌بینی مقدار پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره ظاهر شده است. چنین مطالعه‌هایی می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد پیش‌بینی کمی از پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به‌طور مستقیم از ساختار مولکولی حلال ارائه دهد. در یکی از مطالعه‌هایی که تاکنون گزارش شده است، از توصیف گره‌های مستقل شبکه (GRIND)^۵ برای ساخت مدل‌های سه‌بعدی کمی ساختار-خاصیت برای پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در انواع حلال‌های آلی استفاده شده است [۲۱]. در این مطالعه، نویسندگان از محاسب‌های میدان نیرو استفاده کرده‌اند تا اطلاعات مفیدی در مورد نیروها و تعامل بین دو مولکول حلال و حل‌شونده [۲۲] ارائه دهند. در مطالعه دیگری از شبکه عصبی مصنوعی و روش‌های رگرسیون خطی چندگانه برای ساخت مدل‌های QSPR برای پراکندگی استفاده شد [۲۳]. هدف اصلی از این مطالعه‌ها، توسعه یک مدل QSPR ساده، معتبر و پیش‌بینی‌شده برای پیش‌بینی پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در حلال‌های گوناگون آلی بود. در جدیدترین کارهای انجام‌شده، توصیف‌کننده‌های گوناگون ساختاری و

^۳ Quantitative Structure Activity Relationship

^۴ Quantitative Structure Property Relationship

^۵ GRIND-INdependent Descriptors

^۲ The International Union of Pure and Applied Chemistry

حلال) به عنوان نمونه‌های آزمون و ۲۳ حلال باقی‌مانده به عنوان سری آموزش برای توسعه مدل استفاده شد. اجزای اساسی با استفاده از روش تجزیه مقدار مجرد (SVD)^۶ در محیط نرم‌افزار MATLAB محاسبه شد.

۲-۲- پردازش داده‌ها و مدل‌سازی

آنالیز رگرسیون چندخطی چندگانه (MLR)^۷ به همراه روش انتخاب متغیر مرحله‌ای برای یافتن ارتباطی بین پارامترهای تجربی حلال و پراکندگی به کار برده شد. برای کاهش ورود اطلاعات تکراری و وابسته به هم درون ماتریس داده‌های حاوی پارامترهای ساختاری حلال (به عنوان متغیرهای مستقل مدل)، همبستگی میان متغیرهای مستقل و متغیر وابسته (logD) چک شد و از آن میان متغیرهای همبسته (با ضریب همبستگی بزرگ‌تر از ۰.۹۵)، متغیری که همبستگی بیشتری با logD داشت حفظ شد و بقیه آن‌ها از درون ماتریس داده‌ها حذف شدند.

در مدل‌سازی رگرسیون خطی چندگانه متغیرهای مستقل (X) در این جا پارامترهای ساختاری حلال پراکنده کننده نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره یا همان توصیف‌کننده‌های مدل) به یک یا چند متغیر پاسخ (Y)؛ در این جا لگاریتم مقدارهای پراکندگی نانولوله‌های تک‌دیواره کربنی درون حلال‌های گوناگون) مرتبط شدند.

۲-۳- کامپیوتر و نرم‌افزارها

تمامی محاسبات با استفاده از یک کامپیوتر لپ‌تاپ (CPU ۳.۰ GHz) تحت سیستم عامل XP انجام شد. نرم‌افزار SPSS (نسخه ۱۵، کمپانی <http://www.spss.com>) برای رگرسیون خطی چندگانه مرحله‌ای مورد استفاده قرار گرفت و نرم‌افزار Drogen نسخه ۲ برای محاسبه توصیف‌گرها و محاسبه‌های نهایی آماری در محیط MATLAB (نسخه ۷، کمپانی <http://www.mathworks.com>) انجام شد.

توصیف‌کننده‌های کوانتوم-شیمیایی برای بهبود مدل‌های QSAR/QSPR که برای پیش‌بینی مقدار پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره پیشنهاد شده است [۲۴ و ۲۵].

با توجه به اهمیت پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، برای کاربردهای پژوهشی یا صنعتی گوناگون در این پژوهش از روش‌های مدل‌سازی QSPR مبتنی بر توصیف‌کننده‌های ساختاری حلال برای پیش‌گویی پراکندگی آن‌ها در این حلال‌های آلی استفاده شده است. توصیف‌کننده‌های ساختاری متنوع و متفاوت از مطالعه‌های پیشین انجام شده، سبب می‌شود جنبه‌های دیگری از برهم‌کنش‌های حلال-نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به دست آید که برای جمع‌بندی‌های آینده در این بخش مفید واقع خواهد شد. از جمله ویژگی‌های مطالعه ساده روش‌های ریاضی و خطی ساده در ساخت مدل‌های چند متغیره است که تفسیر ساده و سر راست از مدل را میسر می‌سازد.

۲- روش‌ها

۲-۱- سری داده‌ها و توصیف‌کننده‌ها

در این پژوهش ۲۹ حلال که برای پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره مورد استفاده قرار گرفته بودند، از متون علمی استخراج شدند [۱۷] که نام حلال‌ها و ماکزیمم پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. برای این که یک ارتباط بین پراکندگی نانولوله به عنوان متغیر وابسته‌ی مدل و توصیف‌کننده‌های حلال به عنوان متغیرهای مستقل به دست آوریم، لگاریتم پراکندگی (logD)^۶ در این ۲۹ حلال مورد استفاده قرار گرفتند.

سری داده‌ها به دو دسته‌ی "سری آموزش" (۸۰ درصد از کل حلال‌ها) و سری آزمون (۲۰ درصد از کل حلال‌ها) تقسیم شدند تا بتوان کارایی نهایی مدل را چک کرد. این حلال‌ها براساس فضای توصیف‌کننده‌ها انتخاب شدند. برای این منظور روی ماتریس داده‌ها حاوی همه توصیف‌کننده‌ها و تمامی حلال‌ها آنالیز اجزاء اساسی (PCA) انجام شد و دو جزء اساسی اول در برابر یک‌دیگر رسم شدند. براساس نقاط به دست آمده درون این نمودار یک سری هموزن ۶ تایی از این حلال‌ها (از جمع ۲۹

^۶ Singular Value Decomposition

^۷ Multiple Linear Regression

^۶ Logarithm of Dispersibility

۳- نتیجه‌ها و بحث

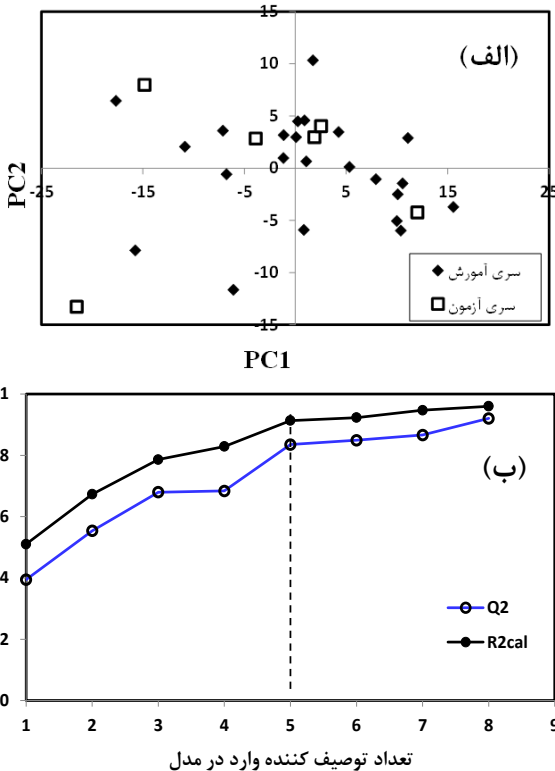
۳-۱- توسعه مدل

پس از جست‌وجو و حذف متغیرهای دارای همبستگی ۲۴۵ پارامتر تجربی حلال برای ۲۹ حلال با مقدار معلوم از $\log D$ برای نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره درون یک ماتریس 29×245 جمع‌آوری شدند. توصیف‌کننده‌های ساختاری حلال استفاده‌شده در این پژوهش شامل دسته‌های شرطی، توپولوژیک، شماره گام مولکولی، BCUT^۱، بار توپولوژیکی گالوس، خودهمبستگی‌های دوبعدی، توصیف‌کننده‌های بار، نیم‌رخ مولکولی راندیک، هندسی، تابع‌های توصیفی شعاعی و توصیف‌کننده‌های بازنمایی سه‌بعدی مولکولی ساختار براساس پراش الکترون بود.

