

## خواص ساختاری و ارتعاشات نanolوله‌های کربنی تحت جذب فیزیکی مولکول ذیستی فلاوین مونونوکلئوتید در آب به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

شهرام آجری<sup>۱</sup>، رضا انصاری خلخالی<sup>۲\*</sup>، منصور درویزه<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه گیلان، رشت

۲- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه گیلان، رشت

۳- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه گیلان، رشت

\* رشت، صندوق پستی ۳۷۵۶، r\_ansari@guilan.ac.ir

### چکیده

به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به تحلیل خواص ساختاری و ارتعاشات نanolوله‌های کربنی تک و دوجداره تحت جذب فیزیکی (عامل دار کردن) مولکول ذیستی فلاوین مونونوکلئوتید (FMN) پرداخته می‌شود و اثرات شرایط مرزی مختلف، درصد وزنی مولکول FMN، شعاع، تعداد جداره بر روی فرکانس طبیعی و تعییرات آن بررسی می‌گردد. با توجه به اینکه فرایند عامل دار سازی عموماً در محیط‌های آبی صورت می‌پذیرد، دو محیط خلاً و آبی برای شبیه‌سازی در نظر گرفته شده است. در مطالعه‌ی خواص ساختاری، با محاسبه‌ی شعاع ژیراسیون ملاحظه می‌گردد که با افزایش تعداد مولکول‌های FMN، شعاع ژیراسیون به صورتی خطی افزایش می‌یابد. همچنین، ملاحظه می‌گردد که وجود مولکول‌های آب در محیط شبیه‌سازی باعث توزیع گسترده‌تر مولکول‌ها در اطراف نanolوله می‌شود. عامل دار سازی نanolوله‌های کربنی فرکانس طبیعی نanolوله‌های کربنی را در محیط خلاً، وابسته به شرایط مرزی، کاهش می‌دهد. این کاهش برای شرایط مرزی گیردار بسیار قابل توجه‌تر از نanolوله با شرط مرزی ساده و گیردار-آزاد می‌باشد در محیط آبی ملاحظه می‌گردد که برخلاف نanolوله‌ها با شرایط مرزی گیردار و ساده، فرکانس طبیعی نanolوله‌ها با شرایط گیردار-آزاد افزایش می‌یابد که مقدار تغییر فرکانس با افزایش تعداد مولکول‌های FMN افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که فرکانس نanolوله تک جداره با شعاع بزرگتر کاهش قابل توجه‌تری دارد. همچنین، حساسیت تغییرات میزان تغییر فرکانس با افزایش تعداد مولکول‌های FMN برای نanolوله‌ی دوجداره کمتر از تک جداره می‌باشد. همچنین ملاحظه گردید که میزان کاهش فرکانس با حضور مولکول‌های آب به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش تعداد مولکول‌ها، این تغییرات قابل توجه نمی‌باشد.

### اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: ۲۰ شهریور ۱۳۹۴

پذیرش: ۰۶ آذر ۱۳۹۴

ارائه در سایت: ۰۲ دی ۱۳۹۴

کلید واژگان:

ارتعاشات

خواص ساختاری

نانولوله‌ی کربنی

جذب فیزیکی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

## The structural properties and vibrational behavior of physisorbed carbon nanotubes with flavin mononucleotide biomolecule in water using molecular dynamics simulation

Shahram Ajori, Reza Ansari Khalkhali\*, Mansour Darvizeh

Department of Mechanical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran.

\* P.O.B. 3756 Rasht, Iran, r\_ansari@guilan.ac.ir

### ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 11 September 2015

Accepted 27 November 2015

Available Online 23 December 2015

Keywords:

Vibration

Structural properties

carbon nanotube

Physical adsorption

Molecular dynamics simulation

### ABSTRACT

Using molecular dynamics simulations, the structural properties and vibrational behavior of single- and double-walled carbon nanotubes (CNTs) under physical adsorption (functionalization) of Flavin Mononucleotide (FMN) biomolecule are analyzed and the effects of different boundary conditions, the weight percentage of FMN, radius and number of walls on the natural frequency are investigated. As the functionalized nanotubes mainly operate in aqueous environment, two different simulation environments, i.e. vacuum and aqueous environments, are considered. Considering the structural properties, increasing the weight percentage of FMN biomolecules results in linearly increasing the gyration radius. Also, it is observed that presence of water molecules expands the distribution of FMN molecules wrapped around CNTs compared to that of FMN molecules in vacuum. It is demonstrated that functionalization reduces the frequency of CNTs, depending on their boundary conditions in vacuum which is more considerable for fully clamped (CC) boundary conditions. Performing the simulations in aqueous environments demonstrates that, in the case of clamped-free (CF) boundary conditions, the frequency increases unlike that of CNTs with fully clamped and fully simply supported boundary conditions. The value of frequency shift increases by raising the weight percentage of FMN biomolecule. Moreover, it is observed that the frequency shifts of SWCNTs with bigger radius are more considerable, whereas the sensitivity of frequency shift to the weight percentage of FMN biomolecule reduces and this is more pronounced as the simulation environment is aqueous.

Please cite this article using:

Sh. Ajori, R. Ansari Khalkhali, M. Darvizeh, The structural properties and vibrational behavior of physisorbed carbon nanotubes with flavin mononucleotide biomolecule in water using molecular dynamics simulation, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 1, pp. 144-150, 2016 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

و بسیاری شبیه‌سازی‌های مرتبط با پدیده‌های زیستی، در حالتی که پتانسیل‌های تجربی چندگسمی قابل استفاده نباشد، بسیار مناسب است و بر اساس رابطه‌ی (1) بیان می‌گردد:

$$U = \sum_{\text{bonds}} K_r(r - r_{eq}) + \sum_{\text{angles}} K_\theta(\theta - \theta_{eq}) + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{v_n}{2} [1 - \cos(n\varphi - \gamma)] + \sum_{i,j>i} \left\{ \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{kq_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

که در تحلیل خواص الاستیک نanolوله‌های کربنی و رفتار ارتعاشی و کمانشی آنها از آنجایی که شکست و ایجاد پیوند جدید وجود ندارد، نتایج بسیار قابل قبولی را ارائه می‌کند [11-13].

مطابق با رابطه‌ی (1)،تابع میدان نیرویی امبر، به ترتیب، از مجموع چهار قسمت مجزای کشنش پیوندی<sup>1</sup>، خمش زاویه‌ای<sup>2</sup>، پیچش پیوندی<sup>3</sup> و برهم‌کنش‌های غیرپیوندی و اندروالس و کولمب تشکیل یافته است. این تابع شامل پارامترهایی می‌باشد که وابسته به شکل ساختار و نوع اتم‌های موجود در آن است و می‌توان جزئیات کامل‌تر را در مرجع ذکر شده و کتب شبیه‌سازی‌های اتمی معتبر یافت.

به منظور حل معادلات نیوتونی حاکم در دمای محیط، از الگوریتم سرعت-ورلت و ترمومترات نوز-هوور در گام زمانی یک فمتوثانیه در دمای اتاق استفاده شده است که توسط روابط (2) تا (6) بیان می‌گردد.

