



# Functionalized Carbon Nanotubes as Advanced Adsorbents: Molecular Dynamics Simulation

Sholeh Alaei<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Department of Physics, Ur.C., Islamic Azad University, Urmia, Iran

Received: 2025-08-16

Revised: 2025-10-31

Accepted: 2025-12-14

**Abstract:** One of the notable features of carbon nanotubes (CNTs) is the ability to precisely regulate the flow of gases and liquids through their channels, as well as their excellent performance in permeability as next-generation separation membranes. In particular, the transport of fluids through single-walled carbon nanotube (SWCNT) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT) membranes, which are functionalized for high permeability and selectivity, has proven to be significantly superior compared to alternative structures. In this study, the surface adsorption of carbon dioxide on carbon nanotubes which are functionalized with carboxyl (-COOH) and zwitterionic groups have been investigated using molecular dynamics (MD) simulation. Some parameters such as surface coverage, radial distribution function, mean square displacement, and some thermodynamic properties were computed. The impact of functionalization was assessed by evaluating the CO<sub>2</sub> adsorption capacity and the suitability of these functionalized nanotubes as gas separation membranes under specific temperature and pressure conditions. Findings indicate that gas adsorption on zwitterion-functionalized nanotubes decreases considerably compared to those functionalized with COOH groups. In contrast, carboxyl-functionalized nanotubes allow CO<sub>2</sub> to move through with very little resistance, meaning they don't slow the gas down much, which is ideal for efficient separation. Molecular dynamics simulations further demonstrated that at least three or more zwitterionic groups located at the ends of a nanotube is key to noticeably reducing CO<sub>2</sub> flow. This finding closely matches both previous simulations and experimental data. By adding these functional groups, carbon nanotubes become especially promising materials for improving hydrogen storage, gas separation, and energy management technologies.

**Keywords:** Functionalized CNTs, Zwitterion, COOH, Molecular Dynamics, Gas Adsorption

\*Corresponding Author. Email: [sholeh.alaei@iau.ac.ir](mailto:sholeh.alaei@iau.ac.ir)

## How to Cite This Article:

Alaei, S. Functionalized Carbon Nanotubes as Advanced Adsorbents: Molecular Dynamics Simulation. *Nanomeghyas*. 2025; 12(3): 318-337. DOI: [10.22034/ns.2025.2069010.1403](https://doi.org/10.22034/ns.2025.2069010.1403)





## نانولوله های کربنی عاملدار شده به عنوان جاذب های پیشرفته: شبیه سازی دینامیک مولکولی

شعله اعلائی<sup>1</sup> ID

۱ گروه فیزیک، واحد ارومیه، دانشگاه آزاد اسلامی، ارومیه، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۲۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۸/۰۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۵

**چکیده:** یکی از خواص قابل توجه نانولوله های کربنی توانایی کنترل سریع جریان مایعات و گازها در دهانه آنها و عملکرد مناسبشان در نفوذپذیری به عنوان غشای جداسازی نسل جدید میباشد. در واقع انتقال سیالات از غشاهای نانولوله کربنی تک دیواره و چند دیواره عاملدار شده با نفوذ پذیری بالا و انتخاب پذیری مناسب در مقایسه با ساختارهای دیگر بسیار چشمگیر بوده است. در این مطالعه جذب سطحی دی اکسید کربن بر روی نانولوله های کربنی عاملدار شده با گروههای عاملی کربوکسیل (COOH-) و zwitterion و برخی از خواص گرمایی آنها با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD) مورد بررسی قرار گرفته است. پوشش سطحی، تابع توزیع شعاعی، جابجایی مربع میانگین و برخی خواص ترمودینامیکی دیگر به دست آمده اند. اثر عاملدار کردن با استفاده از میزان جذب CO<sub>2</sub> و امکان استفاده این نانو لوله های عاملدار شده به عنوان غشاهای جداسازی گازها در شرایط فشار و دمای خاص بررسی شده است. محاسبات نشان داده اند که جذب گاز در نانو لوله های عاملدار شده با zwitterion در مقایسه با نانو لوله های عاملدار شده با گروه COOH به طور چشمگیری کاهش می یابد. بالعکس، مانع حرکتی در مقابل عبور و نفوذ گازها به داخل نانو لوله کربنی عاملدار شده با کربوکسیل وجود ندارد. شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان داد که تعداد بیشتری از ۳ گروه zwitterion در دو سر انتهای نانو لوله لازم است تا شارش CO<sub>2</sub> را به طور چشمگیری کاهش دهد. نتایج این تحقیق با داده های شبیه سازی و نتایج تجربی توافقی کامل داشته است. نانولوله های کربنی عاملدار شده با گروههای عاملی مذکور پتانسیل بالایی برای توسعه فناوری های نوین در حوزه ذخیره سازی هیدروژن، جداسازی گازها و مدیریت انرژی دارند.

**واژگان کلیدی:** نانو لوله کربنی (CNT) عاملدار شده، Zwitterion، کربوکسیل (COOH)، شبیه سازی دینامیک مولکولی، جذب گاز

\* نویسنده مسئول. ایمیل: sholeh.alaei@iau.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله:

اعلائی، شعله. نانولوله های کربنی عاملدار شده به عنوان جاذب های پیشرفته: شبیه سازی دینامیک مولکولی. *نانو مقیاس*، ۲۰۲۵، ۱۲(۳)، ۳۱۸-۳۳۷

DOI: [10.22034/ns.2025.2069010.1403](https://doi.org/10.22034/ns.2025.2069010.1403)



## ۱- مقدمه

خواص انتقال منحصر به فرد و سریعتر سیالات در درون نانولوله‌های کربنی در مقایسه با سایر نانو مواد متخلخل را ناشی از صافی بی‌نظیر و منظم بودن حفره‌های CNT نشان داده‌اند [۱-۵]. مطالعات شبیه‌سازی نشان داده‌اند که نانولوله‌های باریک می‌توانند عبور یون‌ها یا سایر حل‌شونده‌ها را مسدود کنند، هرچند تاکنون تکثیر این نتایج در شرایط آزمایشگاهی بدون وجود برهمکنش‌های الکترواستاتیک اضافی دشوار بوده است [۶-۸]. در مطالعه ای [۹] با استفاده از شبیه‌سازی‌های اتمی، خودپختی و پخش‌پذیری انتقالی آرگون (Ar) و نئون (Ne) را از طریق حفره‌های نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در دمای محیط محاسبه کردند. خودپختی در نانولوله‌های کربنی به میزان یک تا سه مرتبه بزرگی نسبت به تکامل ساختاری آنها از جمله چگالی کم، سختی بالا، اندازه کوچک، استحکام مکانیکی بالا، ساختار متخلخل، و خواص ویژه الکتریکی، حرارتی و مکانیکی در سالهای اخیر بسیار گسترش یافته است. این خواص، نانولوله‌های کربنی را به ابزاری بی‌نظیر برای کاربردهای متنوعی در زمینه‌های الکترونیک، پزشکی، مواد پیشرفته، ذخیره سازی انرژی تا زیست‌پزشکی، فناوری‌های جداسازی و یکی از ارکان کلیدی فناوریهای نوین تبدیل کرده است. به جهت سازگاری شیمیایی و ابعادی نانولوله‌های کربنی با زیست مولکول‌هایی سیلیکالیت سریع‌تر بود که این مقدار به فشار تعادلی بستگی داشت. پخش‌پذیری انتقالی نیز در تمام فشارهای تعادلی، حدود سه مرتبه بزرگی در نانولوله‌ها نسبت به سیلیکالیت سریع‌تر بود. پیش‌بینی شد که شار Ar و Ne از یک غشای فرضی متشکل از نانولوله‌ها، چهار مرتبه بزرگی بیشتر از شار از طریق غشاهای سیلیکالیت با ضخامت یکسان خواهد بود. تیم تحقیقاتی اسکولیدیس و همکاران [۱۰] نیز شبیه‌سازی‌های اتمی انجام دادند تا خودپختی و پخش‌پذیری انتقالی گازهای سبکی مانند هیدروژن و متان را در نانولوله‌های کربنی و دو نوع ژئولیت با اندازه حفره‌های قابل مقایسه محاسبه کنند. آنها دریافتند که سرعت انتقال در نانولوله‌ها به مراتب

کاربردهای نانولوله‌های کربنی (CNTs) به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین نانومواد، به دلیل مثل DNA و پروتئینها کاربرد این ساختارها به عنوان حسگرهای زیستی و ابزارهای پزشکی افزایش یافته است. از طرفی این مواد نوآورانه با ساختار یک‌بعدی و سطح ویژه بالا، در ساخت حسگرهای فوق‌حساس، باتری‌ها و سوپرکازن‌های با عملکرد بالا، و همچنین غشاهای نانومتری برای شوریزدایی و جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند و می‌توانند به‌طور چشمگیری عملکرد سیستم‌های مختلف را ارتقا دهند. علاوه، این نانولوله‌ها از نظر سمیت و برانگیختن سیستم امنیتی، مشکلی برای بدن ایجاد نکرده و قابلیت عامل‌دار شدن سطحی آنها، امکان طراحی سیستم‌های دارورسانی هدفمند و تشخیص زیستی را فراهم کرده است. یکی از زمینه‌هایی که این ساختارها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند، به عنوان جاذب بویژه جاذب گاز متان،  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  و غیره و حوزه فناوری غشاهای جداسازی گازها می‌باشد. غشاهای جداسازی گازها به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای مختلف صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، از غشاهای تولید نیتروژن و غنی‌سازی اکسیژن از هوای محیط، جداسازی هیدروژن از هیدروکربن‌ها در بازیابی هیدروژن در پالایشگاه‌ها، حذف هیدروکربن‌ها از هوای محیط در کنترل آلودگی، و حذف  $\text{H}_2\text{S}$  از هیدروکربن‌ها در تصفیه گازهای اسیدی و غیره استفاده می‌شود. برای اینکه جداسازی گازها به کمک غشا از نظر اقتصادی در مقابل روش‌های دیگر جداسازی مانند تقطیر کریوژنیک و جذب نوسانی تحت فشار رقابت‌پذیر باشد، غشاهای باید حجم‌های زیادی از مخلوط گازها را پردازش کنند و محصولی با خلوص بالا تولید کنند، در حالی که مصرف انرژی در آن پایین باشد. از این رو، محققان تلاش‌های فراوانی را برای ساخت غشاهای نفوذپذیری بالا و گزینش‌پذیری مناسب در جداسازی سیالات انجام داده‌اند. شبیه‌سازی‌های مولکولی و مطالعات تجربی،