آنالیز اجزای اساسی روی ماتریس داده‌های باقی‌مانده، پس از حذف متغیرهای دارای همبستگی انجام شد که توزیع حلال‌ها در فضای فاکتوری دوبعدی توصیف‌کننده (ماتریس‌های حلال) در شکل ۱ (الف) نمایش داده‌شده است. از میان الگوی توزیع به‌دست آمده از آنالیز اجزای اساسی، ۶ حلال از نقطه‌های گوناگون فضای دوبعدی دو جزء اساسی اول و دوم به‌عنوان سری آزمون خارجی انتخاب شدند و ۲۳ حلال باقی‌مانده به‌عنوان سری آموزش در نظر گرفته شد. باید بر این نکته تأکید شود که دامنه‌ی پراکندگی در سری آموزش، دامنه‌ی پراکندگی در کل داده‌ها را پوشش می‌دهد. مقدارهای $\log D$ درون سری آزمون در دامنه‌ی ۲/۳۰- تا ۰/۷۴- و این مقدارها درون سری آموزش در دامنه‌ی ۳/۵۵- تا ۰/۵۴- بودند.

نکته‌ای که می‌بایست پیش از پرداختن به مدل‌سازی با استفاده از رگرسیون خطی چندگانه اشاره شود آن است که در برخی مطالعه‌های نظری پیشنهادشده در متن‌ها [۲۶]، نشان داده شده است که اگر توصیف‌کننده‌های اولیه که به‌عنوان مدل‌سازی استفاده می‌شود، به‌صورت چشم‌گیری نسبت به ترکیب‌های موجود در سری داده‌ها افزایش یابد، احتمال به‌دست آمدن مدل‌های شانس‌ی نیز افزایش می‌یابد. برای به‌دست آوردن مدل‌های منطقی‌تر آن‌ها ماکزیمم نسبت ۱:۵ برای تعداد توصیف‌کننده‌ها به تعداد ترکیب‌ها را پیشنهاد دادند. در صورتی که چنین شرایطی وجود نداشته باشد پس از مدل‌سازی می‌بایست در ارزیابی مدل به‌دست آمده دقت فراوانی کرد.

^۱ Burden – CAS – University of Texas eigenvalues



شکل ۱: (الف) نمودار جزء اساسی اول (PC_1) در برابر جزء اساسی دوم (PC_2) مربوط به توصیف‌کننده‌های ساختاری حلال: انتخاب داده‌های آموزش و آزمون. (ب) نمودار تغییرات ضریب همبستگی مربع کالیبراسیون (R^2_{cal}) و ضریب همبستگی مربع ارزیابی متقاطع (Q^2) به‌عنوان تابعی از تعداد متغیرهای واردشده در مدل ارتباط ساختار-خاصیت برای پراکنده‌سازی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره.

پس از حذف متغیرهای وابسته، از روش رگرسیون مرحله‌ای به‌عنوان روش انتخاب متغیر استفاده و ۸ مدل متفاوت به‌صورت مرحله‌به‌مرحله ایجاد شد که البته ممکن است برخی از آن‌ها بیش‌بهینه باشند. نمودار مربوط به تغییرات کارایی مدل‌ها با افزایش تعداد متغیرها در شکل ۱ (ب) نمایش داده‌شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با معرفی متغیر جدید (مقیاس حلال)، کارایی مدل افزایش می‌یابد تا این‌که به تعداد متغیرهای برابر با پنج می‌رسیم که از آن‌پس این تغییرات، افزایش چشم‌گیری ندارند. بنابراین، مدل ۵ پارامتری برای پراکندگی (حلالیت) نانولوله‌های تک‌دیواره انتخاب شد. به‌منظور انتخاب بهترین معادله‌ی مدل، روش سنجش متقاطع نیز برای هر یک از ۸ مدل به‌دست آمده، به‌کار گرفته شد. با توجه به توضیحات گفته‌شده معادله مدل به‌دست آمده به‌صورت زیر است:

جدول ۱: مقادیر عددی توصیف کننده های ساختاری حلال وارد شده در مدل ارتباط ساختار-خاصیت پراکنده سازی نانولوله های کربنی تک دیواره

شماره حلال	توصیف کننده ها				
	FDI	ATS4e	PCWTe	Mor16u	GGI2
۱	۹۷۴/۰	۸۴۳/۱۷	-۲۳۹/۰	۳۳۳/۱	N-سیکلو هگزیل
۲	۹۷۴/۰	۰۲۸/۱	۵۲۴/۸	۵۵۶/۱	پیرولیدینون ۳،۱ دی متیل ترا هیدرو (IH)-
۳	۹۷۶/۰	۹۸۴/۰	۱۰۸/۱۲	۱۱۱/۱	۱-بوتیل پیرولیدینون ۲-اون
۴	۹۷۸/۰	۹۹۷/۰	۷۷۱/۱۰	۰۱۵/۰	۱-بنزیل پیرولیدینون ۲-اون
۵	۹۹۴/۰	۰۰۵/۱	۸۸۵/۷	-۵۰۴/۰	۱-متیل پیرولیدینون ۲-اون
۶	۹۹۴/۰	۰۲۱/۱	۰۴۱/۹	-۵۳۶/۰	۳- (۲-اگسو -۱) پیرولیدینال (پروبان نتریل
۷	۹۹۷/۰	۰۰۳/۱	۹۶۹/۹	-۳۳۳/۰	N-اتیل پیرولیدینون
۸	۹۹۶/۰	۹۶۰/۰	۵۰۶/۱۶	۱۴۸/۰	N-اکتیل-پیرولیدینون
۹	۹۹۹/۰	۰۱۱/۱	۹۲۹/۹۵	-۳۶۹/۰	N-وینیل-
۱۰	۹۸۶/۰	۰۳۳/۱	۳۱۹/۸	-۰۴۶/۰	پیرولیدینون دی-متیل-ایمیدازول
۱۱	۹۳۱/۰	۹۹۶/۰	۵۸۸/۷	-۱۷۵/۰	دی-متیل استامید
۱۲	۹۶۵/۰	۹۷۵/۰	۹۰۴/۷	-۱۳۴/۰	N-فرمیل-بی-پیریدین
۱۳	۱	۹۵۱/۰	۸۶۳/۲۰	۵۶۳/۰	N-دودسیل- پیرولیدینون
۱۴	۹۳۷/۰	۹۹۵/۰	۱۱/۵	-۱۹۸/۰	دی-متیل فرم آمید
۱۵	۹۷۵/۰	۰۰۷/۱	۷۷۴/۱۰	۴۴۲/۰	بنزیل استات
۱۶	۹۴۴/۰	۰۸۸/۱	۵۰۲/۵	-۰۶۹/۰	پروپیونتریل
۱۷	۹۴۱/۰	۱۴۳/۱	۶۹۲/۶	۰۴۹/۰	اکریلیک اسید
۱۸	۱	۹۷۰/۰	۴۳۷/۱۰	۰۴۹/۰	۲-تیو-دی اتانول
۱۹	۹۱۹/۰	۹۹۵/۰	۵۱۲/۶	۰۰۱/۰	اتانول آمین
۲۰	۹۹۹/۰	۹۸۲/۰	۱۱۶/۹	-۵/۰	سیکلوپنتانول
۲۱	۱	۰۶۴/۱	۱۳۱/۸	۲۷۸/۰	کلروفنول
۲۲	۹۳۲/۰	۸۹۱/۰	۷۹۱/۸	-۰۰۳/۰	استون
۲۳	۹۷۹/۰	۰۳۶/۱	۵۶۲/۱۰	۵۲۱/۰	بنزیل بنزوات
۲۴	۹۲۰/۰	۸۹۱/۰	۵۷۳/۷	۰۷۱/۰	ایزوپروپیل الکل
۲۵	۹۷۱/۰	۹۶۹/۰	۰۷۱/۱۰	۰۴۳/۰	سیکلو هگزانون
۲۶	۹۹۸/۰	۹۲۴/۰	۱۹۱/۱۰	۲۵۷/۰	تولون
۲۷	۹۷۶/۰	۹۹۰/۰	۹۵۲/۸	۲۲۸/۰	تری اتیلن گلیکول
۲۸	۸۶۷/۰	۰	۰۴۸/۵	۰۷۲/۰	فرم آمید
۲۹	۹۹۸/۰	۹۸۴/۰	۱۲/۶	۳۴۶/۰	بنزیل الکل