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + v_i(t)dt + \frac{1}{2}[a_i(t) - \zeta(t)v_i(t)] \quad (2)$$

$$v_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) = v_i(t) + \frac{dt}{2}[a_i(t) - \zeta(t)v_i(t)] \quad (3)$$

$$\zeta\left(t + \frac{dt}{2}\right) = \zeta(t) + \frac{dt}{2Q} \left[ \sum_i^N m_i v_i^2(t) - gk_B T \right] \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \zeta(t + dt) &= \zeta\left(t + \frac{dt}{2}\right) \\ &+ \frac{dt}{2Q} \left[ \sum_i^N m_i v_i^2\left(t + \frac{dt}{2}\right) - gk_B T \right] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} v_i(t + dt) &= \frac{2}{2 + \zeta(t + dt)dt} \left[ v_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) \right. \\ &\left. + \frac{dt}{2} a_i(t + dt) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

در روابط (2) تا (6) از رابطه (7) به دست می‌آید:

$$Q = gk_B T \tau^2 \quad (7)$$

که  $\tau$  زمان واهلش سیستم در ترمومترات می‌باشد که به طور معمول هم مرتبه با گام زمانی  $dt$  می‌باشد. وظیفه این پارامتر کنترل سرعت است تا تغییرات دمایی را کاهش دهد. در نهایت، مقدار درجه آزادی سیستم نیز از رابطه (8) به دست می‌آید:

$$g = 3(N - 1) \quad (8)$$

لازم به ذکر است که مقادیر شتاب بکار رفته در معادلات (2)، (3) و (6) بوسیله‌ی گرادیان تابع میدان نیرویی محاسبه می‌گردد. استفاده از این ترمومترات منجر به کاهش قابل توجه نوسانات دمایی در طی شبیه‌سازی می-

1- Bond stretching  
2- Angle bending  
3- Bond torsion

## 1- مقدمه

nanolوله‌های کربنی به دلیل خواص خارق‌العاده کاربردهای بالقوه‌ی متعدد الکتروکلئوتیدی [1]، نوری [2] و مکانیکی [3-5] قابل توجهی دارند که آنها را از سایر مواد متعارف، مجزا می‌سازد. در این میان، قابلیت برهم‌کنش nanolوله‌های کربنی با سایر مولکول‌های آلی، معدنی و زیستی، بر اهمیت آنها برای کاربردهای مختلف در سیستم‌های nanowallکترومکانیکی و کاربردهای درمانی و داروسانی افزوده است. با این حال، نیروی وندروالس نسبتاً قوی میان nanolوله‌ها منجر به توده‌ای شدن و تشکیل دسته‌های nanolوله‌ای می‌شود که این امر موجب عدم حلایت و همچنین توزیع غیر یکنواخت nanolوله‌ها در حلایل‌های مختلف می‌گردد و کاربردهای nanolوله‌ها را تا حد بسیار زیادی محدود می‌کند. مطالعات بسیار گسترده‌ای به منظور حل این مشکل انجام پذیرفت و در نهایت، محققین مشاهده کردند که عامل‌دارسازی nanolوله‌های کربنی را می‌توان به عنوان مؤثرترین راه عملی برای غلبه بر این مشکل در نظر گرفت [10-11]. ملاحظه گردید که خواص nanolوله‌های عامل‌دار شده متفاوت از خواص ذاتی آن می‌باشد [11-13]. در میان مولکول‌های مختلف، بیومولکول‌ها از آنجایی که امکان استفاده در سیستم‌های nanowallکترومکانیکی سازگار با محیط‌های زیستی مانند رهایش هدفمند دارو، ژن درمانی، بیوسنسورها و سایر کاربردها را دارا می‌باشند، از اهمیت بالایی به عنوان گروهی عامل‌دار کردن nanolوله‌ها برخوردار می‌باشند [14-17].

فلاوین مونو-کلئوتیدها (FMN) مولکول‌های نسبتاً کوچکی هستند که از مشتقان و بتامین B2 بدست می‌آیند که توانایی ساطع کردن نور فلورسنت سبز را در گستره‌ی وسیعی از شرایط محیطی مختلف دارند. این قابلیت، مولکول‌های FMN را برای به کاربردن در nanonشانه‌گذارها و nanosensorهای زیستی، بسیار پرکاربرد و پر اهمیت کرده است [18, 19].

با توجه به اینکه تاکنون مطالعات نسبتاً اندکی بر روی رفتار ارتعاشی nanolوله‌های کربنی عامل‌دار شده، خصوصاً با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی صورت پذیرفته است، این مقاله، به بررسی خواص ساختاری و رفتار ارتعاشی nanolوله‌های تک‌جذاره و دوجذاره‌ی عامل‌دار شده با مولکول زیستی FMN به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌پردازد. همچنین، اثرات مختلفی از قبیل اثر شرط مرزی مختلف، شعاع nanolوله، درصد وزنی FMN و افزایش تعداد دیواره‌های nanolوله‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرند. از آنجایی که nanolوله‌های عامل‌دار شده اساساً در محیط‌های آبی قرار دارند [20-22]، در این مطالعه اثرات محیطی خلاً و محلول آبی نیز در رفتار ارتعاشی nanolوله‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

## 2- روش شبیه‌سازی اتمی

در این مقاله از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شده است که یک شبیه‌سازی قطعی به شمار می‌رود. دینامیک مولکولی توسط همیلتونی سیستم تعریف می‌گردد و بر اساس برهم‌کنش ذرات موجود در سیستم بوسیله‌ی یکتابع میدان نیرویی، مکان ذرات و سرعت آنها در طی زمان‌های مختلف و طی مسیر حرکت آنها با انتگرال‌گیری از معادلات همیلتونی حرکت به دست می‌آیند. تمام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با استفاده از کد لمپس [23] انجام شده است. به این منظور ازتابع میدان نیرویی امبر [24, 25] در هنگرد کانونی استفاده شده است. در کنار توصیف دقیق و توانایی شبیه‌سازی پروتئین‌ها و مولکول‌های زیستی، برای تحلیل خواص و رفتار مکانیکی nanomواد و nanosاختارهای مختلف به خصوص در حالتی که ساختار دارای ناخالصی باشد مانند nanocomپوزیت‌ها و nanolوله‌های عامل‌دار شده

شود [28-26].

در ابتدا، پس از کمینه‌سازی انرژی سیستم، به کل سیستم مدت زمان 500 پیکوثانیه اجازه داده می‌شود که به وسیله‌ی ترمومترات انتخابی به تعادل دمایی و ساختار تعادلی خود برسد. پس از آن، به سیستم اجازه‌ی ارتعاش داده می‌شود [11, 12, 29, 32]. به منظور محاسبه‌ی فرکانس طبیعی Nanololle‌ی عامل‌دار شده، در هنگام واهلش و ارتعاش سیستم، در هر گام زمانی مرکز جرم Nanololle محاسبه شده و ذخیره می‌گردد. ازین رو، می‌توان پاسخ زمانی مرکز جرم Nanololle را بدست آورد. پس از آن، با کمک تبدیل فوریه سریع که در آن پاسخ زمانی نوسانات مرکز جرم Nanololle به همراه گام زمانی، به صورت ورودی به کد تبدیل فوریه سریع داده می‌شود، می‌توان فرکانس طبیعی آن را محاسبه نمود.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- مدل شبیه‌سازی

شکل 1، ساختار یک مولکول FMN را نشان می‌دهد.