نیترژن ( $\text{NO}_2$ ) در دمای اتاق نشان می‌دهد. برای تنظیم بهتر گزینش‌پذیری انتقال در نانولوله‌های کربنی (CNTs) و در عین حال استفاده از نرخ‌های استثنایی جریان، محققان متعددی تلاش کرده‌اند تا این نانولوله‌ها را از نظر شیمیایی اصلاح کنند تا کنترل دقیق‌تری بر اینکه چه چیزی می‌تواند از درون لوله‌ها عبور کند، داشته باشند. مطالعات محاسباتی و تجربی متعددی نشان داده‌اند که افزودن گروه‌های عاملی به نانولوله‌ها می‌تواند بر نرخ جریان آب و رد یون‌ها (نمک) درون حفره‌ها تأثیر بگذارد [۱۶-۱۸]. به عنوان مثال، مولکول‌های بزرگ باردار به عنوان نگهبان به دهانه نانولوله‌ها اضافه شده‌اند تا عملکردی شبیه به یک دروازه و لتازی داشته باشند و دسترسی به حفره‌ها را کنترل کنند. افزودن گروه‌های کوچک‌تر قطبی، باردار یا زیترونی (zwitterionic) به دهانه کانال می‌تواند عبور یون‌ها از حفره را کاهش دهد، هرچند که این امر معمولاً با کاهش نفوذپذیری آب همراه است [۱۹-۲۲]. مطالعه‌ای پیش‌بینی کرد که گروه‌های عاملی باردار متصل به ورودی نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWNT) می‌توانند مقاومتی در برابر جریان یونی در محلول نمکی آبی ایجاد کنند که در نانولوله‌های بدون عامل‌داری وجود ندارد [۲۳]. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که برای ایجاد درجه بالایی از گزینش‌پذیری به CNTها، لازم است تا اصلاحات فضایی یا الکترواستاتیک روی نانولوله‌ها انجام شود. با این حال، پیکربندی‌های مطالعه‌شده همگی فرضی هستند، به ویژه برای نانولوله‌های دارای تنگی یا خمیدگی، چرا که روش شناخته‌شده‌ای برای تولید آسان نانولوله‌هایی با چنین هندسه خاصی وجود ندارد. با این حال، نانولوله‌ها می‌توانند عامل‌دار شوند، همان‌طور که در تحقیق [۲۴] نشان داده شده است که SWNTها با گروه‌های آلکیلی بلند عامل‌دار شده و در غشاهای نانوکامپوزیت ماتریس ترکیبی ادغام شدند. سایر مطالعات شبیه‌سازی بررسی کرده‌اند که چگونه عامل‌دار کردن نانولوله‌ها بر جذب تعادلی سیالات تأثیر می‌گذارد. هوانگ

بالتر از ژئولیت‌ها است. همچنین پیش‌بینی کردند که غشاهای ساخته‌شده از نانولوله‌های کربنی شاری به مراتب بیشتر از غشاهای ژئولیتی بلوری دارند. این تیم تحقیقاتی [۱۰-۱۲] همچنین شبیه‌سازی‌های اتمی انجام دادند تا جذب و پخش‌پذیری انتقالی  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  در نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره را در دمای محیط و به ازای قطرهای مختلف نانولوله بررسی کنند. آن‌ها نفوذپذیری  $\text{N}_2$  از طریق یک غشای نانولوله تک‌دیواره (۴۰،۴۰) را محاسبه و با داده‌های تجربی هاینز و همکاران [۱۳] مقایسه کردند. نتایج نشان داد که مقدار پیش‌بینی‌شده برای نفوذپذیری ۳۰ برابر بیشتر از داده‌های تجربی است که این تفاوت احتمالاً به دلیل نقص‌های ساختاری و بسته بودن برخی از نانولوله‌ها در غشاهای واقعی است. در مطالعه‌ای [۱۴]، جذب گازهای  $\text{H}_2$ ،  $\text{O}_2$ ،  $\text{N}_2$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  روی ساختارهای مختلف نانولوله کربنی تک‌دیواره (SWCNT) با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) به صورت سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفته و اثرات دما، فشار، قطر نانولوله، کاپالیتیه و نقص‌های جایگاهی بر انرژی جذب مطالعه گردید. نتایج نشان دادند که دماهای پایین‌تر و فشارهای بالاتر ظرفیت جذب را افزایش می‌دهند، در حالی که انرژی جذب کاهش می‌یابد. علاوه بر این، نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک‌تر، گزینش‌پذیری بهتری برای جداسازی هوای معمولی از خود نشان دادند.

همانگونه که اشاره شد SWCNTs دارای خواص الکتریکی بسیار حساس به محیط می‌باشند که این ویژگی آن‌ها را به نامزدهای ایده‌آلی برای دستگاه‌های نانومقیاس حسگر نسل بعدی تبدیل کرده است. با این حال، تاکنون برهمکنش فصل مشترکی بین مولکول‌های گاز و SWCNTها از نظر تجربی مورد بررسی قرار نگرفته است. در پژوهشی تیان و همکاران [۱۵] از نانولوله‌های نیمه رسانای غنی‌شده برای ساخت حسگرهای گاز در دمای محیط استفاده کردند که حساسیت بالایی معادل ۲۳۲٪ نسبت به غلظت ۱ قسمت در میلیون دی‌اکسید

در روش اصلاح سطحی، گروه‌های عاملی به‌طور طبیعی فاصله بیشتری از درون حفره نسبت به حالت اصلاح کووالانتهی دارند و مشخص نیست که آیا این گروه‌ها می‌توانند به‌اندازه کافی بر رفتار انتقال درون کانال تأثیر بگذارند. حضور این گروه‌ها می‌تواند خواص انتقال درون حفره را به‌طور قابل توجهی تغییر دهد. بنابراین، این موضوع از اهمیت بالایی برخوردار است که مشخص شود آیا کپسوله‌سازی می‌تواند برای تنظیم جریان در نانولوله‌ها یا ایجاد حفره‌های گزینش‌پذیر استفاده شود یا خیر.

علاوه بر شبیه‌سازی‌ها، مطالعات تجربی نشان داده است که انتقال سیالات از طریق نانولوله‌ها می‌تواند از طریق عامل‌دار کردن انتهای نانولوله‌ها تغییر کند. حالت و همکاران با استفاده از رسوب بخار شیمیایی، غشاهای ترکیبی نانولوله-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ساختند. با استفاده از یک فرآیند اچینگ، نانولوله‌ها را نمایان و به‌صورت انتخابی از کپسول‌ها رها کردند تا گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیلیک را در ورودی نانولوله ایجاد کنند. یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیلیک، به عنوان مثال، نانوکنال‌های بارداری ایجاد کرد که از ممانعت فضایی و دافعه الکترواستاتیک برای دستیابی به رد یون استفاده کردند [۳۳-۳۵]. هاینز و همکاران با برش میکروسکوپی کامپوزیت‌های اپوکسی نانولوله چنددیواره (MWCNTs) (۷ نانومتر قطر داخلی) و SWNT (۱/۵ نانومتر قطر داخلی) غشاهای CNT ساختند [۳۶، ۳۷]. آن‌ها جریان الکترواسمزی را با اندازه‌گیری جریان شارشی مولکول‌های شاخص باردار و خنثی از طریق غشاها تحت میدان‌های الکتریکی خارجی مطالعه کردند.

در مطالعه تجربی [۲۰] نانولوله‌های کربنی SWNT با گروه‌های کربوکسیل (COOH) و گروه‌های (zwitterionic) عامل‌دار شده و خواص جذب گازی نانولوله‌های عامل‌دار شده با این گروه‌ها مقایسه شده‌اند، نتایج تجربی و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با هم مقایسه شده و مطابق نتایج تجربی جذب گازها در نانولوله‌های SWNT عامل‌دار شده با zwitterion به‌طور قابل توجهی نسبت به

و همکاران [۲۵] تأثیر گروه‌های عاملی CH<sub>3</sub><sup>-</sup> و COOH<sup>-</sup> را در ورودی نانولوله‌های بسیار باریک بر میزان جذب آب مطالعه کردند. آن‌ها دریافته‌اند که گروه‌های CH<sub>3</sub><sup>-</sup> تأثیر چندانی بر جذب آب ندارند، اما گروه‌های COOH<sup>-</sup> می‌توانند بسته به نوع نانولوله مورد مطالعه، مقدار آب موجود در درون نانولوله‌ها را افزایش یا کاهش دهند. جوزف و همکاران [۲۶] تأثیر قرار دادن گروه‌های عاملی با بار مخالف در دو انتهای یک نانولوله کوتاه را بر انتقال یون‌های نمکی از طریق نانولوله در یک محلول آبی KCl بررسی کردند. آن‌ها یک انتهای لوله را با گروه‌های COO<sup>-</sup> و انتهای دیگر را با گروه‌های NH<sub>3</sub><sup>+</sup>- عامل‌دار کردند. از یک میدان الکتریکی ساکن برای عبور یون‌ها از نانولوله در یک غشای مدل استفاده کردند. آن‌ها دریافته‌اند که نرخ انتقال Cl<sup>-</sup> بسیار بیشتر از نرخ K<sup>+</sup> است و این عدم تقارن را به دلیل اتصال یون‌های K<sup>+</sup> به گروه‌های COO<sup>-</sup> در یک انتهای نانولوله نسبت دادند. عامل‌دار کردن مستقیم نانولوله‌ها می‌تواند چالش برانگیز باشد، زیرا کنترل دقیق نوع و موقعیت هر گروه عاملی دشوار است. باز کردن انتهای نانولوله‌های کربنی (CNTs) معمولاً منجر به اکسیداسیون شده و باعث ایجاد گروه‌های هیدروکسیل یا کربوکسیلیک در دهانه نانولوله می‌شود. گرافتینگ یا پیوند زدن به این گروه‌ها یا به درون حفره امکان‌پذیر است، اما مجدداً دستیابی به کنترل دقیق دشوار است و این فرآیند ممکن است منجر به تشکیل نقص‌ها در طول نانولوله گردد [۲۷]، [۲۸]. روش جایگزینی برای تغییر انتقال در درون نانولوله‌ها، افزودن غیر کووالانتهی گروه‌های عاملی به سطح خارجی نانولوله است، به‌عنوان مثال از طریق محصورسازی نانولوله در یک پلیمر عامل‌دار. نمونه‌های متعددی از اصلاح سطحی نانولوله‌ها به این شیوه برای بهبود حلالیت [۲۹-۳۱] و مطالعه جالبی از کنترل نامتقارن گروه‌های باردار بر روی سطح نانولوله کربنی [۳۲] گزارش شده است. با این حال، نحوه تأثیر کپسوله‌سازی سطحی بر جریان داخلی نانولوله‌ها هنوز به‌خوبی درک نشده است.

حفظ و نفوذ نانولوله‌ها را در بافت‌های بیمار (به عنوان مثال تومورها) افزایش می‌دهد. همچنین، نسبت زیاد طول به قطر آنها امکان اتصال گروه‌های عاملی مختلف را برای دارورسانی هدفمند ترکیبات دارویی متفاوت، امکانپذیر می‌سازد. در مطالعه ای [۳۹] نشان داده است که عاملدار کردن سطح نانولوله با گروه‌هایی مثل OH و COOH و یا ناخالص کردن با فلزاتی مثل لیتیم انرژی اتصال دارو-نانولوله را بالا می‌برد و احتمال برهمکنش را افزایش می‌دهد [۴۰]. در مطالعه مختلفی [۴۱-۴۳] در راستای بررسی امکان برهمکنش کلرامبوسیل و مکلورتامین به عنوان یک داروی ضد سرطان و مفلانان دارویی که در درمان سرطان استفاده می‌شود با سطح خارجی نانولوله کربنی به عنوان حامل در دو فاز گازی و محلول، هر یک از ساختارها با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی و دینامیک مولکولی مدل‌سازی شدند. در مطالعه حاضر، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، خواص گرمایی و جذب سطحی دی‌اکسید کربن بر روی نانولوله‌های کربنی عاملدار شده با گروه‌های عاملی کربوکسیل (COOH-) و zwitterion مورد مطالعه قرار گرفته است. پوشش سطحی، تابع توزیع شعاعی، جابجایی مربع میانگین و برخی خواص ترمودینامیکی دیگر به دست آمده‌اند. میزان جذب CO<sub>2</sub> و امکان استفاده این نانو لوله‌های عاملدار شده به عنوان غشاهای جداسازی گازها در شرایط فشار و دمای خاص بررسی شده است.