* حلالهای پراکنده کننده نانولوله های کربنی که به عنوان سری آزمون خارجی انتخاب شده اند

ارزیابی مقاطع

یکی از مرسوم ترین روش های ارزیابی، ارزیابی مقاطع یکتایی (LOO-CV^{۱۰}) و ارزیابی مقاطع چندتایی (LMO-CV^{۱۱}) است [۲۸ و ۲۹]. این روش به صورت سیستماتیک در یک زمان یک چند نقطه را از داده ها از سری آموزش حذف می کند، مدل را دوباره با داده های باقی مانده می سازد و این مدل را برای پیش بینی ویژگی مربوط به ترکیب یا ترکیب های بیرون گذاشته شده، به کار می برد.

این شیوه می بایست تکرار شود تا این که ویژگی مربوط به تمام ترکیب ها (در این جا logD) با این روش پیش بینی شود و

$$\log D = 6/133 (\pm 2/524) + 0/725 (\pm 0/187) GGI^2 - 1/496 (\pm 0/236) Mor^{16u}$$

$$+ 0/170 (\pm 0/028) PCWTe + 1/826 (\pm 0/391) ATS4e - 12/011 (\pm 2/954) FDI$$

$$N=29, N_{\text{آموزش}}=23, N_{\text{آزمون}}=6, R^2_{\text{آموزش}}=0/91, Q^2_{\text{LOO-CV}}=0/84, R^2_{\text{پیش بینی}}=0/956, F=35/81, F_{\text{بحرانی}}=2/81$$

(۱)

در این معادله N تعداد حلال ها، آموزش R^۲ ضریب هم بستگی مربع کالیبراسیون، Q^۲_{LOO} و پیش بینی R^۲ به ترتیب ضریب هم بستگی مربع ارزیابی مقاطع یکتایی و ضریب هم بستگی مربع آزمون خارجی (پیش بینی) هستند. معنی داری آماری مدل به دست آمده می تواند با مقدار بالای پارامتر F محاسباتی در مقایسه با مقدار بحرانی تأیید شود. اعدادی که درون پرانتز در جلوی ضریب های رگرسیون در معادله وجود دارد، انحراف استاندارد ضریب ها به دست آمده است.

در مورد شرح توصیف کننده های وارد شده در مدل توضیح داده خواهد شد. به هر حال معادله ی به دست آمده در بالا از نقطه نظر کیفیت آماری وضعیت مناسبی دارد و توانسته بیش از واریانس داده های پارامترهای تجربی مربوط به حلال های نانولوله را پوشش دهد. مقدارهای عددی پنج پارامتری که مدل بر اساس آن ساخته شده، در جدول ۱ آورده شده است.

۲-۳- ارزیابی و پیش بینی مدل

یکی از مراحل اساسی در مدل سازی QSPR ارزیابی مدل است. این مرحله به ویژه زمانی اهمیت بیشتری می یابد که تعداد متغیرهای اولیه بیشتر از تعداد ترکیباتی باشد که مدل بر اساس آن ساخته شده است. روش های متفاوت برای تعیین کیفیت مدل های QSPR ارائه شده است [۲۷]. در این مطالعه ارزیابی مقاطع (CV)، به هم ریختگی "Y" و ارزیابی خارجی (EV) جهت سنجش توانایی پیشگویی و چک کردن معنی دار بودن آماری مدل های به دست آمده استفاده شدند. در پایان این مرحله مشخص می شود که آیا پارامترهای ساختاری حلال بکار رفته توانایی خوبی جهت مدل کردن پراکنده گی نانولوله های کربنی در حلال های متفاوت را داشته یا نه؟

^{۱۰} Leave-One-Out Cross Validation

^{۱۱} Leave-Many-Out Cross Validation

به دست آمده برای پراکندگی نانولوله بر مبنای پارامترهای تجربی قدرت پیش‌گویی قابل قبولی دارد [۳۰ و ۳۱].

آزمون به‌هم‌ریختگی Y

یکی از محدودیت‌های ارزیابی تقاطعی آن است که این روش تنها می‌تواند قدرت پیش‌گویی را بسنجد اما اطلاعاتی در مورد معنی‌داری آماری قدرت پیش‌گویی ارائه نمی‌دهد. یک راه‌کار دیگر که بسیار ساده بوده و برای چک‌کردن معنی‌دار بودن مقدار Q_{cv}^2 انجام می‌شود، آزمون به‌هم‌ریختگی Y است [۳۲]. در این روش مقادیرهای داده‌های پاسخ که در مطالعه‌ی حاضر همان $\log D$ در حلال‌های گوناگون است، به صورت رندوم به‌هم‌ریخته می‌شوند. و سری داده‌های به دست آمده با مدل QSPR ساخته شده از پیش و با استفاده از توصیف‌کننده‌های اولیه (بدون به‌هم‌ریختگی) پیش‌بینی می‌شود.

این روش چندین بار با سری داده‌های دارای به‌هم‌ریختگی‌های گوناگون تکرار می‌شود. بیش‌ترین اختلاف بین کیفیت آماری این مدل‌ها با مدل اصلی اولیه قدرت پیش‌گویی مدل را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که مدل به دست آمده شانس نیست [۳۳ و ۳۴]. در این پژوهش $\log D$ در سری داده‌های آموزش ۵۰ مرتبه به‌هم‌ریخته شد و ماکزیمم ضریب هم‌بستگی آزمون تقاطعی (Q_{MP}^2) به دست آمده از مدل‌های به‌هم‌ریختگی Y گزارش شد. مقدار Q_{MP}^2 برابر با ۰/۳۱ به دست آمد که با مقدار Q^2 مدل (مربوط به داده‌های اولیه بدون به‌هم‌ریختگی) فاصله زیادی داشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدل به دست آمده پایدار و غیر شانس است.