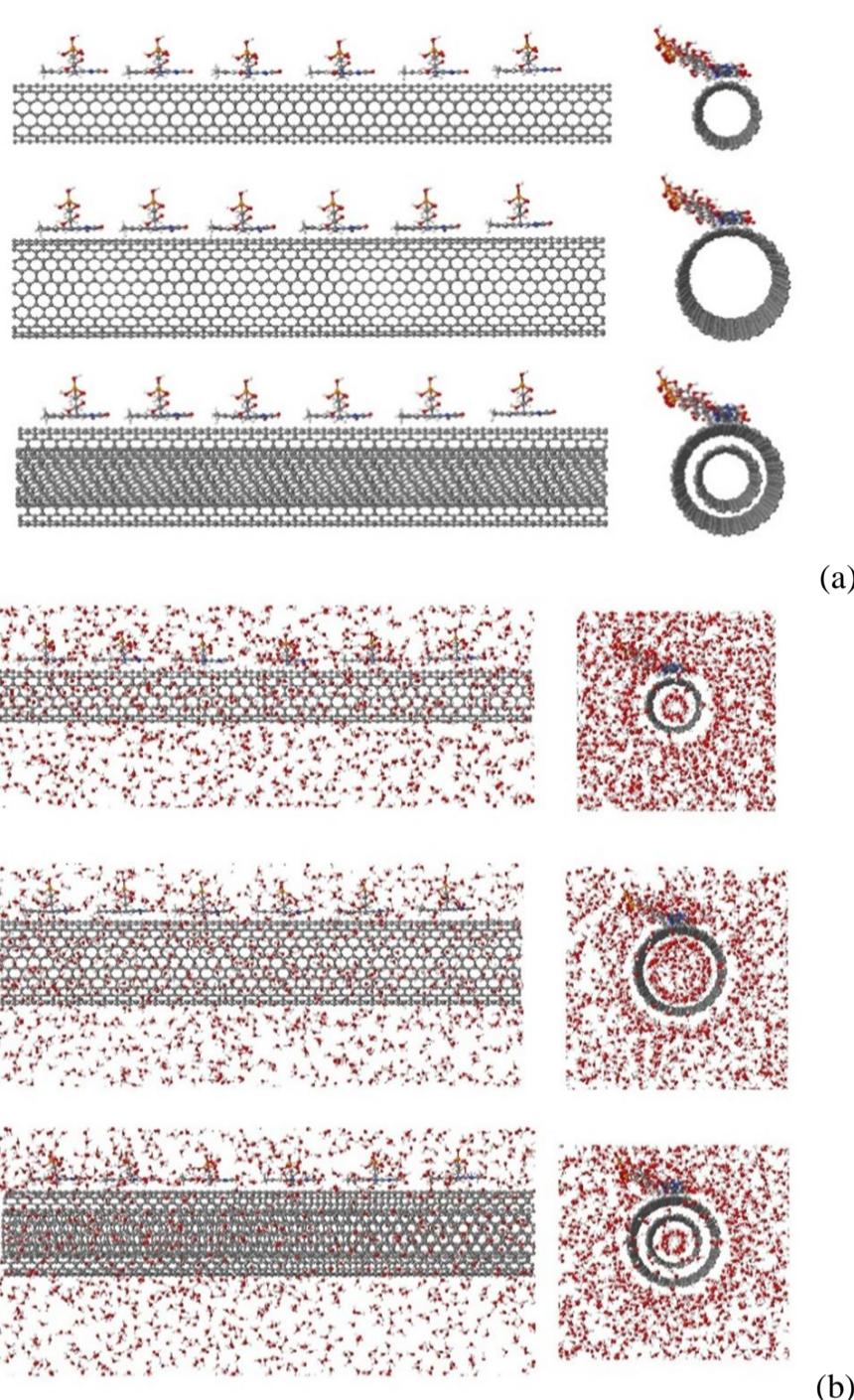
به منظور انجام شبیه‌سازی‌های مختلف، Nanololle‌های تک جداره‌ی (7,7) (7,7@)(12,12) و Nanololle‌ی دو جداره‌ی (7,7@)(12,12) با طول تقریبی 100 آنگستروم در نظر گرفته شده‌اند. شکل 2، مدل اولیه‌ی ساختار Nanololle کربنی عامل‌دار شده با FMN را در محیط خلا و حلal آبی با چگالی  $0.5 \text{ gr cm}^{-3}$  نشان می‌دهد.

لازم به ذکر است که در این مطالعه به بررسی شرایط مرزی مختلف از قبیل گیردار، ساده و گیردار-ساده پرداخته می‌شود که در شکل 3، شماتیک این شرایط مرزی نمایش داده شده‌اند.

همچنین باید توجه گردد که هر مولکول FMN به ترتیب، ۳.۵٪ و ۱.۵٪ وزنی از Nanololle‌های تک جداره‌ی (7,7)، (12,12) و Nanololle‌ی دو جداره‌ی (7,7@)(12,12) را شامل می‌شود.

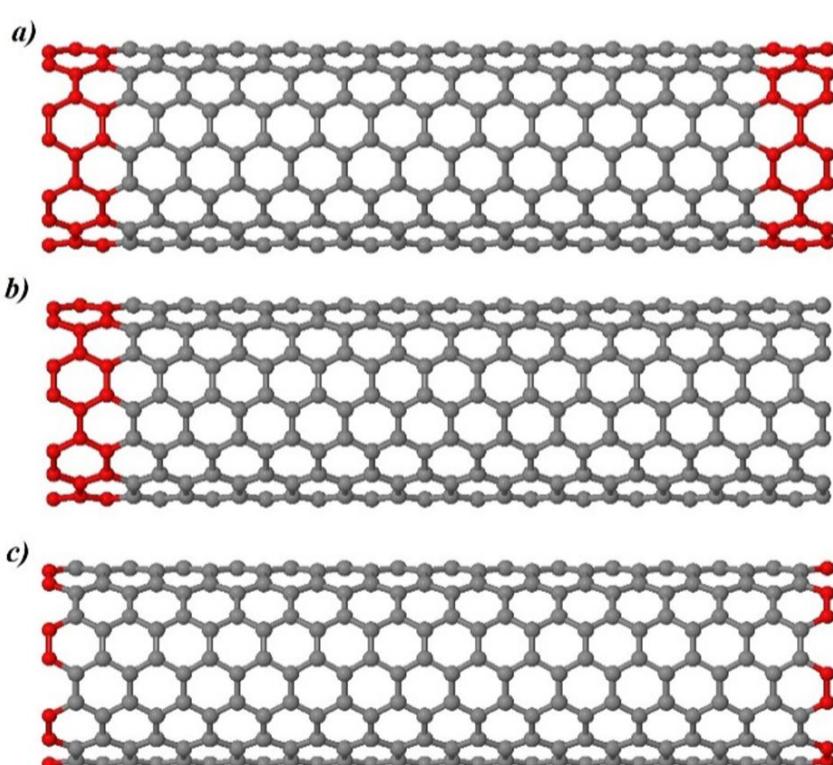
#### 3-2- ساختار تعادلی FMN/CNT

از نتایج حاصل از تعادل اولیه شبیه سازی می‌توان دریافت که مولکول‌های FMN دور Nanololle کربنی می‌بیچند تا سیستم به ساختار تعادلی خود در دمای مورد نظر برسد که نمونه‌ای از آن در شکل 4 برای محیط‌های خلا و آبی نشان داده شده است.



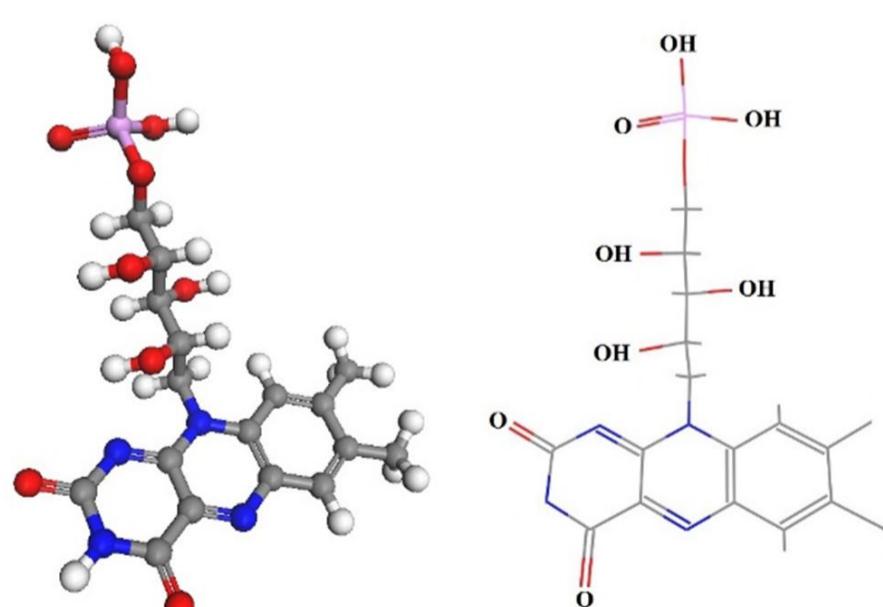
**Fig. 2** Samples of initial simulation models, a) vacuum, b) aqueous environments

شکل 2 نمونه‌ی مدل اولیه شبیه‌سازی a) در خلا، b) در محیط آبی



**Fig. 3** Schematic representation of different boundary conditions, a) fully clamped, b) Clamped-free, c) fully simply-supported.