## ۲- روش محاسباتی

حذف و جداسازی CO<sub>2</sub> یکی از اصلی‌ترین چالش‌های امروزی است. روش‌های متعددی برای جداسازی دی‌اکسید کربن تاکنون ارائه شده است. این روش‌ها شامل جداسازی بوسیله غشا، تقطیر در دمای پایین، جذب بوسیله محلول‌های شیمیایی و جذب فیزیکی می‌باشد. از میان تمامی روش‌های ذکر شده، جذب سطحی بدلیل سهولت انجام فرایند، انتخاب‌پذیری بالایی جاذب‌ها، آلودگی کمتر محیط

نانولوله‌های عاملدار شده با گروه‌های کربوکسیلیک کاهش یافت. آب به راحتی بر روی نانولوله‌های عاملدار شده با zwitterion جذب می‌شود، اما می‌توان آن را با گرمایش تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حذف کرد. پس از حذف آب، جذب گاز در نانولوله‌های عاملدار شده با zwitterion افزایش می‌یابد، اما همچنان به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کمتر از نانولوله‌های عاملدار شده با گروه COOH است. بعلاوه، شبیه‌سازی‌های مولکولی نشان می‌دهند که اساساً هیچ مانع سرعتی برای جذب گازها در نانولوله‌های عاملدار شده با COOH یا در نانولوله‌های دارای یک یا دو گروه zwitterion در هر انتها وجود ندارد. در مقابل، سینتیک جذب به‌طور چشمگیری کند می‌شود زمانی که سه یا بیش از سه گروه zwitterion به دهانه‌های نانولوله‌های تک‌دیواره متصل شوند. آب به راحتی در دهانه‌ها و درون نانولوله‌های zwitterionic جذب می‌شود و جذب گازها را بیشتر مهار می‌کند.

در بررسی که توسط و همکاران [۳۸] انجام شده است، خواص حسگری گازی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره شبه‌نیمه رسانای با خلوص بالا که رفتار p-type دارند، در دماهای ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰°C در حضور غلظت‌های مختلف اکسیژن (O<sub>2</sub>)، برای گازهای آمونیاک (NH<sub>3</sub>)، هیدروژن (H<sub>2</sub>) و نیتریک اکسید (NO) بررسی شده است. نانولوله‌های شبه‌نیمه رسانا با استفاده از روش کروماتوگرافی ستونی ژل آگارز از مخلوط نانولوله‌های فلزی و نیمه رسانا جداسازی شده‌اند. حسگر مبتنی بر SWCNT در حضور ۲۰٪ اکسیژن (O<sub>2</sub>) به هر سه گاز پاسخ می‌دهد و انتخاب‌پذیری نسبت به NH<sub>3</sub> و H<sub>2</sub> توسط دمای کاری قابل کنترل است. NO در حضور O<sub>2</sub> به NO<sub>2</sub> تبدیل شده و به‌عنوان یک گاز اکسیدکننده، مقاومت حسگر را کاهش می‌دهد. همچنین، حسگر قادر به تشخیص NH<sub>3</sub>، H<sub>2</sub> و NO در غیاب O<sub>2</sub> نیز هست. یکی از کاربردهای مفید و گسترده نانولوله‌های کربنی عاملدار شده، در سالهای اخیر، برای اهداف درمانی و دارورسانی می‌باشد. ابعاد نانو این ساختارها

توابع پارامتری شده توصیف می‌شوند. میدان نیرو به عنوان پایه شبیه سازی دینامیک مولکولی وابسته به انرژی پتانسیل مولکولها و فاصله بین هر دو مولکول میباشد. برای مقاصد متفاوت، میدان نیرو را میتوان به اشکال مختلف، با دامنه و محدودیتهای متفاوت تقسیم کرد. تابع پتانسیل لنارد-جونز که شامل بخش الکترواستاتیکی و برهمکنشهای کوتاهبرد بین هر جفت یون هممنوع است، عموماً بعنوان تابع پتانسیلی میدان نیرو استفاده میشود و با الگوی زیر به کار می‌رود:

$$\Phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5)$$

که در آن

$q_i$  و  $q_j$  = به ترتیب بارهای جزئی متمرکز بر اتمهای  $i$  و  $j$   
 $r_{ij}$  = فاصله بین اتمهای  $i$  و  $j$   
 $\epsilon_{ij}$  و  $\sigma_{ij}$  = پارامترهایی برای تابع پتانسیل برهمکنش لنارد-جونز.

$\sigma_{ij}$  نشان‌دهنده فاصله ای است که تابع پتانسیل مینیمم مقدار  $\epsilon_{ij}$  را دارا میباشد.  $\epsilon_{ij}$  عمق چاه پتانسیل میباشد. پارامترهای پتانسیل لنارد-جونز برای جفت یونهای غیر مشابه از داده‌های تجربی یا محاسبات نظری و ترکیب روابط جبری ذیل بدست می‌آید:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (6)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (7)$$

در حالت کلی شبیه سازی دینامیک مولکولی، محاسبه رفتار ماکروسکوپی سیستم به کمک یک مدل میکروسکوپی است. مدلی که شامل برهم کنش های مکانیکی بین مولکولها باشد. مکانیک آماری ابزار نظری مناسبی برای انجام شبیه سازی دینامیک مولکولی می باشد. پایه روش شبیه سازی دینامیک مولکولی محاسبه موقعیت و سرعت قدم

زیست، قابلیت استفاده چندین باره جاذب ها و هم چنین هزینه های عملیاتی و سرمایه گذاری پایین از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این پژوهش، خواص جذب و میزان جذب گاز CO<sub>2</sub> بر روی نانولوله کربنی عاملدار شده به روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۱-۲ شبیه سازی دینامیک مولکولی

در یک سیستم متشکل از  $N$  اتم، تکامل زمانی این اتمهای متقابل کنش را می‌توان با استفاده از قانون کلاسیک نیوتن توصیف کرد:

$$F_i = m_i a_i \quad (1)$$

که در آن:

$m_i$  = جرم اتم  $i$ ،

$F_i$  = نیروی وارد شده بر اتم  $i$ ،

$a_i$  = شتاب ایجاد شده.

شتاب به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2)$$

که در آن  $r_i$  مکان اتم و  $t$  زمان است.

نیروی  $F_i$  را می‌توان از روی گرادیان پتانسیل سیستم نسبت به جابه‌جایی اتمی به دست آورد:

$$F_i = -\nabla_{r_i} V(r_1, \dots, r_N) \quad (3)$$

که در آن  $V(r_1, \dots, r_N)$  انرژی پتانسیل سیستم را

در یک پیکربندی خاص از اتمها نشان می‌دهد.

در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، چنین

تابع پتانسیلی به صورت مجموعی از برهمکنش‌های دوتایی نوشته می‌شود:

$$V(r_1, \dots, r_N) = \sum_i \sum_{j>i} \Phi_{ij}(|r_i - r_j|) \quad (4)$$

که در آن شرط ( $j > i$ ) تضمین می‌کند هر جفت

اتم تنها یک‌بار در محاسبه ظاهر شود و  $\Phi_{ij}$  پتانسیل

دوتایی را برحسب فاصله نسبی بین اتمهای  $i$  و  $j$  نشان

می‌دهد. تمام پتانسیل‌های دوتایی به کاررفته در این

پژوهش به دو دسته تقسیم می‌شوند: برهمکنش‌های

الکترواستاتیکی بلندبرد و نیروهای کوتاه‌برد که با

می توان علاوه بر شبیه سازی دینامیک مولکولی، محاسبات حداقل سازی انرژی و دینامیک کاتوره ای نیز انجام داد. از قابلیت های این نرم افزار شبیه سازی سیستم های بزرگ و پیچیده بویژه DNA و مولکول های زیستی میباشد. جهت مشاهده مولکولها، هندسه اولیه نانولوله کربنی و آنالیز نتایج شبیه سازی از نرم افزار VMD به عنوان نرم افزار بصری به همراه نرم افزار گرومکس استفاده کرد. به منظور مقایسه با مطالعات تجربی نتایج این پژوهش با مطالعه سوراپاتی و همکارانش [۲۰] که به صورت تجربی بر نانولوله های کربنی تک جداره انجام شده است، مقایسه گردید تا اعتبار شبیه سازی مشخص شود. سیستم مورد مطالعه یک نانولوله کربنی تک دیواره به طول ۴۰Å و قطر ۱۶Å و کایرالیته (۲۰ و) عاملدار شده با دو گروه مختلف COOH و zwitterion می باشد. یک zwitterion، مولکولی خنثی با بارهای الکتریکی مثبت و منفی میباشد (در بعضی موارد چندین بار مثبت و منفی حضور دارند). zwitterion ها با مولکول هایی که دارای دو قطبی ها در شرایط مختلف درون مولکول هستند متفاوت بوده و همزمان دارای هر دو حالت یونی میباشد. در طی شبیه سازی دینامیک مولکولی، تمامی اتم های کربن در نانولوله ثابت در نظر گرفته شده اند در صورتیکه گروه های عاملی مختلف آزادی حرکت داشتند. نانولوله کربنی مورد نظر در یک جعبه شبیه سازی به شکل مکعب مستطیل به ابعاد ۵×۵×۲۵ Å طوری قرار داده میشود که محور نانولوله در امتداد محور Z باشد و نانولوله در وسط آن قرار گرفته است. جعبه شبیه سازی از قطر نانولوله به اندازه ای بزرگتر در نظر گرفته میشود که مولکول های جذب شده به راحتی بتوانند بین نانولوله و جعبه شبیه سازی توزیع شوند تا شانس جذب شدن روی سطح خارجی نانولوله را نیز داشته باشند. شرایط مرزی متناوب (PBC) در راستاهای x, y, z اعمال شده و فاصله قطع (cutoff)

به قدم اتم یا مولکول و در نهایت، به دست آوردن محل جدید اتم یا مولکول مورد نظر است. روش های زیادی برای حل معادلات حرکت نیوتن وجود دارند، الگوریتم Verlet در بسیاری از برنامه های شبیه سازی مورد استفاده قرار میگیرد و در آن به شتاب تاکید شده که به صورت ذیل بیان میشود:

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v_i\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t a_i(t) \quad (1a)$$

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t v_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (1b)$$

که در آن  $\vec{r}_i$  مقدار جابجایی،  $\vec{v}_i$  سرعت،  $\vec{a}_i$  شتاب و  $\delta t$  گام زمانی است. این الگوریتم در بسیاری از برنامه های شبیه سازی بکار برده میشود.