۳-۳ دامنه‌ی کاربرد

در مطالعه‌های QSPR/ QSAR دامنه‌ی کاربرد به صورت گسترده‌ای برای نشان دادن حیطةی کاربرد و محدودیت یک مدل به کار می‌رود، یعنی دامنه‌ی ساختار ترکیب‌هایی که می‌تواند به وسیله مدل پیش‌بینی شود را تعیین می‌کند. نمودار ویلیامز که نمودار "باقی‌مانده‌های استاندارد شده" در مقابل شاخص تأثیر است به طور گسترده‌ای برای نشان دادن دامنه کاربرد استفاده می‌شوند [۳۵ و ۳۶].

شاخص تأثیر: پارامتری است که مقدار نرمال بودن چند متغیره یک سیستم را نشان می‌دهد. شاخص تأثیر یک ترکیب معیاری از

پارامترهای آماری ارزیابی متقاطع محاسبه شود. بعضی از پارامترهای آماری که برای نشان دادن کیفیت مدل براساس ارزیابی متقاطع استفاده می‌شوند عبارت‌اند از: مجموع مربع‌های خطای باقی‌مانده پیش‌گویی (PRESS) ضریب هم‌بستگی ارزیابی متقاطع (Q_{cv}^2) و ریشه‌ی مربع خطای میانگین ($RMSE_{cv}$)^{۱۱} که روابط آن‌ها به صورت زیر است:

$$PRESS = \sum_{i=1}^N (y_{pred,i} - y_{exp,i})^2 \quad (2)$$

$$Q_{cv}^2 = 1 - \frac{(y_{pred,i} - y_{exp,i})^2}{(y_{pred,i} - \bar{y}_{exp})^2} = 1 - \frac{PRESS}{(y_{pred,i} - \bar{y}_{exp})^2} \quad (3)$$

$$RMSE_{cv} = \sqrt{\frac{PRESS}{N}} \quad (4)$$

که N تعداد حلال‌ها درون سری آموزش، $y_{exp,i}$ و $y_{pred,i}$ به ترتیب مقادیرهای واقعی (تجربی) و پیش‌بینی شده‌ی $\log D$ برای i امین حلال بیرون گذاشته شده است. \bar{y}_{exp} مقدار میانگین مقادیرهای واقعی $\log D$ است.

هرگاه با افزایش تعداد پارامترها در یک مدل به سمت بیش‌بهرینگی پیش برویم، آموزش R^2 ممکن است به صورت مصنوعی زیاد شود. در صورتی که Q_{cv}^2 با شروع حالت بیش‌بهرینگی کاهش خواهد داشت [۲۹]. از این رو، مقدار Q_{cv}^2 یک پارامتر معنی‌دارتر برای سنجش توانایی پیش‌گویی مدل است. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در این پژوهش Q_{cv}^2 مدل‌های دارای تعداد پارامترهای گوناگون نیز برای انتخاب تعداد پارامتر بهینه استفاده (شکل ۱-ب) و در نهایت مدل خطی ۵ پارامتری برگزیده شد.

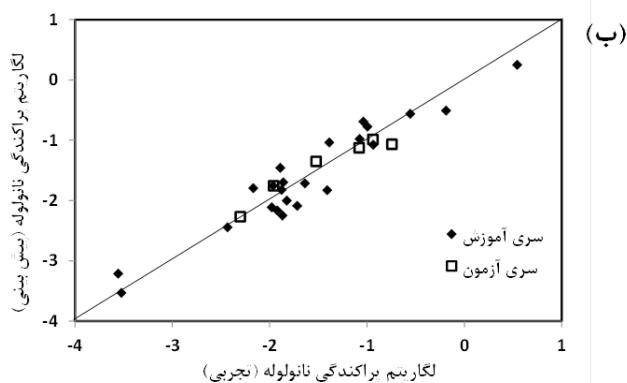
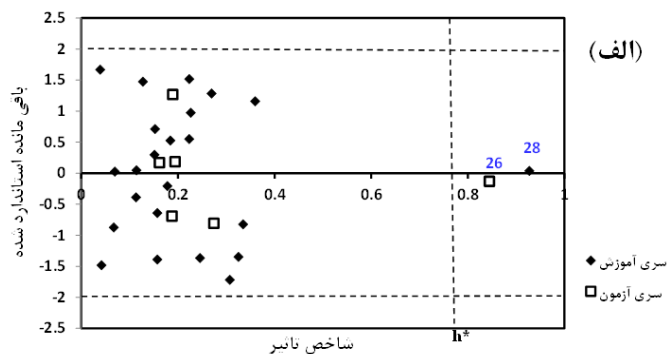
استفاده از روش ارزیابی تقاطعی به تنهایی یک راه عالی برای آزمون قدرت پیش‌گویی مدل نیست. برای چک کردن بیشتر، تعداد زیادی از پژوهشگران پیشنهاد کردند که قدرت پیش‌گویی حقیقی یک مدل QSPR می‌تواند با مقایسه‌ی ویژگی تجربی و پیش‌بینی شده‌ی یک سری خارجی از داده‌ها (سری آزمون خارجی) تخمین زده شود [۳۰].

مربع ضریب هم‌بستگی پیش‌بینی (R_p^2) و ریشه مربع خطای میانگین پیش‌گویی ($RMSEP^{12}$) برای سری آزمون خارجی به ترتیب ۰/۹۶ و ۰/۳۱ به دست آمد که نشان می‌دهد که مدل

^{۱۱} Root Mean Square Error

^{۱۲} Root Mean Square Error of Prediction

مشاهده این که یک ترکیب مقدار شاخص تأثیر بزرگ تر از مقدار بحرانی h^* داشته باشد، می تواند نشان دهد که آن ترکیب خارج از دامنه مدل است. هرچند در صورتی که ترکیبی مشاهده شود که شاخص تأثیر آن نسبت به h^* کوچک تر باشد لزوماً نشان دهنده آن نیست که آن ترکیب در گستره ی کاربرد مدل قرار دارد. به عبارت دیگر ترکیبها ممکن است خارج از دامنه کاربرد واقع شوند اگر دارای باقی مانده ی استاندارد شده ی بالایی باشند. به همین دلیل برای تعیین ترکیب هایی که خارج از دامنه کاربرد قرار دارند هر ۲ فاکتور شاخص تأثیر و باقی مانده استاندارد شده در نمودار ویلیامز لحاظ شده است و از آن استفاده می شود. نمودار ویلیامز مربوط به داده های مدل ارائه شده برای پراکندگی نانولوله توسط ما در شکل ۲ (الف) نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده می شود دو حلال ۲۶ و ۲۸ (به ترتیب تولوئن و فرم آمید) که به ترتیب در سری آزمون و آموزش قرار داشتند خارج از دامنه کاربرد واقع شده اند.