شکل 3 شماتیک شرایط مرزی مختلف a) گیردار، b) گیردار-آزاد، c) ساده



**Fig. 1** Schematic representation of FMN biomolecule

شکل 1 شماتیک مولکول FMN

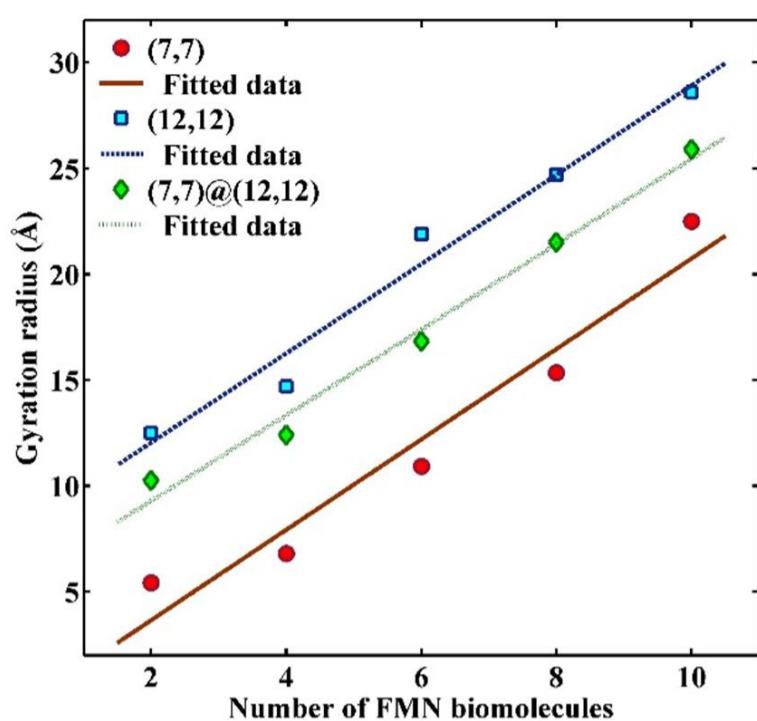


Fig. 5 Variation of gyration radius with number of FMN in vacuum

شکل ۵ تغییرات شعاع ژیراسیون با تعداد مولکول‌های FMN در خلاء

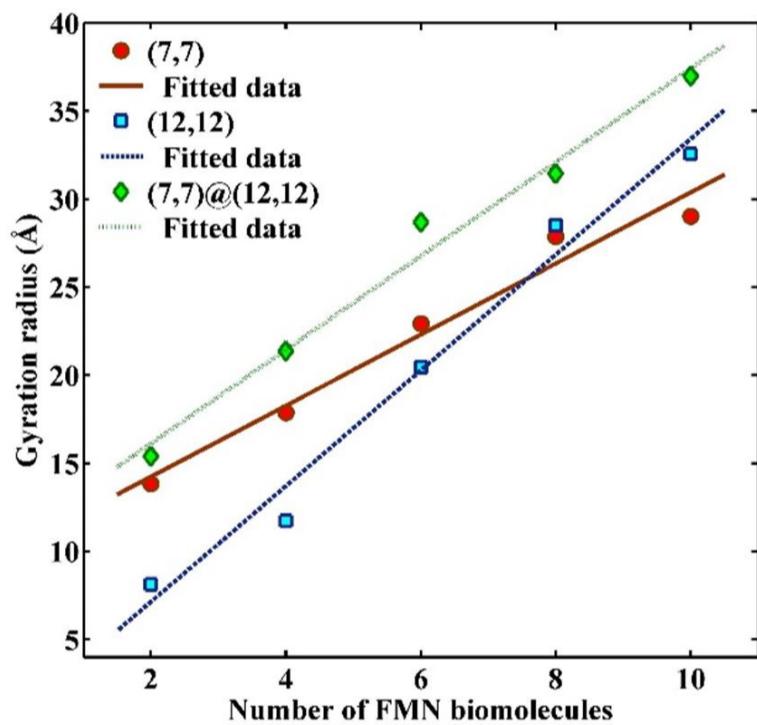


Fig. 6 Variation of gyration radius with number of FMN in aqueous environment

شکل ۶ تغییرات شعاع ژیراسیون با تعداد مولکول‌های FMN در محیط آبی

شعاع ژیراسیون افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، شعاع ژیراسیون نanolوله‌های کربنی عاملدار شده با 10 مولکول نسبت به نanolوله کربنی عاملدار شده با 2 مولکول برای نanolوله (7و(12)، (7و(12) و دوجداره به ترتیب 2.29، 4.15 و 2.53 برابر می‌شود. همچنین، با دقت در شکل 5 ملاحظه می‌گردد که در محیط خلاء، شعاع ژیراسیون نanolوله دوجداره بین شعاع ژیراسیون نanolوله‌های تک جداره‌ی تشکیل دهنده‌ی آن می‌باشد.

نمودار شعاع ژیراسیون مولکول‌های FMN دور نanolوله‌های کربنی در محیط آبی در شکل 6 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، نحوه تغییرات شعاع ژیراسیون با افزایش تعداد مولکول‌های FMN به صورت کیفی مشابه با تغییرات آن در حالت خلاء (شکل 5) می‌باشد. با دقت در نتایج بدست آمده، ملاحظه می‌گردد که حضور مولکول‌های آب منجر به افزایش شعاع ژیراسیون مولکول‌های FMN در مقایسه با حالت خلاء می‌باشد. به عنوان مثال، کمترین شعاع ژیراسیون، به ترتیب، 13.84، 8.12، 15.4 و 32.56 آنگستروم و بیشترین مقدار شعاع ژیراسیون، به ترتیب، 29.03، 22.5، 28.6 و 25.9 آنگستروم برای نanolوله (7و(12)، (7و(12) و دوجداره است. همچنین ملاحظه می‌گردد که با افزایش تعداد مولکول‌های FMN