## ۲-۲- شبیه سازی نانولوله کربنی عاملدار شده

شبیه سازی دینامیک مولکولی برای مدل سازی نانولوله های کربنی تک دیواره عاملدار شده با استفاده از نرم افزار گرومکس (Gromacs) [۴۴] انجام شده است. گرومکس یک مجموعه نرم افزاری یا به عبارت دیگر یک موتور، جهت انجام شبیه سازی های دینامیک مولکولی و حداقل سازی انرژی می باشد. پس از طی مراحل اولیه می توان با انتخاب آنسامبل مورد نظر شبیه سازی را به انجام رسانده و آنالیزهای مورد نیاز از بابت نوع توزیع یون ها در محلول و نوع رفتار هر یک از یون ها، شعاع میانگین، انرژی و سایر پارامترهای فیزیکی مورد نیاز را بدست آورد. شبیه سازی ها در گرومکس در ابعاد بسیار کوچک (nm) و برای بازه های زمانی بسیار کوتاه (ps) می باشد. الکترون ها در حالت پایه خود قرار دارند. گرومکس میدان نیروی اختصاصی ندارد، اما با میدان های نیروی مختلفی مانند GROMOS, OPLS, Amber و غیره سازگار است. با استفاده از Gromacs

تزریق شده و دارای آزادی حرکت در فضا بودند. مولکولهای  $\text{CO}_2$  به صورت تصادفی در جعبه شبیه سازی در اطراف نانولوله قرار داده میشود و تعداد آنها در سیستم ثابت میباشد. جهت شبیه سازی بر هم کنشهای  $\text{CNT}-\text{CO}_2$  و  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$  و کلیه برهمکنشها تابع پتانسیل لnard-جونز را بکار می بریم، تمامی این برهمکنشها توسط جملات دافعه و جاذبه تابع لnard-جونز قابل توجیه هستند. تابع پتانسیل لnard-جونز به صورتی که در قسمت ۲-۱ داده شده است بکار میرود. پارامترهای مربوط به پتانسیل لnard-جونز که از مدل EPM2 متعلق به هریس و یونگ [۴۵] برای  $\text{CO}_2$  استفاده شده اند. در این مدل طول پیوندهای این مولکول صلب ولی زوایای پیوند قابل تغییر در نظر گرفته شده اند. برای محاسبه پارامترهای لnard-جونز برای برهمکنشهای دی اکسید کربن با نانولوله از روابط مشهور قوانین اختلاط لورنتس-برتوله به شکلی که در قسمت ۲-۱ بیان شد استفاده میگردد. مقدار بار موجود بر کربن مرکزی برابر با  $+0.6512e$  بوده که با حضور دو اکسیژن با بار منفی، کل بار مولکول صفر میشود.

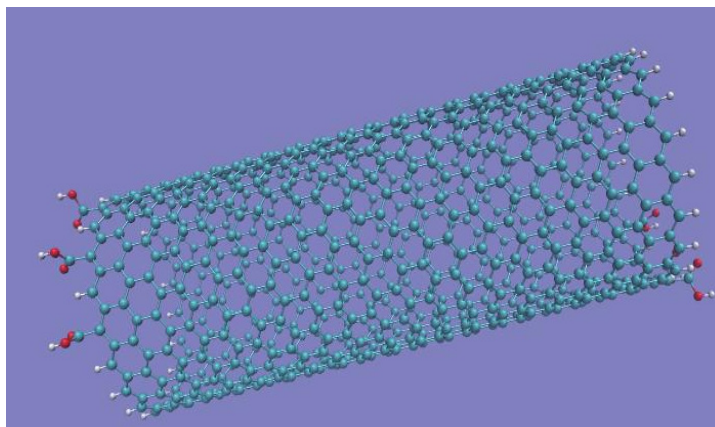
مقادیر بارهای اتمی، پارامترهای بین مولکولی و دیگر پارامترهای لnard-جونز بکار رفته در محاسبات دینامیک مولکولی از میدان نیروی CHARMM27 [۴۶] استخراج شده اند که در جدول ۱ به طور خلاصه ارائه گردیده اند. با توجه به گزارشات ارائه شده [۴۷] انتخاب پارامترهای میدان نیروی

برای برهمکنشهای واندروالس و الکتروستاتیک برابر با  $14 \text{ \AA}$  در نظر گرفته میشود. با توجه به فشار و دمای سامانه تعداد مولکولها به گونه ای تعریف شده است که فشار و دمای جعبه شبیه سازی، معادل فشار و دمای در نظر گرفته شده شود. برای از بین بردن اثرات سطحی از شرایط مرزی تناوبی استفاده شده است.

عاملدار کردن نانولوله های کربنی روشی جهت بهبود خواص و عملکرد فیزیکی و شیمیایی نانولوله ها می باشد، گروههای عاملی قادرند ظرفیت جذب و نوع ماده جاذب را نیز، در بعضی موارد، تغییر دهند. عاملدار کردن ساختارهای جاذب، ظرفیت جذب را از طریق تغییر میدان نیروی اتمهای کربن نانولوله تغییر می دهد، بخصوص آنهایی را که مستقیماً به گروههای عاملی متصل شده اند. نقاط عاملدار شده قادر به جذب مولکول ها بوده و یا میتوانند دسترسی کربنهای نانولوله را جهت جذب کاهش دهند.

## ۲-۲-۱ نانولوله کربنی عاملدار شده با گروه عاملی COOH

در این تحقیق هدف بررسی عبور و نفوذ آب و گاز  $\text{CO}_2$  از نانولوله های کربنی عاملدار شده با zwitterion و COOH میباشد. لذا به منظور مطالعه جذب  $\text{CO}_2$  بر نانولوله های عاملدار شده با گروه عاملی، مولکولهای  $\text{CO}_2$  به داخل جعبه شبیه سازی



شکل ۱

آمینه و یک بار منفی در گروه کربوکسیل دارد. شبیه سازی در شرایط محیطی (دمای میانگین ۳۰۰ K فشار ۱ bar و ۱۰ bar) صورت گرفته و تعداد مولکولهای گاز با استفاده از معادله واندروالس مشخص شده است. ضرایب واندروالس  $aa$  و  $b$  برای دی اکسید کربن به ترتیب  $۶۴۰ \text{ L}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^{-2}$  و  $۳ / \text{L} \cdot \text{mol}^{-3}$  است. می توان شبیه سازی را در فشارها و دماهای مختلف انجام داد ولی در این بررسی فقط یک حالت از دما و فشار مورد مطالعه قرار گرفته است.

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (۹)$$

در این رابطه،  $R$  ثابت گازها،  $n$  تعداد مولها،  $V$  حجم،  $P$  فشار هستند.

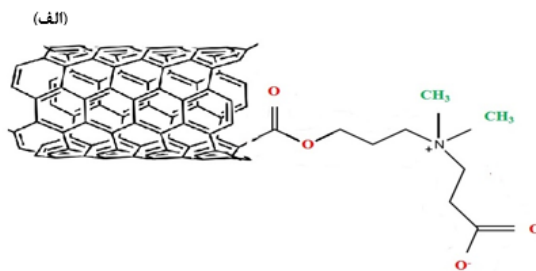
### ۳- نتایج و بحث

با داشتن خاصیت جذب گاز نسبتاً بالا و خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجه مواد مبتنی بر کربن، نانولوله های کربنی تک دیواره (SWCNTs) به ویژگی هایی مجهز شده اند که آنها را به مواد چندکاره ای با پتانسیل رقابتی با سایر جاذب های متخلخل تبدیل می کند تا با انتشار گازها از جمله  $\text{CO}_2$  مقابله کنند. در واقع، با افزایش قطر نانولوله ها، مولکول های گاز دیگر نیز می توانند توسط SWCNTs جذب شوند که این موضوع ظرفیت ذخیره سازی  $\text{CO}_2$  را کاهش می دهد. با این حال، اگر یک ماده جذب بالایی از  $\text{CO}_2$  نشان دهد، این یک نشانه اولیه است که این ماده گزینه ای مناسب برای کاربردهای جذب و جداسازی  $\text{CO}_2$  است. بنابراین، در این مطالعه، شبیه سازی دینامیک مولکولی برای بررسی و موقعیت برهمکنش بین نانولوله های کربنی عاملدار شده و گاز  $\text{CO}_2$  در جداسازی این مولکولها انجام شده است. ابتدا، شبیه سازی برای نانولوله های کربنی خالص و عاملدار شده صورت گرفت و سپس با استفاده از شبیه

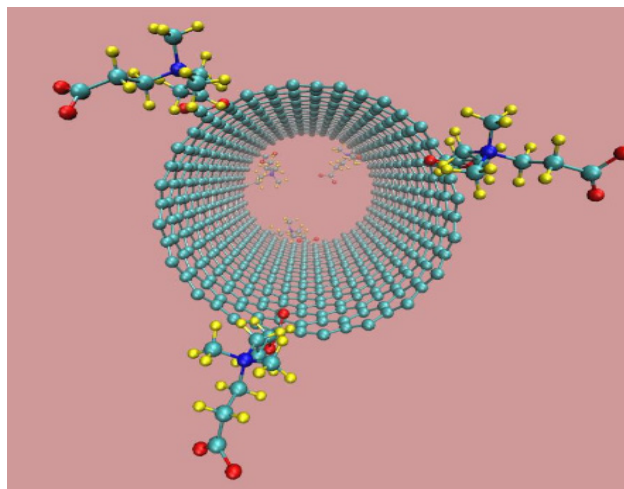
CHARMM27 و یا AMBER و نانولوله سخت یا انعطاف پذیر تغییر قابل توجهی در نتایج شبیه سازی ایجاد نمی کند. برهمکنشهای الکتروستاتیکی دور-برد با استفاده از الگوریتم ذره مش اوالد (Particle-Mesh Ewald) انجام گردید. برای برهمکنشهای کوتاه مدت غیر پیوندی در هر ۱۰ قدم از شبیه سازی لیست همسایگان ثبت شده است. پیکربندیهای اولیه با روش تندترین کاهش (steepest descent) با حداقل انرژی بهینه شده اند. تمامی شبیه سازیها در آنسامبل کانونی (NVT) یعنی در دما، حجم شکل ۱. جایگاه اتصال و نحوه قرارگیری گروههای عاملی کربوکسیل (COOH)، (اتمهای کربن، اکسیژن و هیدروژن به ترتیب با رنگ سبز، قرمز و سفید مشخص شده اند). و تعداد ذرات ثابت انجام شده اند. ترموستات نوز-هاور جهت تنظیم دما بکار رفته است. در شکل ۱ تصویری از جایگاه اتصال و نحوه قرار گیری ۳ گروه عاملی COOH در دو انتهای نانولوله و در شکل نشان داده شده اند.

### ۲-۲-۲ نانولوله کربنی عاملدار شده با گروه عاملی Zwitterion

zwitterion ها به طور گسترده در طبیعت، شامل پروتئینها، غشای سلولی و osmolyt ها پراکنده شده اند [۴۹، ۴۸]. zwitterion ها گروههای شیمیایی هستند که دارای هر دو بار مثبت و منفی میباشند. این ترکیبات ممنتوم دوقطبی بالایی دارند که قادرند چسبندگی بین نانولوله های کربنی و ماتریس پلیمرها را بهبود بخشیده و غشا ماتریس آمیخته بدون نقص را تولید کنند. گروههای zwitterionic همچنین از سطح غشا در مقابل چسبندگی پروتئینهای غیر مشخص محافظت کرده و از بیو رسوب، که از موارد اساسی در کاربردهای اسمز معکوس است، جلوگیری می کنند. ترکیب بکار رفته در این مدل سازی دارای ساختار  $-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$  می باشد. مطابق شکل ۲ ترکیب مذکور به نانولوله کربنی بدین صورت متصل میشود. در این شکل گروه zwitterionic یک بار مثبت در سومین گروه



(ب)



شکل ۲. الف) ساختار شیمیایی گروه عاملی zwitterion متصل شده به نانولوله کربنی تک دیواره (ب) شبیه سازی نانولوله کربنی عاملدار شده با ۳ گروه zwitterion در دو انتهای نانولوله (اتمهای کربن، اکسیژن و هیدروژن و نیتروژن به ترتیب با رنگ سبز، قرمز، زرد و آبی مشخص شده اند).