شکل ۲: نمودار ویلیامز مربوط به مدل ارائه شده برای پراکندگی نانولوله های کربنی تک دیواره در حلال های آلی (الف) و نمودار مقدار پیش بینی شده بر حسب مقدار واقعی $\log D$ برای سری داده های آموزش و آزمون (ب)

فاصله آن ترکیب از مرکز فضایی مدل ساخته شده است [۳۷ و ۳۸]. ترکیب هایی که نزدیک به مرکز فضای داده ها هستند نسبت به آن هایی که فاصله زیادی دارند، کمتر کلیات مدل را تحت تأثیر قرار می دهند "ماتریس تأثیر" یا "ماتریس هت" با معادله زیر به دست می آید:

$$\hat{H} = X(X^T X)^{-1} X^T \quad (5)$$

که X ماتریس توصیف کننده های سری داده های آزمون، X^T ترانپوز X و $(X^T X)^{-1}$ ماتریس معکوس $(X^T X)$ است. شاخص تأثیر یا همان مقدار هت (h_i) برای i امین ترکیب در فضای توصیف کننده ها عنصر قطری ماتریس H است و می تواند به صورت زیر به دست آید.

$$h_{ii} = x_i^T (X^T X)^{-1} x_i \quad (6)$$

که X_i بردار سطری مربوط به توصیف کننده های ترکیب مورد نظر است. نمودار ویلیامز که نمودار "باقی مانده های استاندارد شده" در مقابل شاخص تأثیر است به طور گسترده ای برای نشان دادن دامنه کاربرد استفاده می شوند که باقی مانده استاندارد شده از اختلاف بین مقدار واقعی و مقدار پیش بینی به انحراف استاندارد به دست می آید [۳۶]. مقدار بحرانی شاخص تأثیر (h^*) به صورت $h^* = 3m/n$ تعریف می شود که n تعداد ترکیب های آموزش، m تعداد متغیرهای مدل به علاوه ۱ است [۳۱] که در پژوهش حاضر مقدار h^* برابر با ۰/۷۸ به دست آمد.

یک ترکیب که دارای مقدار زیاد شاخص تأثیر در سری آموزش باشد، ممکن است به مقدار زیاد خط رگرسیون را تحت تأثیر قرار دهد. یعنی این که خط رگرسیون را مجبور می کند که به مقدار مربوط به این داده نزدیک شود و به همین دلیل حتی ممکن است مقدار باقی مانده برای این ترکیب مقدار کمی باشد. یعنی این که به صورت معمول با استفاده از نمودار رگرسیون نتوانیم تشخیص دهیم که این داده یک داده پرت است، در صورتی که این داده خارج از دامنه ی کاربرد مدل است. در مقابل اگر یک ترکیب در سری آزمون مقدار شاخص تأثیر بزرگ تر از مقدار بحرانی داشته باشد بدان معنی است که پیش گویی آن به دست آمده از یک برون یابی است و به همین دلیل نمی تواند چندان قابل اعتماد باشد.

جدول ۳: پارامترهای آماری مختلف برای مدل بدست آمده برای پراکندگی نانو لوله بر اساس پارامترهای ساختاری حلال

Q^2_{MP}	RMSEP	Q^2_{ext}	RMSECV	Q^2_{LOO}	RMSEC	R^2_{cal}	n_V
۰/۳۱	۰/۳۱	۰/۹۳	۰/۴۱	۰/۸۴	۰/۲۹	۰/۹۱	۵

^{الف} تعداد توصیف کننده های بکار رفته شده در مدل

^ب ضریب هم بستگی کالیبراسیون

^ج ریشه مربع خطای میانگین کالیبراسیون

^د ضریب هم بستگی ارزیابی متقاطع یکتایی و دو تایی

^ه ریشه مربع خطای میانگین ارزیابی متقاطع یکتایی

^و ضریب هم بستگی آزمون خارجی

^ز ریشه مربع خطای میانگین پیش گویی

^ح ماکزیمم ضریب هم بستگی ارزیابی متقاطع بهم ریختگی متغیر وابسته برای ۵۰ تست بهم ریختگی

۳-۴ تفسیر توصیف کننده‌ها

مزیت یک مدل خطی چندگانه آن است که بسیار ساده است و مدل به دست آمده به راحتی قابل تفسیر است. بزرگی ضریب‌ها مربوط به هر توصیف کننده در این مدل نشانگر اهمیت نسبی آن توصیف کننده بر ویژگی تحت مطالعه (در این جا logD) باشد و همچنین، علامت آن ضریب‌ها می‌تواند نشان دهد که تأثیر آن توصیف کننده بر ویژگی مورد نظر مثبت یا منفی است.

هرچند در صورتی می‌توان تعبیر صحیحی از مدل ساخته شده داشت که توصیف کننده‌های به کار گرفته شده در مدل از نظر ریاضی مستقل از یکدیگر (عمود بر هم) باشند

مطالعه‌های پیشین انجام شده نشان داده است که در صورتی که توصیف کننده‌ها با یکدیگر وابسته خطی باشند ممکن است ضریب‌ها بزرگ‌تر از حد انتظار و یا علایم غلط طی مدل سازی به دست آید [۳۹]. ماتریس هم بستگی متغیرهای وارد شده در مدل به دست آمده برای پراکندگی نانولوله در جدول ۴ نمایش داده شده است. همان طور که از این جدول آشکار است ضریب هم بستگی بین پارامترها (توصیف کننده‌های حلال) مقدارهای بسیار کمی است. برای آزمون هم بستگی خطی چندگانه فاکتور تورم واریانس (VIF) برای تک تک متغیرهای وارد شده در مدل با توجه به معادله زیر محاسبه شد:

$$VIF = \frac{1}{1 - R_j^2} \quad (7)$$

که R_j^2 ضریب هم بستگی چندگانه یک توصیف کننده است که بر ۷ سایر توصیف کننده‌ها رگرسیون شده است. مقدار بحرانی پیشنهادی شده برای تورم واریانس بر اساس متن‌ها برابر با ۵/۰ در

مقدارهای محاسبه شده‌ی logD با استفاده از مدل رگرسیون خطی چندگانه برای سری داده‌های آموزش و آزمون در جدول ۲ نشان داده شده است. همچنین، نمودار مقدارهای تجربی در برابر مقدارهای پیش‌بینی شده‌ی logD نیز در شکل ۲ (ب) رسم شده است که توافق کلی بین مقدارهای واقعی و پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد. جمع‌بندی پارامترهای آماری مدل‌های به دست آمده برای logD نیز در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲: مقادیر پیش بینی شده و تجربی لگاریتم پراکندگی نانولوله های کربنی در حلالهای تحت مطالعه

ردیف	حلال	مقدار	
		لگاریتم حداکثر	لگاریتم پراکندگی
		پراکندگی (تجربی)	پراکندگی (پیش بینی)
۱	N-سیکلو هگزیل پیرو لیدینون	۳/۵۰۰	۰/۵۴۴۰۷
۲	۳،۱ دی متیل تتر ا هیدرو (IH)	۰/۶۵۰	-۰/۱۸۷۰۹
	پیریمیدینون		
۳	۱-بوتیل پیرو لیدین-۲-اون	۰/۲۷۹	-۰/۵۵۴۴
۴	۱-بنزیل پیرو لیدین-۲-اون	۰/۱۸۰	-۰/۶۴۲۵
۵	۱-متیل پیرو لیدین-۲-اون	۰/۱۱۶	-۰/۷۳۷۱
۶	۳-(۲-اکسو-۱-پیرولیدینال)	۰/۱۱۵	-۰/۹۳۹۳
	پروپان نیتریل		
۷	N-اتیل پیرو لیدینون	۰/۱۰	-۰/۷۷۵۲۱
۸	N-اکتیل-پیرو لیدون	۰/۹۲	-۰/۶۹۱۸۷
۹	N-وینیل-پیرو لیدینون	۰/۸۴	-۰/۷۷۸۱
۱۰	دی-متیل-ایمیدازولیدون	۰/۸۳	-۰/۱۲۴۱۹
۱۱	دی-متیل استامید	۰/۴۱	-۰/۳۶۷۷
۱۲	N-فرمیل-پای بریدین	۰/۳۹	-۰/۸۲۸۷۲
۱۳	N-دودسیل-پیرو لیدون	۰/۳۰	-۰/۳۴۹۱۷
۱۴	دی-متیل فرم‌امید	۰/۳۳	-۰/۷۱۲۷۴
۱۵	بنزیل استات	۰/۱۹۲	-۰/۸۷۹۶
۱۶	پروپیون نیتریل	۰/۱۵	-۰/۲۰۰۲۷
۱۷	آکریلیک اسید	۰/۱۳۸	-۰/۶۹۸۰۸
۱۸	۲ و ۳-تیو دی اتانول	۰/۱۳۶	-۰/۲۴۸۰۲
۱۹	اتانول آمین	۰/۱۳۳	-۰/۸۳۳۷۸
۲۰	سیکلو پنتانول	۰/۱۳۹	-۰/۴۵۶۳۲
۲۱	کلروفنول	۰/۱۲۰	-۰/۱۶۵۷۸
۲۲	استون	۰/۱۱۰	-۰/۷۵۵۲۱
۲۳	بنزیل بنزوات	۰/۱۰۹	-۰/۷۵۴۵۸
۲۴	ایزوپروپیل الکل	۰/۱۰۵	-۰/۱۱۱۴۲
۲۵	سیکلو هگزانون	۰/۰۶۸	-۰/۷۹۳۷۳
۲۶	تولون	۰/۰۵۰	-۰/۲۶۸۲۹
۲۷	تری اتیلن گلیکول	۰/۰۳۷	-۰/۴۴۲۹۴
۲۸	فرمامید	۰/۰۰۳	-۰/۵۲۱۷۳
۲۹	بنزیل الکل	۰/۰۰۳	-۰/۲۱۴۳۳