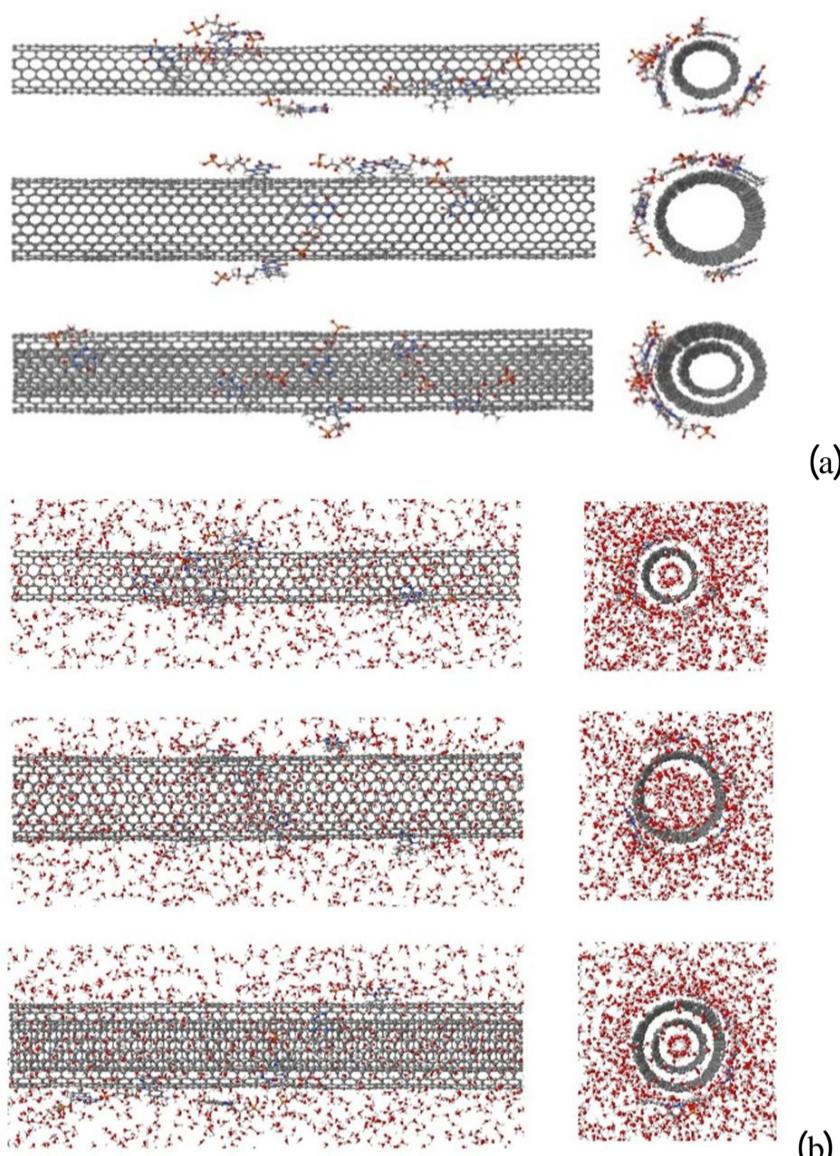


Fig. 4 Samples of equilibrated structure of functionalized CNT with FMN, a) in vacuum, b) in aqueous environment

شکل ۴ نمونه‌هایی از ساختار تعادلی نanolوله‌ی عامل‌دار شده با (a) FMN در خلاء (b) در محیط آبی

شعاع ژیراسیون به عنوان معیاری برای توصیف توزیع مولکول‌ها به کار می‌رود و توسط رابطه (9) بیان می‌گردد:

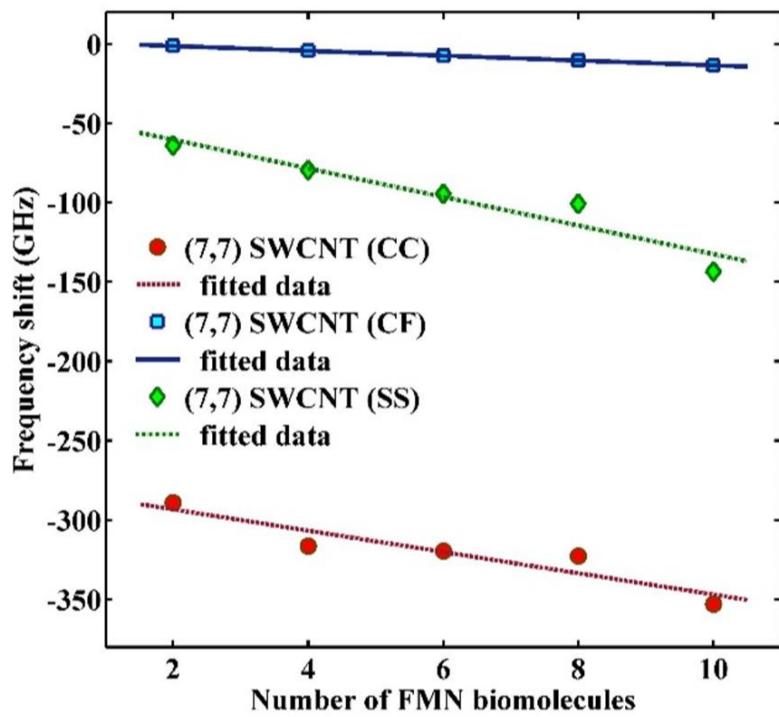
$$R_g = \left( \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N (r_i - r_{cm})^2 \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

در رابطه (9)،  $N$  تعداد اتم‌های مولکول و  $r_{cm}$  و  $r_i$  بیان‌گر بردارهای شعاعی هر اتم و مرکز جرم مولکول می‌باشد که در این مطالعه پس از تعادل اولیه (500 پیکوثانیه) برای تمامی مدل‌ها محاسبه شده است. به منظور مطالعه دقیق‌تر نحوه توزیع مولکول‌ها برای مدل‌های مختلف در خلاء و محلول آبی و مطالعه اثر افزایش درصد وزنی و تعداد مولکول‌های FMN بر توزیع آن‌ها در اطراف نanolوله، شکل‌های 5 و 6 ارائه شده‌اند. همان‌طور که در نمودارهای شعاع ژیراسیون نسبت به تعداد مولکول‌های عامل شده به نanolوله‌های کربنی مشهود است با افزایش تعداد مولکول‌های عامل شده شعاع ژیراسیون به صورت خطی افزایش می‌یابد.

شعاع نanolوله (7و(12) و (7و(12) به ترتیب 4.75 و 8.14 آنگستروم می‌باشد، این در حالی است که در میان نanolوله‌های عامل‌دار شده کمترین شعاع ژیراسیون وقتی که تعداد مولکول‌های FMN دور نanolوله کربنی کمترین مقدار باشد، رخ می‌دهد. همان‌طور که در شکل 5 مشاهده می‌گردد، کمترین شعاع ژیراسیون در شبیه‌سازی در محیط خلاء به ترتیب 5.42، 12.51 و 10.25 آنگستروم و بیشترین مقدار شعاع ژیراسیون به ترتیب 22.5، 28.6 و 25.9 آنگستروم برای نanolوله (7و(12)، (7و(12) و دوجداره است. همچنین ملاحظه می‌گردد که با افزایش تعداد مولکول‌های FMN

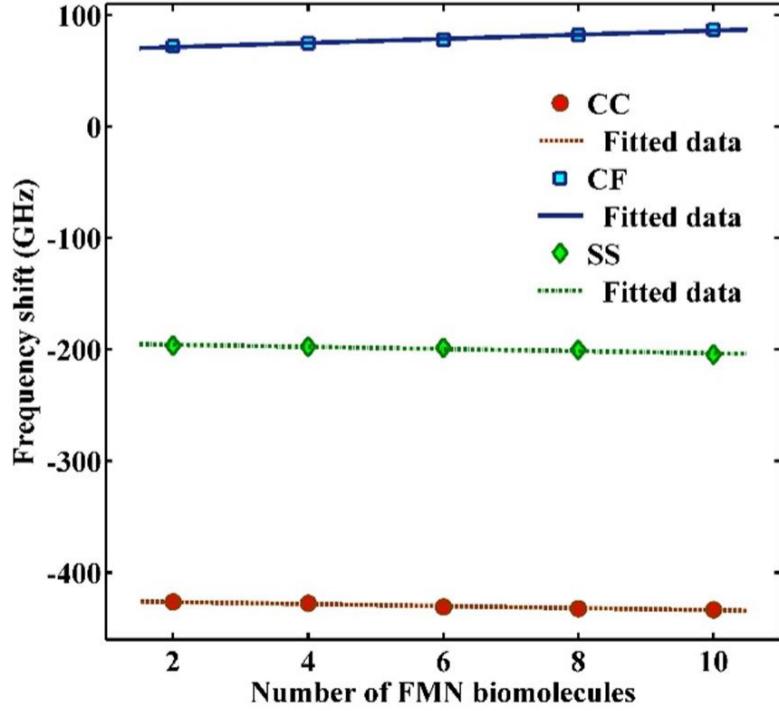
شکل 7 آ. نمونه‌ای از آ. نمودار پاسخ زمانی، ب. نمودار FFT به منظور مطالعه اثرات عامل‌دار کردن nanolوله‌ها در محیط خلا شکل 8 ارائه گردیده است. مقادیر منفی تغییرات بیانگر این است که عامل‌دار کردن غیرکووالانسی nanolوله‌ها باعث کاهش فرکانس در هر سه شرایط مرزی می‌شود. همانطور که در این شکل مشخص است عامل‌دار کردن غیرکووالانسی nanolوله‌ی مورد مطالعه در شرط مرزی CC بیشترین و در CF کمترین تأثیر را در کاهش فرکانس داشته است. همچنین مشهود است که با افزایش تعداد مولکول‌های FMN، مقدار کاهش فرکانس، افزایش می‌یابد. میزان تغییرات فرکانس طبیعی nanolوله کربنی عامل‌دار با 10 مولکول FMN نسبت به nanolوله با 2 مولکول به ترتیب 18% و 55% برای شرایط مرزی CC و CF و SS افزایش می‌یابد.