از مدت زمان ps500 به مقدار ثابتی میل میکند و در واقع سیستم به حالت تعادل می رسد. در مورد انرژی پتانسیل نیز همین روند برقرار است و انرژی پتانسیل نیز بعد از 500 ps حول مقدار ثابتی نوسان میکند. در شکل ۳-ب، تغییرات دما طی شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان داده شده اند. مشخص است که دما مرتباً حول مقدار تعادلی خود نوسان میکند. در آنسامبل کانونی، باید افت و خیز دما تا حد ممکن صفر باشد. شکل ۳-ج، نوسانات فشار را حول مقدار تعادلی خود نشان میدهد. در این نوع آنسامبل فشار میتواند بطور آزادانه نوسان کند.

### ۳-۲ ریشه مربع میانگین جابجایی (RMSD)

برای تعیین تغییرات کنفورماسیونی و یا ساختاری ترکیب مورد بررسی نسبت به یک نقطه مرجع خاص با گذشت زمان و همچنین بررسی همگرا بودن شبیه

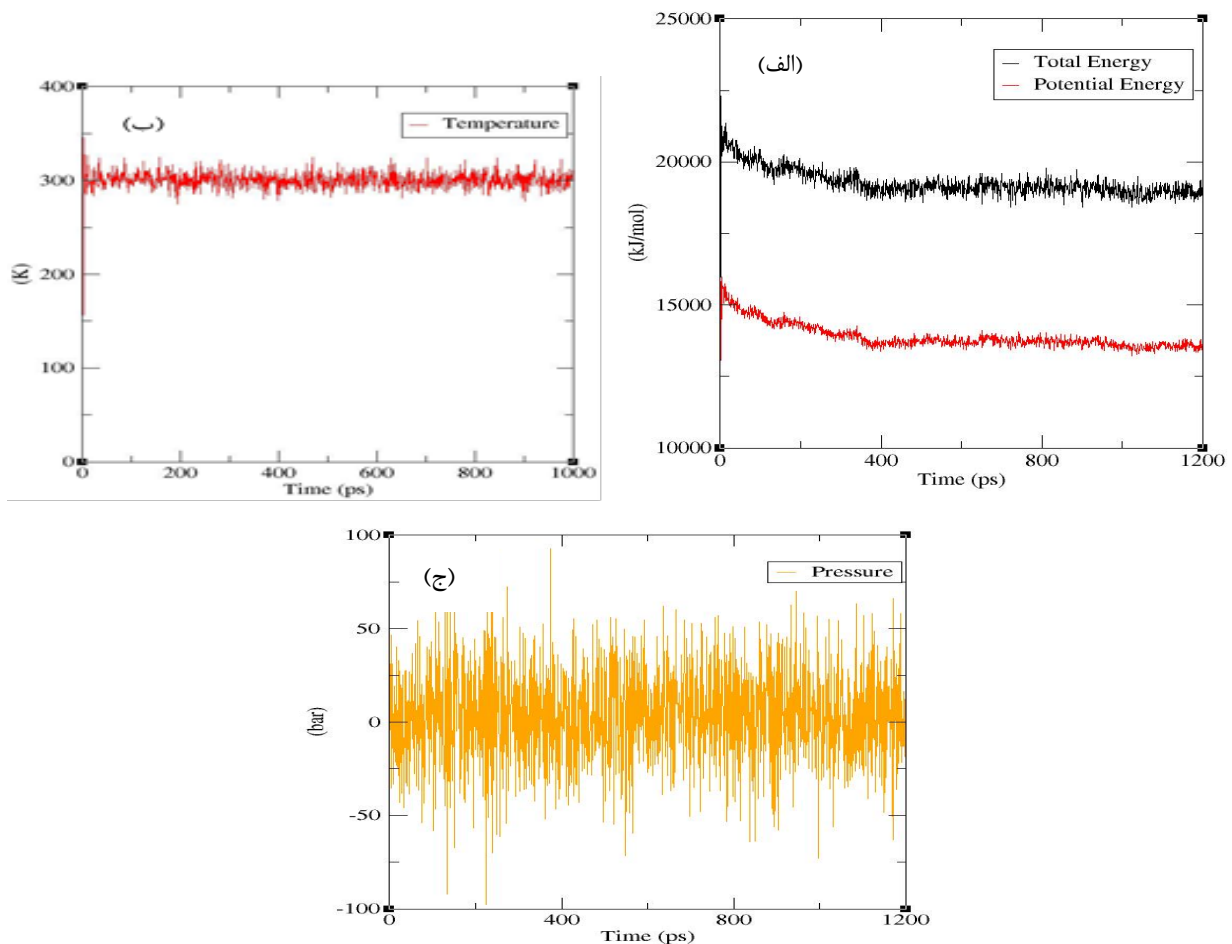
سازی خواص جذب گازی SWCNTs های عاملدار شده با گروههای COOH و zwitterion ایزوترمهای جذب، کمیت‌هایی مانند MSD، RDF و نفوذ مولکول مورد مطالعه قرار گرفتند.

### ۳-۱ بررسی تعادل در شبیه سازیها

فاکتورهای مختلفی مانند دما، انرژی کل، انرژی پتانسیل و فشار جهت بررسی به تعادل رسیدن نانولوله شبیه سازی شده در شرایط مختلف قابل بررسی میباشند. در شکل‌های ۳ الف-ج، تغییرات زمانی انرژی کل و انرژی پتانسیل سیستم، در طی شبیه سازی در دمای 300 K و فشار 1 bar و 10 bar) و به تعادل رسیدن سیستم ارائه شده اند. مطابق شکل مشاهده می شود که در طول شبیه سازی تغییرات انرژی کل به صورت کاهشی بوده و با گذشت زمان افت و خیزهای انرژی کمتر شده و انرژی کل پس

جدول ۱. پارامترهای بکار رفته در شبیه سازی. C<sup>a</sup> اتم کربن متصل به گروه COOH را نمایش میدهد.

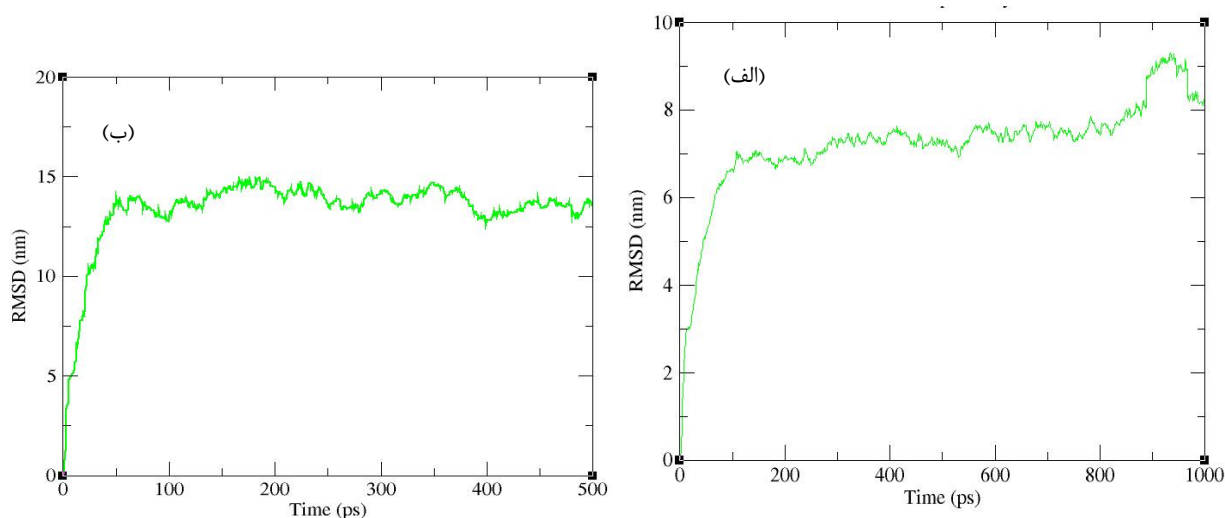
اتم	q(e)	$\sigma(nm)$	$\epsilon(\frac{KJ}{mol})$
CNT			
C	۰/۰۰	۰/۳۵۵	۰/۲۹۲
C <sup>a</sup>	۰/-۱۱۵	۰/۳۵۵	۰/۲۹۲
H	۰/۰۰	۰/۲۴۲	۰/۱۲۵
COOH-			
C	۰/۰۰	۰/۳۵۶	۰/۲۹۲
O	۰/-۵۴	۰/۳۱۵	۰/۶۳۶
=O	۰/۰۰	۰/۳۰۲	۰/۵۰۲
H	۰/۳۱	۰/۰۴۰	۰/۱۹۲



شکل ۳. الف) تغییرات زمانی انرژی کل، انرژی پتانسیل در طی شبیه سازی (ب) تغییرات دما بر حسب زمان در طول شبیه سازی (ج) افت و خیز فشار بر حسب زمان در طول شبیه سازی

استفاده میشود. این کمیت بعد از محاسبات برآزش کمترین مربع ساختار اولیه بدست می آید. تغییرات RMSD از رابطه زیر به دست می آید:

سازی دینامیک مولکولی و حصول یک ساختار پایدار، از کمیتی بنام ریشه مربع میانگین جابجایی (Root Mean square Displacement) موقعیتهای اتمی



شکل ۴. الف) وابستگی زمانی RMSD مولکولهای دی اکسید کربن در نانولوله عاملدار شده با COOH. ب) وابستگی زمانی RMSD مولکولهای دی اکسید کربن در نانولوله عاملدار شده با Zwitterion

یک مقدار ثابت برسد، نشان‌دهنده این است که مولکول‌های گاز به حالت پایدار روی سطح یا داخل نانولوله جذب شده‌اند.