حلالهای پراکنده کننده نانولوله های کربنی که به عنوان سری آزمون خارجی انتخاب شده اند

نظر گرفته می شود [۴۰].

تفصیل بیشتر بحث می شود.

جدول ۴: ضریب همبستگی بین پارامترهای ساختاری حلال وارد شده در مدل پیشنهادی

	GGI2	Mor16u	PCWTe	ATS4e	FDI
GGI2	۱/۰۰				
Mor16u	۰/۳۴	۱/۰۰			
PCWTe	۰/۲۱	۰/۰۵	۱/۰۰		
ATS4e	۰/۱۲	۰/۰۰۷	۰/۰۲	۱/۰۰	
FDI	۰/۳۱	۰/۰۰۰۱	۰/۳	۰/۳۲۵	۱/۰۰

جدول ۵: توصیف کننده ساختاری حلال وارد شده در مدل به همراه تعریف، فاکتور تورم واریانس و مقدار تأثیر متوسط هر یک از آنها

توصیف کننده	تعریف	VIF ^{الف}	MF ^ب
GGI2	شاخص یارتوپولوژیکی گالوس مرتبه ۲ ^ج	۱/۸۱	-۰/۰۶۵
Mor16u	مورس سیگنال ۱۶- سه بعدی / بدون وزن ^د	۱/۰۹۲	-۰/۰۰۸
PCWTe	بار جزئی با وزن توپولوژیکی بار الکتریکی ^ه	۱/۸۸	-۰/۱۹۹
ATS4e	خود همبستگی بروتو-موریو ساختار توپولوژیکی- پایه ۴/وزن داده شده توسط الکترونگاتیویته اتمی سندرسون ^و	۱/۶۵	-۰/۲۲۵
FDI	شاخص درجه تاشوندگی ^ز	۲/۵۰۴	۱/۵۰

الف فاکتور تورم واریانس
ب مقدار تأثیر متوسط

ج Topological charge index of order 2

د 3D- MorSE - signal 16/ unweighted

ه Partial charge weighted topological electronic charge

و Broto-Moreau autocorrelation of a topological structure - lag 4 /

weighted by atomic Sanderson electronegativity

ز Folding degree index

با توجه به مقدارهای MF ترتیب اهمیت مقدارهای وارد شده در مدل به صورت زیر است:

$$FDI > Mor16u > GGI2 > PCWTe > ATS4e$$

در پژوهش حاضر مدل ارائه شده براساس تعدادی از پارامترهای ساختاری حلال بود و همان طور که پیش تر تأکید شد، این پارامترها می توانند برخی از جنبه های برهم کنش های حلال به حل شونده (نانولوله) را آشکار کنند.

مهم ترین متغیر وارد شده در مدل ATS4e است، پارامتر خودهمبستگی بروتو-موریو ساختار توپولوژیکی- پایه ۴/وزن داده شده به وسیله الکترونگاتیویته اتمی سندرسون است [۴۱]. بنابراین با توجه به ضریب مثبت این پارامتر در مدل MLR (معادله ۱) می توان نتیجه گرفت که هر چه الکترونگاتیویته حلال بیشتر باشد، نانولوله کربنی تک دیواره را بیشتر در خود پراکنده می کند. از طرفی با توجه به این که الکترونگاتیویته حلال با قطبیت حلال رابطه مستقیم دارد، می توان نتیجه گرفت که افزایش برهم کنش های قطبی می تواند به افزایش پراکندگی نانولوله های کربنی در فاز محلول کمک کند. این برخلاف چیزی است که در متون علمی برای گرافن به عنوان صفحات نانوکربنی گزارش شده است [۳۴]. در مورد سیستم گرافن-حلال های آلی

اگر مقدار تورم واریانس برای یک توصیف کننده بزرگتر از این مقدار بحرانی باشد اطلاعات توصیف کننده ی مدنظر می تواند در اثر همبستگی توصیف کننده ها مخفی شود. مقدار تورم واریانس مربوط به پنج پارامتر پیشنهادی ما در جدول ۴ و ۵ گنجانده شده است. همان طور که در جدول مشاهده می شود تمام متغیرها یعنی مقیاس های حلالی استفاده شده مقدار تورم واریانس کمتر از ۵/۰ دارند که نشانگر آن است که مدل به دست آمده معنی دار است. افزون بر آن مقدار تأثیر متوسط (MF) برای هر یک از مقیاس های حلال (توصیف کننده مدل) محاسبه شد تا اهمیت نسبی و سهم تأثیر هر پارامتر در مدل QSPR به دست آید. مقدار تأثیر متوسط برای ز امین توصیف کننده از معادله زیر به دست می آید.

$$MF_j = \frac{b_j \sum_{i=1}^n d_{ij}}{\sum_j b_j \sum_{i=1}^n d_{ij}} \quad (8)$$

که b_j ضریب ز امین توصیف کننده، d_{ij} مقدار توصیف کننده ی ز ام مورد نظر برای حلال ز ام، n نشان دهنده تعداد حلال ها در سری حلال های آموزش، m تعداد پارامترهای درون مدل است. مقدار مطلق تأثیر متوسط می تواند اهمیت نسبی هر یک از پارامترهای ساختاری حلالی را نسبت به سایر پارامترهای ساختاری حلال درون مدل نشان دهد. مقدار تأثیر متوسط برای پنج پارامتر به کار رفته در مدل در جدول ۵ نشان داده شده است. تعریف های اجمالی هر یک از پارامترهای به کار رفته در مدل نیز در جدول ۵ گنجانده شده است که البته در قسمت های بعدی با

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در چندین حلال گوناگون طراحی شد. نتیجه‌ها نشان داده که مدل رگرسیون خطی چندگانه پیشنهادی توانایی خوبی در مدل کردن این ارتباط دارد و ۹۱٪ واریانس logD را در حلال‌های سری آموزش پوشش می‌دهد. ثبات و توانایی پیش‌گویی مدل پیشنهادی با رهیافت‌های گوناگون نشان داده شد، که از جمله می‌توان به ارزیابی تقاطعی، ارزیابی به‌وسیله سری آزمون خارجی و به‌هم‌ریختگی Y اشاره کرد. یک تفسیر اجمالی از مدل چند پارامتری به‌دست آمده نکته‌هایی را در مورد برهم‌کنش‌های احتمالی نانولوله کربنی - حلال را آشکار کرد که این نتیجه‌ها می‌تواند برای انتخاب حلال‌های مناسب به‌منظور تهیه محلول (پراکندگی) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به کار رود. بر اساس نتیجه‌ها، نشان داده شد که افزایش برهم‌کنش‌های قطبی و بار می‌تواند به افزایش پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در فاز محلول کمک کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی شیراز در این کار پژوهشی قدردانی و تشکر می‌کنند.