در شکل 9 تغییرات فرکانس بر حسب تعداد مولکول‌های FMN در محیط آبی نشان داده شده است.



**Fig. 8** The effects of different boundary conditions on the variation of frequency shift with number of FMN molecules in vacuum

شکل 8 اثر شرایط مرزی مختلف بر تغییرات شیفت فرکانس با تعداد مولکول‌های FMN در محیط خلا



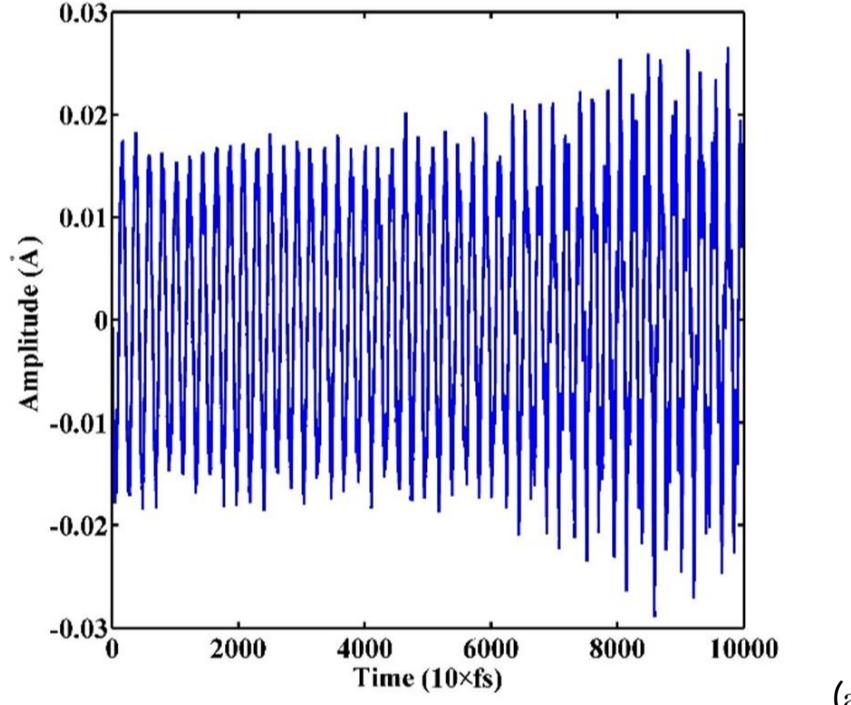
**Fig. 9** The effects of different boundary conditions on the variation of frequency shift with number of FMN molecules in aqueous environments

شکل 9 اثر شرایط مرزی مختلف بر تغییرات شیفت فرکانس با تعداد مولکول‌های

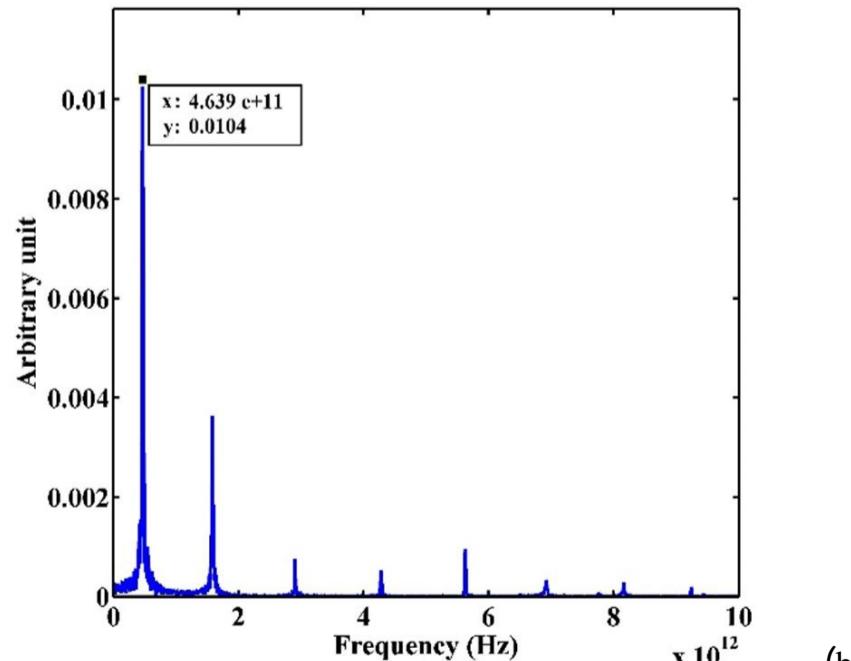
36.98 آنگستروم برای nanolوله (7,7)، (12,12) و دوجداره است. همچنین، ملاحظه می‌گردد که بر خلاف شبیه‌سازی در حالت خلا، ساعت زیراپسیون در مورد nanolوله دوجداره بیشتر از ساعت زیراپسیون در مورد nanolوله‌های تک‌جداره‌ی تشکیل‌دهنده‌ی آن است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد عامل‌دار کردن nanolوله‌های کربنی با مولکول FMN در محیط آبی منجر به توزیع گسترده‌تر مولکول‌های FMN نسبت به حالت خلا شده‌اند.

### 3-3- اثر شرایط مرزی مختلف بر فرکانس طبیعی nanolوله‌های عامل‌دار شده با FMN

به منظور اعتبارسنجی نتایج بدست آمده در این مطالعه و میدان نیرویی مورد استفاده، شکل 7 که نشان‌گر پاسخ زمانی و نمودار FFT nanolوله‌ی تک‌جداره‌ی (7,7) با شرط مرزی گیردار در محیط خلا می‌باشد، ارائه گردیده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد مقدار این فرکانس برابر 463 گیگاهرتز می‌باشد که همخوانی قابل قبولی با نتایج پیشین دارد [31-29,12,11]. البته لازم به ذکر است که مقادیر فرکانس طبیعی بدست آمده با میدان نیرویی امبراندکی از نتایج بدست آمده از توابع پتانسیل ترسف یا برنر بالاتر می‌باشند. از آنجایی که برای شبیه‌سازی سایر مولکول‌ها به دلیل وجود اتم‌های مختلف توابعی مانند ترسف و برنر تعریف نشده‌اند، از تابع میدان نیرویی امبر استفاده گردیده است.

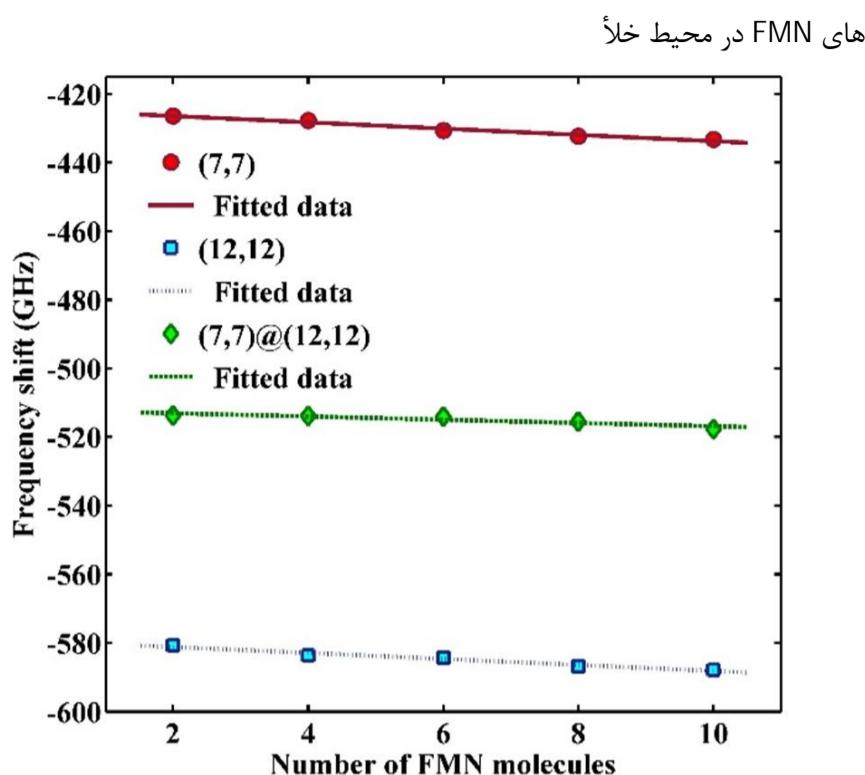


(a)