### ۳-۳ توابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی (Radial Distribution Function) یکی از ابزارهای کلیدی در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و مطالعات جذب سطحی بوده و در آنالیز و بررسی ساختاری سیستم‌های جذب سطحی نیز این کمیت بسیار مفید می‌باشد و درک مناسبی از کیفیت فرایند جذب را ارائه می‌دهد. در واقع تابع توزیع شعاعی جزو ویژگی‌های ساختاری مهم برای سیستم‌های شامل ذرات مثل مولکولها، اتمها، کلونیدها و غیره می‌باشد. این تابع به بررسی توزیع فضایی ذرات (مانند مولکول‌های گاز) نسبت به یکدیگر یا نسبت به یک سطح خاص (مانند نانولوله کربنی) می‌پردازد. در حالت کلی تابع توزیع شعاعی،  $g(r)$  یا  $rdf$  تابعی است که تغییرات چگالی ذرات در یک سیستم را به صورت تابعی از فاصله نسبت به یک نقطه مرجع توضیح می‌دهد و یا عبارتی دیگر تابع توزیع شعاعی احتمال یافتن مولکولهای گاز در فاصله  $r$  از سطح نانولوله می‌باشد. الگوریتم کلی در تابع توزیع شعاعی بدین صورت

$$RMSD = \frac{1}{n} \sum \sqrt{(r_1 - r_2)^2} \quad (10)$$

در صورتیکه مقدار بزرگی داشته باشد یعنی ساختار تغییرات زیادی داشته است. بنابراین RMSD کوچکتر مطلوب تر است. در شکل ۴ نمودار RMSD برای هر دو ترکیب مورد بررسی نشان داده شده است. این شکلها مبین پایدار بودن ساختار با وجود RMSD پایدار می‌باشند. نمودار RMSD در طول شبیه سازی ابتدا دارای افزایش بوده، سپس به مقدار ثابت و پایداری میل میکند. در واقع نمودار RMSD مولکولهای دی اکسید کربن در نانولوله عاملدار شده با COOH بعد از گذشت زمان 100ps و در نانولوله عاملدار شده با zwitterion بعد از حدود 50ps مسطح میشوند. بنابراین میتوان گفت در حالت دوم رسیدن به حالت تعادل سریعتر رخ داده است که احتمالاً مربوط به حضور مولکولهای zwitterion در این سیستم بوده که منجر به جذب سریعتر مولکولهای CO<sub>2</sub> گردیده است. در نتیجه جابجایی اتمها در این سیستم کمتر بوده و این سیستم سریعتر به حالت تعادل میرسد. یا به بیانی دیگر سیستم به حالت پایدار رسیده و تغییرات بیشتری در ساختار رخ نخواهد داد. بعلاوه وقتی RMSD مولکول‌های گاز به

است که تعیین میکند چه تعدادی از ذرات در فاصله بین  $r$  و  $r + dr$  نسبت به یک ذره در نقطه مرجع در جعبه شبیه سازی به حجم  $V$  که حاوی  $N$  ذره است، قرار گرفته اند:

$$RDF = \frac{V}{N} \left( \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr} \right) \quad (11)$$

در این رابطه  $n(r)$  تعداد ذرات در حلقه کروی به شعاع  $r$  و پهنای  $dr$  حول نقطه مرجع و  $4\pi r^2 dr$  حجم حلقه میباشد [۵۰]. تابع توزیع شعاعی با بکار بردن یک تابع انرژی پتانسیل از روشهای شبیه سازی دینامیک مولکولی، مونت کارلو و روشهای مشابه دیگر قابل محاسبه است. علاوه بر این با استفاده از بعضی از روشهای تجربی مانند روش پراکندگی تابش میتوان تابع توزیع شعاعی را تعیین کرد. با توجه به محاسبه بعضی اطلاعات در مورد ساختار موضعی یک سیستم می توان بعضی کمتهای ترمودینامیکی ماکروسکوپی مثل انرژی، فشار و تراکم پذیری را نیز برحسب تابع توزیع شعاعی بیان کرد. در شکل ۵ (الف) و (ب) نمودارهای تابع توزیع شعاعی،  $rdf$ ، برای نانولوله عاملدار شده با گروههای  $COOH$  و  $zwitterion$  در حضور  $CO_2$  نشان داده شده اند. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود در نمودار  $rdf$  مربوط به ساختار  $COOH-CNT$ ، تعداد ۳ پیک ماکزیمم وجود دارد که هر یک از آنها بیانگر تشکیل یک لایه متراکم از مولکولهای دی اکسید کربن هستند. این ۳ پیک ماکزیمم در فواصل  $5 \text{ \AA}$ ،  $12/5 \text{ \AA}$  و  $20 \text{ \AA}$  قرار دارند. هر یک از پیکها بیان کننده آغاز شکل گیری لایه هایی از دی اکسید کربن جذب شده روی سطح داخلی و خارجی نانولوله هستند. پیک اول و دوم در فواصل  $5 \text{ \AA}$  و  $12/5 \text{ \AA}$  برای فضای داخل نانولوله نشان دهنده لایه های جذبی اول و دوم در قسمت داخلی نانولوله بوده و ارتفاع بزرگتر در فاصله  $5 \text{ \AA}$  نشان دهنده تعداد بیشتری از مولکولهای دی اکسید کربن جذب شده در این شعاع داخلی میباشد. ازدحام زیاد مولکولهای دی اکسید کربن در فضای داخلی نانولوله در این شعاع، باعث بوجود آمدن

یک لایه استوانه ای شکل از مولکولهای  $CO_2$  که کاملاً تو خالی نیست شده است. پیک مربوط به  $20 \text{ \AA}$  مبین جذب مولکولهای گازی در سطح خارجی نانولوله میباشد که ارتفاع این پیک از پیکهای داخلی خیلی کمتر میباشد و بدین معنی است که جذب در سطح خارجی خیلی کمتر از داخل نانولوله میباشد. بلندتر بودن پیکهای داخلی نشان دهنده لایه جذبی قویتر تشکیل شده در نزدیکی سطح نانولوله است. با در نظر گرفتن شکل ۵ (ب) میتوان گفت در نمودار مربوط به وجود گروه عاملی  $zwitterion$  نیز ۳ پیک ماکزیمم وجود دارد که هر یک از آنها بیانگر تشکیل یک لایه متراکم از مولکولهای  $CO_2$  هستند. این ۳ پیک ماکزیمم در فواصل  $5 \text{ \AA}$ ،  $11 \text{ \AA}$  و  $18 \text{ \AA}$  قرار دارند که بیان کننده آغاز شکل گیری لایه هایی از دی اکسید کربن جذب شده روی سطوح داخلی و خارجی نانولوله می باشند. ارتفاع پیک داخلی خیلی بلندتر از پیکهای دیگر میباشد که مبین حضور تعداد زیادی از مولکولهای جذب شده دی اکسید کربن در داخل نانولوله میباشد. از مقایسه این دو شکل میتوان نتیجه گرفت که نانولوله های کربنی عاملدار شده با  $COOH$  زودتر به تعادل رسیده اند و ارتفاع پیکهای داخلی در نانولوله عاملدار شده با کربوکسیل خیلی بیشتر از ارتفاع آنها در نانولوله عاملدار شده با  $zwitterion$  میباشد. به عبارتی دیگر با مقایسه شدت پیکهای تابع توزیع شعاعی میتوان نتیجه گرفت که مولکولهای  $CO_2$  بیشتر متمایل است که با اتمهای  $COOH$  پیوند تشکیل دهد.

در خصوص فاصله پیکها با توجه به نمودار مربوطه میتوان به این نتیجه رسید که از آنجاییکه فاصله پیکها نشان دهنده فاصله تعادلی بین مولکولهای  $CO_2$  و سطح نانولوله است، لذا در قسمتهایی که فاصله بین پیکها کوتاه میباشد، نشان دهنده این است که مولکولهای  $CO_2$  به طور نزدیک به سطح نانولوله جذب شده اند. که معمولاً نشان دهنده برهمکنش های قوی تر (مانند پیوندهای هیدروژنی یا جاذبه های الکترواستاتیکی) است. و در صورتیکه که فاصله پیکها بیشتر باشد، نشان دهنده

### ۳-۴ نفوذ گازها در نانولوله

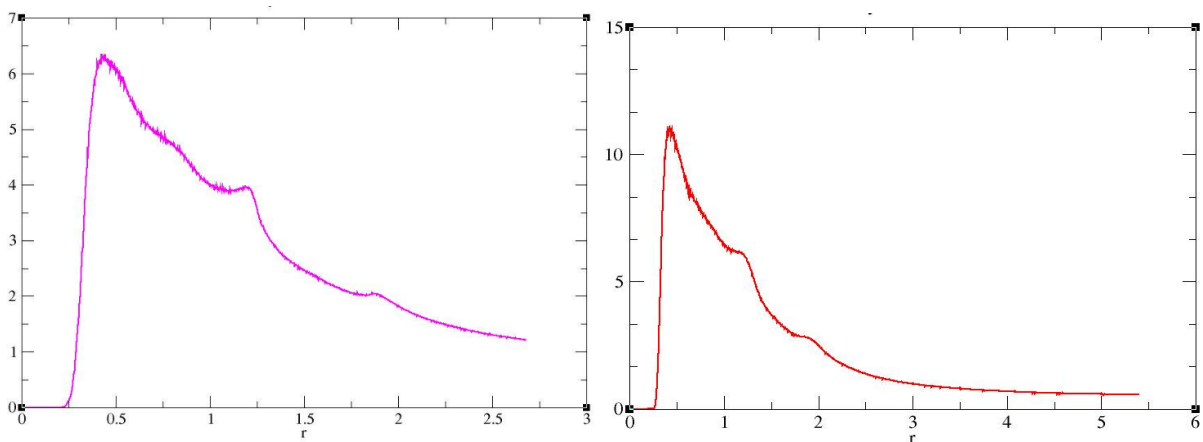
پدیده نفوذ یکی از پدیده‌های بنیادی در فیزیک، شیمی و مهندسی است که نقش مهمی در بسیاری از فرآیندهای مختلف طبیعی و صنعتی ایفا می‌کند. در مطالعات نانولوله‌ها، تحلیل نفوذ مولکول‌های گاز می‌تواند به درک بهتر مکانیزم‌های جذب، ذخیره‌سازی و جداسازی گازها کمک کند. نفوذ در نتیجه حرکت گرمایی و برخوردهای پی در پی مولکولها حاصل می‌شود [۵۱,۵۲] که می‌توان آن را به دو نوع تقسیم بندی کرد: نفوذ انتقالی ناشی از گرادیان غلظت و خود نفوذی که در سامانه‌های در حالت تعادل رخ میدهد. شار ناشی از نفوذ انتقالی  $J$ ، با استفاده از قانون اول نفوذ فیک به گرادیان غلظت بدین صورت توضیح داده میشود:

$$\bar{J} = -D_t \nabla C \quad (12)$$

که  $D_t$  ضریب نفوذ انتقالی،  $C$  غلظت و  $\nabla C$  گرادیان غلظت می باشد. منشا این پدیده گرادیان پتانسیل شیمیایی بوده و تمایل ماکروسکوپی سیستم برای رسیدن به تعادل است. پدیده خود نفوذی یک فرایند تعادلی است که میتوان با نشانه گذاری مولکولها و پیگیری نحوه ادغام مولکولهای نشانه گذاری شده و نشده نفوذ را بررسی کرد. معادله (۱۲) را به صورت زیر میتوان بازسازی کرده و برای توصیف مولفه‌های

این است که مولکول‌های  $CO_2$  در فواصل دورتر از سطح نانولوله قرار گرفته‌اند. عاملدار کردن نانولوله کربنی با گروه‌های عاملی  $COOH$  می‌تواند فاصله پیک‌ها را کاهش دهد، زیرا این گروه‌ها باعث ایجاد برهمکنش‌های قوی‌تر و نزدیک‌تر می‌شوند. به طور خلاصه از توابع توزیع شعاعی میتوان نتیجه گرفت که اتمهای  $CO_2$  و اتمهای گروه عاملی با یکدیگر پیوند تشکیل میدهند و این پیوند بین اتمهای گروه عاملی با گاز باعث جذب گاز در حضور گروه‌های عاملی میشود. این بررسی‌ها بیان میکنند که میزان جذب  $CO_2$  در نانولوله عاملدار شده با  $COOH$  بسیار بیشتر از جذب آن در نانولوله عاملدار شده با گروه zwitterion میباشد. عاملدار کردن نانولوله با ۳ گروه عاملی zwitterion در دو انتهای آن محدودیت‌های جنبشی زیادی را در مقایسه با سیستم

های دیگر ایجاد میکند. این نتایج در توافق خوبی با نتایج تجربی هستند. همچنین میتوان نتیجه گرفت که که بهبود سطح داخلی نانولوله نقش بسزایی در افزایش ظرفیت ذخیره سازی دی اکسید کربن ایفا میکند. در واقع این نوع نانولوله‌ها در رسانایی آب و جلوگیری از عبور یونها بسیار موثرند، zwitterion از طریق مکانیسم gate keeper که شامل اثرات فضایی و دفع بار است مانع عبور و نفوذ یونها می شوند.