مراجع

[۱] X. Hu, P. Hou, C. Liu, H. Cheng, "Carbon nanotube/silicon heterojunctions for photovoltaic applications," *Nano Mater. Sci.*, ۱, ۱۵۶-۱۷۲, ۲۰۱۹.

[۲] A. Monreal-Bernal, M. Bidikoudi, R.D. Costa, "Carbon nanotubes in hybrid photovoltaics: dye sensitized and perovskites solar cells", in: *Carbon Based Nanomater. Adv. Therm. Electrochem. Energy Storage Convers.*, Elsevier, pp. ۲۰۱-۲۴۸, ۲۰۱۹.

[۳] S. Yazman, A. Samanci, "A Comparative Study on the Effect of CNT or Alumina Nanoparticles on the Tensile Properties of Epoxy Nanocomposites," *Arab. J. Sci. Eng.*, ۴۴, ۱۳۵۳-۱۳۶۳, ۲۰۱۹.

الکترون‌گاتیویته حلال و برهم‌کنش‌های قطبی اثر منفی بر پراکندگی گرافن دارند اما در مورد نانولوله‌های تک‌دیواره کربنی، که در حقیقت ساختار پیچیده شده و لوله شده گرافن است، ویژگی‌های قطبی حلال تأثیر مثبت دارند.

پارامتر بعدی PCWTe بار جزئی با وزن توپولوژیکی بار الکتریکی حلال است. این توصیف‌کننده از دسته توصیف‌کننده‌های بار حلال است [۴۱]. با توجه به علامت مثبت این پارامتر در معادله پیشنهادی، برهم‌کنش‌های بار می‌تواند در پراکنده‌سازی نانولوله‌های کربنی مؤثر باشد. به‌صورت جالبی به‌طور دقیق همین پارامتر در معادله ساختار-پراکندگی ارائه‌شده برای گرافن نیز با علامت مثبت ظاهر شده است [۳۴] و در آن‌جا نیز از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر پراکندگی گرافن بوده است.

GGI^۲ نیز پارامتر بعدی حاضر در مدل پیشنهادی ساختار-پراکندگی است که "شاخص بار توپولوژیکی گالوس مرتبه ۲" است [۴۱]. این شاخص دوباره تأثیر برهم‌کنش‌های بار را نشان می‌دهد و با توجه به علامت ضریب این پارامتر، تأثیر مثبت این شاخص توپولوژی بار بر روی پراکندگی نانولوله کربنی تک‌دیواره آشکار می‌شود. شاخص‌های بار توپولوژی (شاخص‌های انتقال بار) برای ارزیابی انتقال بار بین زوج اتم‌ها به کار می‌روند و بنابراین انتقال بار سراسری روی مولکول‌های حلال را نشان می‌دهند.

پارامتر بعدی وارد شده در مدل Mor^{۱۶u} است که "شاخص سه‌بعدی مورس^{۱۶} سیگنال^{۱۶}" است. این توصیف‌کننده‌ها بر اساس شکل هندسی مولکول استخراج می‌شوند و می‌توانند با ویژگی‌های گوناگون اتمی نظیر وزن اتمی، قطبش‌پذیری اتمی و بار جزئی اتمی نیز وزن داده شوند. FDI نیز یک پارامتر مربوط به گروه توصیف‌کننده‌های هندسی است که از لحاظ اهمیت آخرین رتبه را در بین ۵ پارامتر موجود در مدل دارد و اثر معکوس بر پراکندگی نانولوله‌های تک‌دیواره کربنی دارد. به عبارتی افزایش این توصیف‌کننده می‌تواند باعث کاهش logD شود.

۴- نتیجه‌گیری

یک مدل خطی چند پارامتری ارتباط کمی بین پارامترهای ساختاری در چندین حلال گوناگون و لگاریتم پراکندگی

^{۱۴} 3D-MoRSE descriptors (3D-MOLEcule Representation of Structures based on Electron diffraction)

- [۱۲] K.A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R.C. Haddon, "Functionalization and Dissolution of Nitric Acid Treated Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, ۱۳۱, ۱۸۱۵۳–۱۸۱۵۸, ۲۰۰۹.
- [۱۳] J.W. Park, J. Kim, J.-O. Lee, K.C. Kang, J.-J. Kim, K.-H. Yoo, "Effects of artificial defects on the electrical transport of single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, ۸۰, ۱۳۳–۱۳۵, ۲۰۰۲.
- [۱۴] B.J. Landi, H.J. Ruf, J.J. Worman, R.P. Raffaele, "Effects of Alkyl Amide Solvents on the Dispersion of Single-Wall Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B.*, ۱۰۸, ۱۷۰۸۹–۱۷۰۹۵, ۲۰۰۴.
- [۱۵] A.D. McNaught, A. Wilkinson, "Compendium of chemical terminology," ۲nd ed., Blackwell Science Oxford, ۱۹۹۷.
- [۱۶] H. Gamsjäger, J.W. Lorimer, P. Scharlin, D.G. Shaw, "Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations ۲۰۰۸)," *Pure Appl. Chem.*, ۸۰, ۲۳۳–۲۷۶, ۲۰۰۸.
- [۱۷] S.D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. V. Streich, J.P. Hamilton, J.N. Coleman, "Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube–Solvent Mixtures," *ACS Nano.*, ۳, ۲۳۴۰–۲۳۵۰, ۲۰۰۹.
- [۱۸] Q. Cheng, S. Debnath, E. Gregan, H.J. Byrne, "Ultrasound-Assisted SWNTs Dispersion: Effects of Sonication Parameters and Solvent Properties," *J. Phys. Chem. C.*, ۱۱۴, ۸۸۲۱–۸۸۲۷, ۲۰۱۰.
- [۱۹] S. Giordani, S.D. Bergin, V. Nicolosi, S. Lebedkin, M.M. Kappes, W.J. Blau, J.N. Coleman, "Debundling of Single-Walled Nanotubes by Dilution: Observation of Large Populations of
- [۲] W. Ding, A. Eitan, F.T. Fisher, X. Chen, D.A. Dikin, R. Andrews, L.C. Brinson, L.S. Schadler, R.S. Ruoff, "Direct Observation of Polymer Sheathing in Carbon Nanotube–Polycarbonate Composites," *Nano Lett.*, ۳, ۱۵۹۳–۱۵۹۷, ۲۰۰۳.
- [۳] P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, "Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene," *Carbon*, ۴۲, ۹۶۵–۹۶۹, ۲۰۰۴.
- [۴] R. Andrews, M. Weisenberger, "Carbon nanotube polymer composites," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, ۸, ۳۱–۳۷, ۲۰۰۴.
- [۵] T. Gábor, D. Aranyi, K. Papp, F.H. Kármán, E. Kálmán, "Dispersibility of Carbon Nanotubes," *Mater. Sci. Forum.*, ۵۳۷–۵۳۸, ۱۶۱–۱۶۸, ۲۰۰۷.
- [۶] Y.-L. Zhao, J.F. Stoddart, "Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, ۴۲, ۱۱۶۱–۱۱۷۱, ۲۰۰۹.
- [۷] A. Di Crescenzo, V. Ettore, A. Fontana, "Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes," *Beilstein J. Nanotechnol.*, ۵, ۱۶۷۵–۱۶۹۰, ۲۰۱۴.
- [۸] R.K. Saini, I.W. Chiang, H. Peng, R.E. Smalley, W.E. Billups, R.H. Hauge, J.L. Margrave, "Covalent Sidewall Functionalization of Single Wall Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, ۱۲۵, ۳۶۱۷–۳۶۲۱, ۲۰۰۳.
- [۹] K.D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R.S. Ruoff, M. Korobov, "Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes," *J. Phys. Chem. B.*, ۱۰۴, ۸۹۱۱–۸۹۱۵, ۲۰۰۰.