(b)

**Fig. 7.** A sample of a) Time-history, b) FFT



**Fig. 11** The effects of radius and number of walls on the variation of frequency shift with number of FMN molecules in aqueous environment

شکل 11 اثر اندازه شعاع و تعداد جداره بر تغییرات شیفت فرکانس با تعداد مولکول‌های FMN در محیط آبی

مولکول FMN نسبت به نanolوله با 2 مولکول به ترتیب 18% و 7.5% افزایش می‌یابد. همچنین مطابق شکل 11، در نanolوله (7و(7)، (12و(12) و دوجداره، میزان تغییرات فرکانس طبیعی نanolوله کربنی عامل‌دار با 10 مولکول FMN نسبت به نanolوله با 2 مولکول به ترتیب حدوداً 1.6% و 1.4% افزایش می‌یابد. همچنین ملاحظه می‌گردد که در هر دو حالت خلا و آبی، میزان کاهش فرکانس نanolوله دوجداره بین میزان کاهش فرکانس نanolوله‌های تک جداره‌ی سازنده‌ی آن می‌باشد و نیز مقدار تغییرات آن با افزایش تعداد مولکول‌های FMN کمتر از تغییرات نanolوله‌های تک جداره‌ی سازنده‌ی آن است.

#### 4- جمع‌بندی

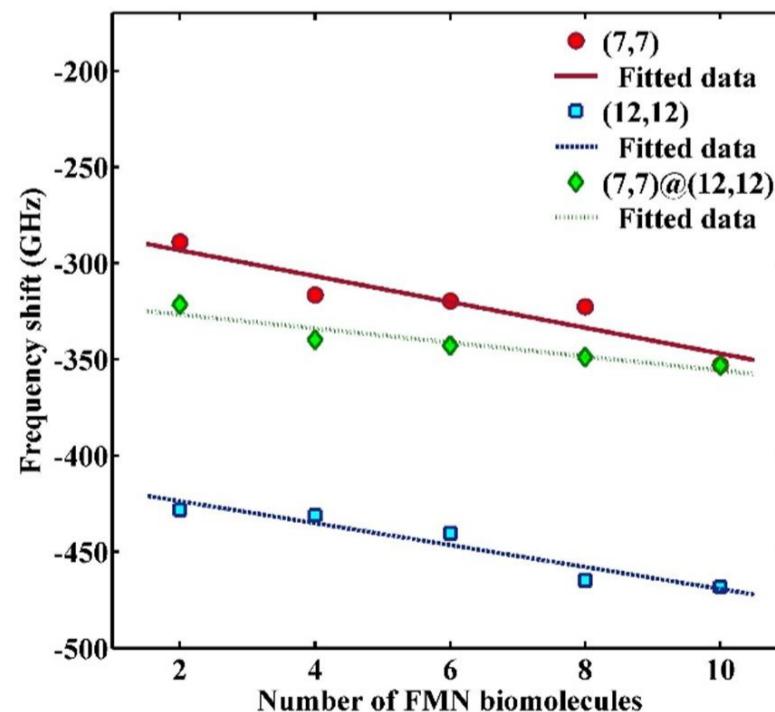
در این مقاله به تحلیل دینامیک مولکولی ارتعاشات آزاد نanolوله‌های کربنی تک و دوجداره‌ی عامل‌دارشده با مولکول زیستی FMN در محیط خلا و آبی پرداخته شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان دادند که مولکول FMN به صورت فیزیکی بر دیواره‌ی نanolوله جذب شده و می‌پیچد. با محاسبه‌ی شعاع ژیراسیون ملاحظه می‌گردد که با افزایش تعداد مولکول‌های FMN، شعاع ژیراسیون به صورتی خطی افزایش می‌یابد. همچنین، ملاحظه گردید که وجود مولکول‌های آب در محیط شبیه‌سازی باعث توزیع گسترده‌تر مولکول‌ها در اطراف نanolوله می‌گردد. مشاهده گردید که عامل‌دارسازی نanolوله‌های کربنی با مولکول FMN فرکانس طبیعی نanolوله‌های کربنی را در محیط خلا کاهش می‌دهد که مقدار آن وابسته به شرایط مرزی نanolوله‌ها می‌باشد. این تغییرات برای شرایط مرزی گیردار بسیار قابل توجه‌تر از نanolوله با شرط مرزی ساده و گیردار-آزاد می‌باشد. شبیه‌سازی در محیط آبی نشان می‌دهند که برخلاف فرکانس طبیعی نanolوله‌ها با شرایط مرزی گیردار و ساده، فرکانس طبیعی نanolوله‌ها با شرایط گیردار-آزاد افزایش می‌یابد که در تمامی حالت‌ها مقدار تغییر فرکانس با افزایش تعداد مولکول‌های FMN افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ی اثر شعاع و تعداد جداره‌ی نanolوله‌ها، نتایج شبیه‌سازی نشان دادند که مقدار کاهش فرکانس نanolوله تک جداره با شعاع بزرگ‌تر بیشتر می‌باشد و تغییرات فرکانس

همانطور که در شکل مشخص است، در شرایط مرزی CC و SS همانند حالت خلا شاهد افت فرکانس هستیم. این در حالی است که در شرط مرزی CF فرکانس طبیعی نanolوله‌های عامل‌دار شده در آب بیشتر از نanolوله خالص محاسبه شده است. همان‌طور که در مطالعه‌ی اخیر [31] به صورت کامل ارائه شد، این افزایش فرکانس بدلیل تغییر مود فرکانسی به سمت مود دوم ارتعاشی در حضور آب می‌باشد. همچنین تغییرات فرکانس در محیط خلا افزایش مقدار قابل توجهی نسبت به تغییرات فرکانس طبیعی در محیط آبی به می‌یابد. با این حال ملاحظه می‌گردد که افزایش تعداد مولکول‌های FMN تغییر قابل توجهی در مقایسه با حالت خلا ایجاد نمی‌کند. میزان تغییرات فرکانس طبیعی نanolوله کربنی عامل‌دار با 10 مولکول FMN نسبت به نanolوله با 2 مولکول به ترتیب 2% و 4% افزایش می‌یابد. همچنین در شرایط مرزی CF فرکانس طبیعی و میزان تغییرات فرکانس طبیعی نanolوله عامل‌دار با 10 مولکول 1.2 برابر نanolوله با 2 مولکول است.

#### 4-3- اثر شعاع و تعداد جداره بر فرکانس طبیعی نanolوله کربنی عامل‌دار شده

به منظور مطالعه‌ی اثر شعاع و تعداد جداره بر روی فرکانس طبیعی نanolوله‌ی عامل‌دار شده در شرایط خلا و محیط آبی شکل‌های 10 و 11 برای نanolوله‌های (7و(7)، (12و(12) و دوجداره با شرط مرزی گیردار آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، تغییرات فرکانس طبیعی نanolوله‌های عامل‌دار شده نسبت به نanolوله‌های خالص در محیط آبی بسیار قابل توجه‌تر از تغییرات فرکانس طبیعی در خلا می‌باشد.