شکل ۵. (الف) نمودار تابع توزیع شعاعی، rdf، برای نانولوله عاملدار شده با گروه  $COOH$ . (ب) تابع توزیع شعاعی، rdf، برای نانولوله عاملدار شده با گروه zwitterion

نشانه گذاری شده استفاده کرد.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{2nt} \quad (15)$$

در این رابطه  $n$  نشان دهنده تعداد درجات آزادی حرکت (برای حرکت در سه بعد،  $n=3$  است) و  $t$ ، مبین زمان شبیه سازی تعادلی میباشد. رابطه (۱۵) نشان می‌دهد که با اندازه‌گیری MSD می‌توان ضریب نفوذ مولکول‌های گاز را در نانولوله‌ها تعیین کرد. براکت‌ها میانگین انسامبل را برای تعداد محدودی از مولکول‌های گاز جهت بررسی فرایند جذب سطحی و حرکت زمانی مولکول‌ها نشان می‌دهند. در واقع ضریب نفوذ را از شبیه سازی تعادلی میتوان بدست آورد. شیب نمودار جابجایی مربع میانگین بر حسب زمان، ضریب خود نفوذی را میدهد. در صورتیکه حرکت مولکول‌های دی اکسید کربن را در راستای محور نانولوله در نظر بگیریم، مشاهده میشود که مولکول‌های دی اکسید کربن از پخش مد نرمال تبعیت میکنند اثر کلی بر هم کنش یک ذره آزاد و مولکول‌های اطراف آن، سوق کاتوره ای ذرات بوده که جابجایی آنها توزیع گاوسی را حول نقطه میانگین صفر نشان داده و انحراف معیار آنها در راستای هر محور از رابطه (۱۵) بدست می‌آید. نمودارهای شکل ۶ (الف) و (ب) وابستگی جابجایی مربع میانگین (MSD) را که مطابق رابطه (۱۴) و (۱۵) تعریف میشود به حرکت مولکول‌های  $CO_2$  در دمای مورد بررسی به

$$J^* = -D \frac{\partial C^*}{\partial x_i} \quad C = \text{const} \quad (13)$$

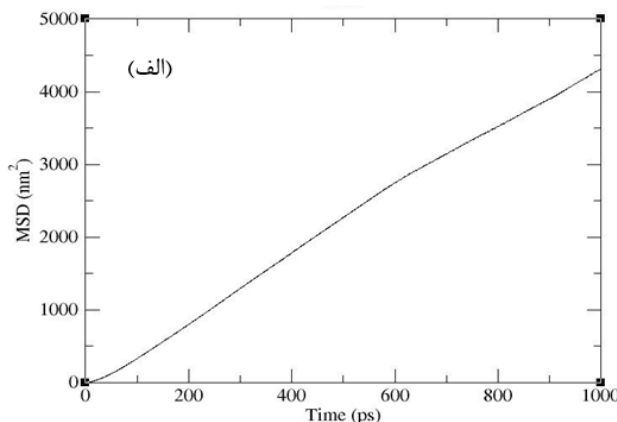
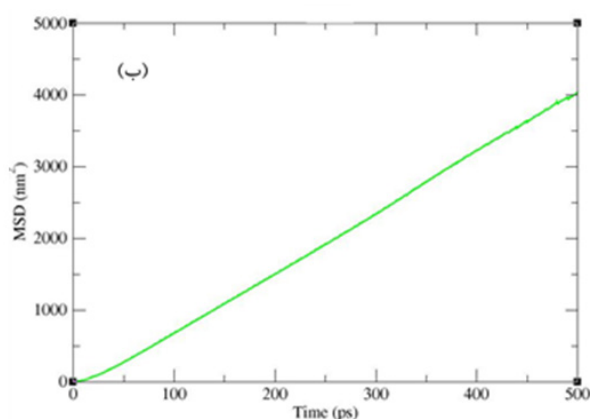
که در آن علامت \* به معنی نشانه دار بودن مولفه مورد بررسی و  $D$  ضریب خود نفوذی می باشد. در این حالت غلظت کل ثابت بوده و صرفاً تغییرات یک جزء مشخص از سیال نسبت به مختصه  $X$  مطالعه میشود. بدین ترتیب ضریب خود نفوذی یا نفوذ مولکولی از طریق بررسی تغییرات زمانی جابه جایی مربع میانگین (Mean Square Displacement) که با رابطه (۱۴) داده میشود قابل سنجش است.

$$MSD = \langle |r_i(t) - r_i(t_0)|^2 \rangle \quad (14)$$

که در این رابطه:

$r_i(t)$ : موقعیت ذره در زمان  $t$ ،  $r_i(0)$ : موقعیت اولیه ذره،  $\langle \dots \rangle$ : میانگین روی تمام ذرات یا مسیرهای ممکن میباشد.

در حالت کلی، MSD با زمان رابطه‌ای خطی دارد که شیب این خط می‌تواند با ضریب نفوذ ( $D$ ) ذرات مرتبط باشد. مفهوم ضریب نفوذ را میتوان متناسب با رابطه بین افت و خیزهای کاتوره ای حرکت ذرات دانست. ضریب خود نفوذی از رابطه انیشتین بدین صورت قابل محاسبه است:



شکل ۶. (الف) جابجایی مربع میانگین (MSD) مولکول‌های گاز دی اکسید کربن در نانوله عاملدار شده با COOH (ب) جابجایی مربع میانگین (MSD) مولکول‌های گاز  $CO_2$  در zwitterion-CNT

جدول ۲. ضرایب خود نفوذی گاز دی اکسید کربن

کمیت	COOH-CNT	Zwitterion-CNT
D(10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s) (ضریب خود نفوذی)	۷۳۲/۰۹	۱۰۸۳/۱

گازها ایجاد می کنند و باعث کاهش عبور گازها میشود. در واقع حضور ۳ یا تعداد بیشتری گروههای عاملی zwitterion در دهانه ورودی نانولوله های کربنی عبور گازها را به طور چشمگیری کاهش خواهد داد. اما در مقابل، هیچ مانع حرکتی در مقابل عبور و نفوذ گازها در حضور گروه COOH به داخل نانولوله کربنی یا حتی در صورت وجود تعداد یک یا دو گروه عاملی zwitterion وجود ندارد. در دما و فشار محیط، در حضور گروه کربوکسیل، تمایل حرکت مولکولهای CO<sub>2</sub> به سمت این نانولوله ها بیشتر از حالت حضور گروه zwitterion میباشد. همانگونه که در نمودار توزیع شعاعی RDF مشاهده میشود، در صورت ثابت بودن فشار، پیکهای بیشتر و واضحتری در فضای داخلی نانولوله کربنی با حضور کربوکسیل مشاهده میشوند. با استناد به شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام شده میتوان گفت که جذب گازها در نانولوله های کربنی عاملدار شده، حتی در مقیاسهای زمانی ماکروسکوپی نیز، قابل محدود شدن دینامیکی و قابل کنترل است. علاوه بر شبیه سازی ها، نتایج تجربی نیز نشان داده اند که عبور سیالات از نانولوله های کربنی از طریق نوع و تعداد گروههای عاملی در دو انتهای نانولوله قابل تغییر است. نتایج شبیه سازیها نشان میدهند که عاملدار کردن نانولوله های کربنی با گروههای عاملی مختلف میتواند آنها را به غشاهای جداسازی گازها تبدیل کند. استفاده از نانولوله های کربنی عاملدار شده در فرایندهای جداسازی در صنایع مختلف میتواند علاوه بر کاهش مصرف انرژی، مشکلات بازدهی کم فرایندهای جذب و غشایی را بهبود بخشد. تغییرات دما، فشار، کایرالیته و اندازه نانولوله های کربنی و نوع گروههای عاملی امکان

صورت تابعی از زمان نشان میدهند. در این محاسبات نفوذ در سیستم یک پدیده سه بعدی فرض شده است. بین ضریب نفوذ در درون و بیرون نانولوله میتوان تمایز قایل شد. به دلیل اینکه مولکولهای داخلی آزادی حرکتی کمتری دارند، ضریب انتقال جرم درونی کوچکتر از ضریب انتقال جرم بیرونی است. مطابق نمودارها مشاهده میشود در نانولوله عاملدار شده با zwitterion رسیدن به حالت تعادلی سریعتر بوده، در حالیکه میزان جابجایی مولکولهای دی اکسید کربن در نانولوله عاملدار شده با کربوکسیل بیشتر از حالت دیگر است. این امر را میتوان به حضور گروههای کربوکسیل در دو انتهای نانولوله نسبت داد. در دما و فشار ثابت، ضرایب نفوذ مربوط به حالتهای مختلف در جدول ۲ ارائه شده اند. هر چه ضریب خود نفوذی بین دو ماده بیشتر باشد مبین اینست که آنها با سرعت بیشتری به درون هم نفوذ میکنند. ابزارهایی مانند MSD می توانند برای تحلیل دقیق نفوذ در شبیه سازیهای دینامیک مولکولی استفاده شوند. این تحلیلها در توسعه مواد نوین برای کاربردهای انرژی و محیط زیست بسیار حائز اهمیت هستند.

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه ما به بررسی کاربرد نانولوله های کربنی (SWCNTs) عاملدار شده در جداسازی و جذب مولکولهای CO<sub>2</sub> پرداختیم. نتایج محاسبات و شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام شده در این بررسی با نتایج دیگران [۲۰] همخوانی داشته و نشان میدهد که حضور گروههای عاملی zwitterion در مقایسه با گروههای COOH مانعی در برابر جذب

modified nanopores. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010 Jan 21;1(2):528-35. <https://doi.org/10.1021/jz900173w>

- [9] Ackerman DM, Skoulidas AI, Sholl DS, Karl Johnson J. Diffusivities of Ar and Ne in carbon nanotubes. *Molecular Simulation*. 2003 Oct 1;29(10-11):677-84. <https://doi.org/10.1080/0892702031000103239>
- [10] Skoulidas AI, Ackerman DM, Johnson JK, Sholl DS. Rapid transport of gases in carbon nanotubes. *Physical review letters*. 2002 Oct 28;89(18):185901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.185901>
- [11] Skoulidas AI, Sholl DS, Johnson JK. Adsorption and diffusion of carbon dioxide and nitrogen through single-walled carbon nanotube membranes. *The Journal of chemical physics*. 2006 Feb 7;124(5). <https://doi.org/10.1063/1.2151173>
- [12] Robeson LM. The upper bound revisited. *Journal of membrane science*. 2008 Jul 15;320(1-2):390-400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>
- [13] Hinds BJ, Chopra N, Rantell T, Andrews R, Gavalas V, Bachas LG. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes. *Science*. 2004 Jan 2;303(5654):62-5. <https://doi.org/10.1126/science.1092048>
- [14] Bahmanzadgan F, Ghaemi A, Qasemnazhand M, Molaee M. Simulation of gas adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Scientific Reports*. 2025 May 4;15(1):15595. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-99988-5>
- [15] Tian T, Yin H, Zhang L, Zhu M, Ma D, Shao F, Hu N, Yang Z, Zhang Y, Su Y. Gas sensing performance and charge-transfer mechanism of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Applied surface science*. 2023 Jan 30;609:155357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155357>
- [16] Chan WF, Chen HY, Surapathi A, Taylor MG, Shao X, Marand E, Johnson JK. Zwitterion functionalized carbon nanotube/polyamide nanocomposite membranes for water desalination. *Acs Nano*. 2013 Jun 25;7(6):5308-19. <https://doi.org/10.1021/nm4011494>
- [17] Takeuchi K, Takizawa Y, Kitazawa H, Fujii M, Hosaka K, Ortiz-Medina J, Morelos-Gomez A, Cruz-Silva R, Fujishige M, Akuzawa N, Endo M. Salt rejection behavior of carbon nanotube-polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes in several salt solutions. *Desalination*. 2018 Oct 1;443:165-71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.021>
- [18] Hughes ZE, Shearer CJ, Shapter J, Gale JD. Simulation of water transport through functionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012 Nov 29;116(47):24943-53. <https://doi.org/10.1021/jp307679h>

کنترل میزان جذب و انتخاب پذیری نوع جذب را فراهم میکنند.