- [۲۸] R.G.R.G. Brereton, "Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant," WILEY, Chichester, ۲۰۰۳.
- [۲۹] J.U.N. Shao, "Linear Model Selection by Cross-Validation," J. Am. Stat. Assoc., ۸۸, ۴۸۶-۴۹۴, ۱۹۹۳.
- [۳۰] A. Golbraikh, A. Tropsha, "Predictive QSAR modeling based on diversity sampling of experimental datasets for the training and test set selection," Mol. Divers., ۵, ۲۳۱-۲۴۳, ۲۰۰۰.
- [۳۱] S. Yousefinejad, F. Honarasa, F. Abbasitabar, Z. Arianezhad, "New LSER model based on solvent empirical parameters for the prediction and description of the solubility of buckminsterfullerene in various solvents," J. Solution Chem., ۴۲, ۱۶۲۰-۱۶۳۲, ۲۰۱۳.
- [۳۲] H. van der Voet, "Comparing the predictive accuracy of models using a simple randomization test," Chemom. Intell. Lab. Syst., ۲۵, ۳۱۳-۳۲۳, ۱۹۹۴.
- [۳۳] L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, S. Wold, "Multi- and Megavariate Data Analysis—Principles and Applications", Umetrics AB., Umea, Sweden, ۲۰۰۱.
- [۳۴] S. Yousefinejad, B. Hemmateenejad, "A chemometrics approach to predict the dispersibility of graphene in various liquid phases using theoretical descriptors and solvent empirical parameters," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., ۴۴۱, ۷۶۶-۷۷۵, ۲۰۱۴.
- [۳۵] M. Nekoeinia, S. Yousefinejad, A. Abdollahi-Dezaki, "Prediction of E T N Polarity Scale of Ionic Liquids Using a QSPR Approach," Ind. Eng. Chem. Res., ۵۴, ۱۲۶۸۲-۱۲۶۸۹, ۲۰۱۵.
- Individual Nanotubes in Amide Solvent Dispersions," J. Phys. Chem. B., ۱۱۰, ۱۵۷۰۸-۱۵۷۱۸, ۲۰۰۶.
- [۲۰] Q. Cheng, S. Debnath, E. Gregan, H.J. Byrne, "Effect of Solvent Solubility Parameters on the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes," J. Phys. Chem. C., ۱۱۲, ۲۰۱۵۴-۲۰۱۵۸, ۲۰۰۸.
- [۲۱] M.K. Rofouei, M. Salahinejad, J.B. Ghasemi, "An Alignment Independent ۳D-QSAR Modeling of Dispersibility of Single-walled Carbon Nanotubes in Different Organic Solvents," Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct., ۲۲, ۶۰۵-۶۱۷, ۲۰۱۴.
- [۲۲] C.G. Wermuth, "The practice of medicinal chemistry, Academic Press", ۲۰۱۱.
- [۲۳] M. Salahinejad, E. Zolfonoun, "QSAR studies of the dispersion of SWNTs in different organic solvents," J. Nanoparticle Res., ۱۵, ۲۰۲۸, ۲۰۱۳.
- [۲۴] H. Yilmaz, B. Rasulev, J. Leszczynski, "Modeling the Dispersibility of Single Walled Carbon Nanotubes in Organic Solvents by Quantitative Structure-Activity Relationship Approach," Nanomaterials, ۵, ۷۷۸-۷۹۱, ۲۰۱۵.
- [۲۵] Suman Lata, Vikas, "Dispersibility of carbon nanotubes in organic solvents: do we really have predictive models?," J. Nanoparticle Res., ۱۹, ۲۱۱, ۲۰۱۷.
- [۲۶] D.J. Livingstone, D.W. Salt, "Judging the significance of multiple linear regression models," J. Med. Chem., ۴۸, ۶۶۱-۶۶۳, ۲۰۰۵.
- [۲۷] L. Eriksson, J. Jaworska, A.P. Worth, M.T.D. Cronin, R.M. McDowell, P. Gramatica, "Methods for Reliability and Uncertainty Assessment and for Applicability Evaluations of Classification- and Regression-Based QSARs," Environ. Health Perspect., ۱۱۱, ۱۳۶۱-۱۳۷۵, ۲۰۰۳.

[۳۶] T.I. Netzeva, A.P. Worth, T. Aldenberg, R. Benigni, M.D.. Cronin, P. Gramatica, J.S. Jaworska, S. Kahn, G. Klopman, C. A, G. Myatt, N. Nikolova-jeliazkova, G.Y. Patlewicz, R. Perkins, "Current Status of Methods for Defining the Applicability Domain of (Quantitative) Structure – Activity Relationships," *Altern. Lab. Anim.*, ۳۳, ۱۵۵-۱۷۳, ۲۰۰۵.

[۳۷] P. Gramatica, "Principles of QSAR models validation: Internal and external", *QSAR Comb. Sci.* ۲۶, ۶۹۴-۷۰۱, ۲۰۰۷.

[۳۸] S. Yousefinejad, F. Honarasa, M. Fararouei, A.A. Moosavi-Movahedi, "Structure-electrochemistry relationship for monovalent alkaline metals in non-aqueous solutions", *Phys. Chem. Liq.* ۰۰, ۱-۲۱, ۲۰۱۸.

[۳۹] P. Gemperline, *Practical Guide to Chemometrics*, ۲nd ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, ۲۰۰۶.

[۴۰] S. Yousefinejad, R. Eftekhari, F. Honarasa, Z. Zamanian, F. Sedaghati, "Comparison between the gas-liquid solubility of methanol and ethanol in different organic phases using structural properties of solvents", *J. Mol. Liq.* ۲۴۱, ۸۶۱-۸۶۹, ۲۰۱۷.

[۴۱] R. Todeschini, V. Consonni, *Molecular Descriptors for Chemoinformatics*, Second, WILEY-VCH, Weinheim, ۲۰۰۹.



Effect of Solvent on the Dispersibility of Single Walled Carbon Nanotubes: A Quantitative Structure-Property Relationship

Saeed Yousefinejad *

Department Occupational Health, Division of Chemical Assessments and Toxicology, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran

Abstract: Single-walled carbon nanotubes, as one of the most well-known categories of carbon nanomaterials, have various applications in different fields of science and industry, including photovoltaic applications such as solar cells and additives to increase the strength of composites. In some applications of these nanotubes, it is required to have these compounds in the solution phase. Therefore, choosing the right solvent for dispersing these compounds is very important. In this study, using the quantitative structure-property relationship (QSPR) method, the structure-property of the model is presented. Based on the results, a multiple linear model was obtained including 9 descriptors. The correlation coefficient in the training set, cross-validation and test set were 0.84, 0.91 and 0.92, respectively which indicate the efficiency of model. The possible interactions of the carbon nanotubes -solvent obtained from the proposed structure-dispersion model can be used to select the appropriate solvents for the solution (dispersion) of single-walled carbon nanotubes.

Keywords: Dispersion, Carbon nanotube, Solvent effect, Modeling, Solvent-nanostructure interaction.