این در حالی است که تغییرات فرکانس طبیعی با افزایش تعداد مولکول‌های FMN در محیط خلا بسیار قابل توجه‌تر می‌باشد. در هر دو محیط خلا و آبی نanolوله با قطر بزرگ‌تر در اثر عامل‌دار کردن افت فرکانس بیشتری دارد. علاوه براین با مقایسه دو شکل 10 و 11 می‌توان دریافت که حضور مولکول‌های آب نیز بر اثر مولکول‌های FMN در کاهش فرکانس نanolوله‌ها می‌افزاید. برای مثال در شکل 10 و در شرایط خلا در نanolوله (7و(7)، (12و(12) و دوجداره، تغییرات فرکانس طبیعی نanolوله کربنی عامل‌دار با 10



**Fig. 10** The effects of radius and number of walls on the variation of frequency shift with number of FMN molecules in vacuum

شکل 10 اثر اندازه شعاع و تعداد جداره بر تغییرات شیفت فرکانس با تعداد مولکول-

- [16] W. Huang, S. Taylor, K. Fu, Y. Lin, D. Zhang, T. W. Hanks, A. M. Rao, Y. P. Sun, Attaching Proteins to Carbon Nanotubes via Diimide-Activated Amidation, *Nano Letters*, Vol. 2, No. 4, pp. 311-314, 2002.
- [17] S. Vardharajula, S. Z. Ali, P. M. Tiwari, E. Eroglu, K. Vig, V. A. Dennis, S. R. Singh, Functionalized carbon nanotubes: biomedical applications, *International Journal of Nanomedicine*, Vol. 7, No. 1, pp. 5361-5374, 2012.
- [18] Z. Gao, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, T. Serizawa, Noncovalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes in Aqueous Media Opens Application Roads in Nanobiomedicine, *Nanobiomedicine*, Vol. 1, No. 7, pp. 1-14, 2014.
- [19] Z. Gao, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, T. Serizawa, Noncovalent functionalization of disentangled boron nitride nanotubes with flavin mononucleotides for strong and stable visible-light emission in aqueous solution, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 3, No. 3, pp. 627-632, 2011.
- [20] H. J. Wang, X. K. Xi, A. Kleinhammes, Y. Wu, Temperature-induced hydrophobic-hydrophilic transition observed by water adsorption, *Science*, Vol. 322, No. 5898, pp. 80-83, 2008.
- [21] A. Striolo, A. A. Chialvo, K. E. Gubbins, P. T. Cummings, Water in carbon nanotubes: Adsorption isotherms and thermodynamic properties from molecular simulation, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, No. 23, pp. 234712, 2005.
- [22] T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, C. S. Jayanthi, M. Tang, S. Y. Wu, Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation, *Nature*, Vol. 405, No. 6788, pp. 769-772, 2000.
- [23] S.J. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, No. 1, pp. 1-19, 1995.
- [24] C. Grindon, S. Harris, T. Evans, K. Novik, P. Coveney, C. Laughton, Large-scale molecular dynamics simulation of DNA: implementation and validation of the AMBER98 force field in LAMMPS, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, Vol. 362, No. 1820, pp. 1373-1386, 2004.
- [25] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. J. Merz, D. M. Ferguson, et al., A second generation force field for the simulation of proteins and nucleic acids, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 117, No. 19, pp. 5179-5197, 1995.
- [26] C. L. Zhang, H. S. Shen, Predicting the elastic properties of double-walled carbon nanotubes by molecular dynamics simulation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 41, No. 5 pp. 055404, 2008.
- [27] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of liquids*, New York, Oxford Science Publishing, 1987.
- [28] W. G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, pp. 1695, 1985.
- [29] Y. Y. Zhang, C. M. Wang, V. B. C. Tan, Assessment of Timoshenko beam models for vibrational behavior of single-walled carbon nanotubes using molecular dynamics, *Advances in Applied Mathematics and Mechanics*, Vol. 1, No. 1, pp. 89-106, 2009.
- [30] R. Ansari, S. Ajori, B. Arash, Vibrations of single- and double-walled carbon nanotubes with layerwise boundary conditions: A molecular dynamics study, *Current Applied Physics*, Vol. 12, No. 3, pp. 707-711, 2012.
- [31] R. Ansari, S. Ajori, A molecular dynamics study on the vibration of carbon and boron nitride double-walled hybrid nanotubes, *Applied Physics A*, Vol. 120, No. 4, pp. 1399-1406, 2015.
- [32] R. Ansari, S. Ajori, A. Ameri, On the vibrational characteristics of single- and double-walled carbon nanotubes containing ice nanotube in aqueous environment, *Applied Physics A*, Vol. 121, No. 1, pp. 223-232, 2015.

نانولوله‌ی دوجداره بین تغییرات فرکانس نانولوله‌های تک جداره‌ی تشکیل دهنده‌ی آن است. همچنین، حساسیت تغییرات میزان تغییر فرکانس با افزایش تعداد مولکول‌های FMN برای نانولوله‌ی دوجداره کمتر از نانولوله‌ی تک جداره می‌باشد. شبیه‌سازی‌ها در محلول آبی نشان دادند که میزان کاهش فرکانس با حضور مولکول‌های آب به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش تعداد نانولوله‌ها تغییرات قابل توجه نمی‌باشد.

## 5- منابع

- A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, Logic circuits with carbon nanotube transistors, *Science*, Vol. 294, No. 5545, pp. 1317-1320, 2001.
- W. Aloui, A. Ltaief, A. Bouazizi, Transparent and conductive multi walled carbon nanotubes flexible electrodes for optoelectronic applications, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 64, No. 1, pp. 581-589, 2013.
- R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, et al., Carbon nanotube actuators, *Science*, Vol. 284, No. 5418, pp. 1340-1344, 1999.
- X. L. Xie, Y. W. Mai, X. Ping, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 49, No. 4, pp. 89-112, 2005.
- R. Andrews, M. C. Weisenberger, Carbon nanotube polymer composites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 8, No. 1, pp. 31-37, 2004.
- X. Zhang, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films, *The Journal of Physics and Chemistry B*, Vol. 108, No. 42, pp. 16435-16440, 2004.
- C. A. Dyke, J. M. Tour, Overcoming the insolubility of carbon nanotubes through high degrees of sidewall functionalization, *Chemistry*, Vol. 10, No. 4, pp. 812-817, 2004.
- V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vazquez, M. Prato, D. M. Guldi, A. Kukovecz, H. Kuzmany, Purification of HiPco carbon nanotubes via organic functionalization, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 48, pp. 14318-14319, 2002.
- Y. Gogotsi, J. A. Libera, A. Güvenç-Yazicioglu, C. M. Megaridis, In situ multiphase fluid experiments in hydrothermal carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 7, pp. 1021-1023, 2001.
- J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?, *Chemical Communication*, Vol. 2, No. 1, pp. 193-194, 2001.
- S. Ajori, R. Ansari, M. Darvizeh, Vibration characteristics of single-and double-walled carbon nanotubes functionalized with amide and amine groups, *Physica B*, Vol. 462, No. 1, pp. 8-14, 2015.
- S. Ajori, R. Ansari, Vibrational characteristics of diethyltoluenediamines (DETDA) functionalized carbon nanotubes using molecular dynamics simulations, *Physica B*, Vol. 459, No. 1, pp. 58-61, 2015.
- R. Ansari, S. Ajori, S. Rouhi, Structural and elastic properties and stability characteristics of oxygenated carbon nanotubes under physical adsorption of polymers, *Applied Surface Science*, Vol. 332, No. 1, pp. 640-647, 2015.
- J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, C. Kyeongjae, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, Vol. 287, No. 5453, pp. 622-625, 2000.
- B. F. Erlanger, B. X. Chen, M. Zhu, L. Brus, Binding of an Anti-Fullerene IgG Monoclonal Antibody to Single Wall Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, Vol. 1, No. 9, pp. 465-467, 2001.