## تعارض منافع

نویسندگان این مقاله بدین وسیله اعلام می‌دارند که در ارتباط با انجام، تحلیل، نگارش و انتشار این پژوهش، هیچ‌گونه تعارض منافع مالی، شخصی، علمی یا سازمانی وجود ندارد.

## منابع

- [1] Odom TW, Huang JL, Kim P, Lieber CM. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *nature*. 1998 Jan 1;391(6662):62-4. [2] Hummer G, Rasaiah JC, Noworyta JP. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *nature*. 2001 Nov 8;414(6860):188-90. <https://doi.org/10.1038/34145>
- [3] Kim S, Chen L, Johnson JK, Marand E. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: theory and experiment. *Journal of Membrane Science*. 2007 May 15;294(1-2):147-58. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.028>
- [4] Zhang Z, Zhang H, Zheng Y, Wang L, Wang J. Gas separation by kinked single-walled carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations. *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*. 2008 Jul 15;78(3):035439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.035439>
- [5] Thomas M, Corry B. Modifying water flow, ion selectivity, and salt rejection in carbon nanotubes via surface adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020 Jan 21;124(6):3820-6. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08485>
- [6] Joseph S, Aluru NR. Why are carbon nanotubes fast transporters of water?. *Nano letters*. 2008 Feb 13;8(2):452-8. <https://doi.org/10.1021/nl072385q>
- [7] Takeuchi K, Takizawa Y, Kitazawa H, Fujii M, Hosaka K, Ortiz-Medina J, Morelos-Gomez A, Cruz-Silva R, Fujishige M, Akuzawa N, Endo M. Salt rejection behavior of carbon nanotube-polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes in several salt solutions. *Desalination*. 2018 Oct 1;443:165-71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.021>
- [8] Goldsmith J, Martens CC. Molecular dynamics simulation of salt rejection in model surface-

- 2011;47(27):7683-5. <https://doi.org/10.1039/c1cc11134e>
- [29] Gonzalez-Dominguez JM, Tesa-Serrate MA, Anson-Casaos A, Diez-Pascual AM, Gomez-Fatou MA, Martinez MT. Wrapping of SWCNTs in polyethylenoxide-based amphiphilic diblock copolymers: an approach to purification, debundling, and integration into the epoxy matrix. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012 Apr 5;116(13):7399-408. <https://doi.org/10.1021/jp2116092>
- [30] Hanumansetty S, O'Rear E, Resasco DE. Hydrophilic encapsulation of multi-walled carbon nanotubes using admicellar polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015 Jun 5;474:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.047>
- [31] Arnold MS, Guler MO, Hersam MC, Stupp SI. Encapsulation of carbon nanotubes by self-assembling peptide amphiphiles. *Langmuir*. 2005 May 10;21(10):4705-9. <https://doi.org/10.1021/la0469452>
- [32] Peng Q, Qu L, Dai L, Park K, Vaia RA. Asymmetrically charged carbon nanotubes by controlled functionalization. *ACS nano*. 2008 Sep 23;2(9):1833-40. <https://doi.org/10.1021/nm8002532>
- [33] Holt JK. Carbon nanotubes and nanofluidic transport. *Advanced Materials*. 2009 Sep 18;21(35):3542-50. <https://doi.org/10.1002/adma.200900867>
- [34] Holt JK, Noy A, Huser T, Eaglesham D, Bakajin O. Fabrication of a carbon nanotube-embedded silicon nitride membrane for studies of nanometer-scale mass transport. *Nano letters*. 2004 Nov 10;4(11):2245-50. <https://doi.org/10.1021/nl048876h>
- [35] Fornasiero F, Park HG, Holt JK, Stadermann M, Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin O. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008 Nov 11;105(45):17250-5. <https://doi.org/10.1073/pnas.0710437105>
- [36] Hinds BJ, Chopra N, Rantell T, Andrews R, Gavalas V, Bachas LG. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes. *Science*. 2004 Jan 2;303(5654):62-5. <https://doi.org/10.1126/science.1092048>
- [37] Majumder M, Chopra N, Hinds BJ. Mass transport through carbon nanotube membranes in three different regimes: ionic diffusion and gas and liquid flow. *ACS nano*. 2011 May 24;5(5):3867-77. <https://doi.org/10.1021/nn200222g>
- [38] Tsuruta A, Akamatsu T, Naito K, Hirai T, Murase S, Masuda Y. Gas sensing properties of high-purity semiconducting single-walled carbon nanotubes for NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, and NO. *ECS Journal of*
- [19] Takeuchi K, Takizawa Y, Kitazawa H, Fujii M, Hosaka K, Ortiz-Medina J, Morelos-Gomez A, Cruz-Silva R, Fujishige M, Akuzawa N, Endo M. Salt rejection behavior of carbon nanotube-polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes in several salt solutions. *Desalination*. 2018 Oct 1;443:165-71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.021>
- [20] Surapathi A, Chen HY, Marand E, Johnson JK, Sedlakova Z. Gas sorption properties of zwitterion-functionalized carbon nanotubes. *Journal of membrane science*. 2013 Feb 15;429:88-94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.021>
- [21] Chan WF, Chen HY, Surapathi A, Taylor MG, Shao X, Marand E, Johnson JK. Zwitterion functionalized carbon nanotube/polyamide nanocomposite membranes for water desalination. *Acs Nano*. 2013 Jun 25;7(6):5308-19. <https://doi.org/10.1021/nn4011494>
- [22] Corry B. Water and ion transport through functionalised carbon nanotubes: implications for desalination technology. *Energy & Environmental Science*. 2011;4(3):751-9. <https://doi.org/10.1039/c0ee00481b>
- [23] Fornasiero F, Park HG, Holt JK, Stadermann M, Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin O. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008 Nov 11;105(45):17250-5. <https://doi.org/10.1073/pnas.0710437105>
- [24] Kim S, Chen L, Johnson JK, Marand E. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: theory and experiment. *Journal of Membrane Science*. 2007 May 15;294(1-2):147-58. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.028>
- [25] Huang LL, Zhang LZ, Shao Q, Wang J, Lu LH, Lu XH, Jiang SY, Shen WF. Molecular dynamics simulation study of the structural characteristics of water molecules confined in functionalized carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006 Dec 28;110(51):25761-8. <https://doi.org/10.1021/jp064676d>
- [26] Joseph S, Mashl RJ, Jakobsson E, Aluru NR. Electrolytic transport in modified carbon nanotubes. *Nano Letters*. 2003 Oct 8;3(10):1399-403. <https://doi.org/10.1021/nl0346326>
- [27] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical reviews*. 2006 Mar 8;106(3):1105-36. <https://doi.org/10.1021/cr050569o>
- [28] Majumder M, Corry B. Anomalous decline of water transport in covalently modified carbon nanotube membranes. *Chemical Communications*.

- [45] Harris JG, Yung KH. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *The Journal of Physical Chemistry*. 1995 Aug;99(31):12021-4. <https://doi.org/10.1021/j100031a034>
- [46] Feller SE, MacKerell AD. An improved empirical potential energy function for molecular simulations of phospholipids. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000 Aug 10;104(31):7510-5. <https://doi.org/10.1021/jp0007843>
- [47] Alexiadis A, Kassinos S. Molecular dynamic simulations of carbon nanotubes in CO<sub>2</sub> atmosphere. *Chemical Physics Letters*. 2008 Jul 30;460(4-6):512-6. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.050>
- [48] Bretscher MS, Raff MC. Mammalian plasma membranes. *Nature*. 1975 Nov 6;258(5530):43-9. <https://doi.org/10.1038/258043a0>
- [49] Yancey PH. Organic osmolytes as compatible, metabolic and counteracting cytoprotectants in high osmolarity and other stresses. *Journal of experimental biology*. 2005 Aug 1;208(15):2819-30. <https://doi.org/10.1242/jeb.01730>
- [50] Walther JH, Jaffe R, Halicioglu T, Koumoutsakos P. Carbon nanotubes in water: structural characteristics and energetics. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001 Oct 18;105(41):9980-7. <https://doi.org/10.1021/jp011344u>
- [51] Sh SM, Foroutan M. Study of some properties of polymer-based nanocomposites using molecular dynamic simulation. *Besparesh*. 2015;5(1):4-26.
- [52] Asadi S., Rahmani A. Study of temperature and pressure effects on the adsorption of hydrogen on carbon nanotubes bundle by molecular dynamics simulation. *Nanomeghyas*, 2020; 7(1): 43-50 , (In Persian).
- Solid State Science and Technology. 2021 Dec 24;10(12):121004. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac4218>
- [39] Karimzadeh S, Safaei B, Jen TC. Theoretical investigation of adsorption mechanism of doxorubicin anticancer drug on the pristine and functionalized single-walled carbon nanotube surface as a drug delivery vehicle: A DFT study. *Journal of Molecular Liquids*. 2021 Jan 15;322:114890. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114890>
- [40] Ketabi Y, Ketabi S. Simulation Study of Li Doped Carbon Nanotube as a Carrier System for Aspirin in Aqueous Media. *Nano Biomed. Eng*. 2015;7(1):20-7. <https://doi.org/10.5101/nbe.v7i1.p20-27>
- [41] Masnabadi N, Feizbakhsh A, Khalafi S. Theoretical study of the adsorption of a quinolone drug on pure and doped boron nitride nanoparticles using the DFT. *Nanomeghyas*. 2025 Oct 23:115-34, (In Persian).
- [42] Soltanabadi A., Nemati T. Study of the interaction of the anti-cancer drug mechlorethamine with functionalized carbon nanotubes using molecular dynamics simulations. *Nanomeghyas*, 2022; 9(3): 87-95, (In Persian).
- [43] ZIAEI S, Erfan NH. Investigation of the diffusion process of complexed fluorouracil drug in pristine and functionalized carbon nanotubes from POPE membrane model using molecular dynamics simulation. *Nanomeghyas*, 2021; 8(4): 59-72., (In Persian).
- [44] Lindahl E, Hess B, Van Der Spoel D. GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *Molecular modeling annual*. 2001 Aug;7(8):306-17. <https://doi.org/10.1007/s008940100045>