



# Study of the Behavior of Graphdiyne Nanotubes in an Aqueous Environment: Car-Parrinello Molecular Dynamics Simulation

Fatemeh Houshmand<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Assistant professor, Department of Industrial Chemistry engineering, Technical and Vocational University, Tehran, Iran.

## ARTICLE INFO

**Received:** 03.08.2023

**Revised:** 05.08.2023

**Accepted:** 06.10.2023

**Keyword:**

Graphdiyne  
Graphdiyne Nanotube  
MD-simulation  
Car-Parinello Molecular  
Dynamics Simulation  
Quantum MD Simulation

**\*Corresponding Author:**

Fatemeh Houshmand

**Email:** [fhoushmand@tvu.ac.ir](mailto:fhoushmand@tvu.ac.ir)

## ABSTRACT

Graphdiyne nanostructures have been considered due to the predictions of quantum calculations regarding the occurrence of special electronic and structural features before the synthesis of these structures. Among these predicted nanostructures, graphdiyne nanotubes show special properties. There are limited studies on these new structures. In this research, an attempt was made to simulate the stable structure and behavior of graphdiyne nanotubes with different chirality in an aqueous environment. Bonding between graphdiyne nanotubes and water molecules is an endothermic process. In this investigation, NVT and NPT simulations were performed in order to study the accumulation of water molecules and their behavior in the walls and inside of different graphdiyne nanotubes. In addition, the effect of pressure on the water-nanotube system was investigated. The results showed that water molecules do not enter into small-diameter nanotubes and aggregate in the walls, and this is due to the hydrophobic property of smaller carbon nanotubes in contrast to the larger nanotubes. In addition, the positive effect of pressure at the constant temperature on the aggregation of water molecules inside graphdiyne nanotubes (2,0) was observed.



---

## EXTENDED ABSTRACT

---

### Introduction

The networks of the diacetylene-containing  $sp$ - and  $sp^2$ - carbon materials can be considered as the hexagons in graphene interconnected by acetylene linkages. These ( $sp^2$ - and  $sp$ -hybridized) carbon networks have high degrees of  $\pi$  conjugation, uniformly distributed pores, and tunable electronic properties, and they should have tunable or even enhanced performance compared with graphene. They have several potential applications such as energy storage materials, batteries, membranes and biological applications. Graphdiyne nanostructures have been considered due to the predictions of quantum calculations regarding the occurrence of special electronic and structural features before the synthesis of these structures. Two dimensional structures of this family have synthesized in the last decade. Graphdiyne nanostructures have been used in many electronic devices such as solar cells and sensors because of their unique electronic/photophysical properties and aggregation behavior. In 2010, GDY was synthesized on a large scale through homocoupling of hexaethynylbenzene on the surface of copper foil in the presence of pyridine.

### Methodology

Numerical simulations have been performed within density functional theory and time dependent density functional theory, mostly using the PBE generalized gradient approximation for the exchange-correlation functional. The isolated ion has been simulated using codes from the Quantum ESPRESSO package. The bulk of the simulations were performed with the `cp.x`, `pw.x`, and the TDDFT components of Quantum ESPRESSO, all based on the plane-wave pseudopotential method using periodic boundary conditions implemented with a (30, 30, 15) Å supercell. In vacuum, GDNTs is treated by neutralizing an otherwise charged supercell by a compensating uniform background. The solvated system is simulated by having the GDNT surrounded by 95 water molecules, mimicking the first solvation shell in the simulation cell. The resulting system consists of 430 atoms and 1000 electrons. The time evolution of the system is simulated using ab initio molecular dynamics within the Car-Parrinello scheme. The system is first thermalized at  $T = 300$  K for 3.5 ps using a Nose-Hoover thermostat starting from a molecular geometry obtained by hydrating the minimum-energy structure of GDNT. The equilibration phase is then followed by 20 ps of production run under constant-energy conditions.

### Results and discussion

Among recently predicted carbon- nanostructures, graphdiyne nanotubes show special properties. There are limited studies on these new structures. Two-dimensional structure of single layer graphdiyne (pGD) is defined by two lattice vectors  $a_1 = ax$  and  $a_2 = a/2(-x + 3^{1/2}y)$ , with  $a = 9.45$  Å. According to this definition for the chiral vector, zigzag nanotubes are represented by  $(n, n)$  and armchair ones by  $(n, 0)$ , which is opposite to carbon nanotubes. Numbers of carbon atoms in the unit cells of different chirality of GDNT are listed in Table1. Each two sequential structures with equal  $n$  has the same carbon atom in the unit

cell but with different edge shape and diameter. Each armchair nanotubes have 'n' complete hexagonal ring in its unit cell and each zigzag one has 'n' hexagonal ring at the edge of its unit cell. The diameter of nanotubes and number of unit cells are different to those of conventional carbon nanotubes.

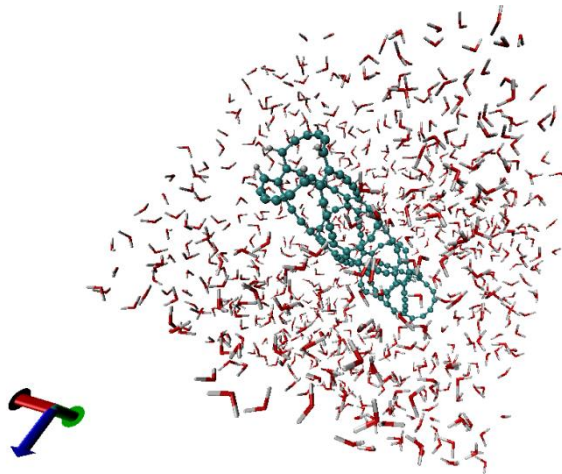


Figure 1. Super Cell GDNT (2,0) in simulation box.

Using time dependent DFT and DFT the stability and behavior of different chirality of GDNT in water solution have been simulated by cp.x code in quantum espresso package. Results show that the stability of graphdiyne nanotubes dramatically depends on the chirality of GDNTs. As the results of presence of water molecules in simulation supercell include GDNT, no static model can properly describe the effect of number of atoms and structure of GDNT. The thermal fluctuations via molecular dynamics indicates the stability of GDNT-water systems. Calculated mermin free energy and bonding energy of studied systems indicate that the minimum- energy structure of GDNTs is not dramatically different from vacuum supercells.

Table 1. The structural functions and strain energy, cohesive energy of studied GDNTs.

	No.atom	$E_f$	$d_t(\text{\AA})$	$P(\text{kbar}/\text{atom})$	$\Delta E_G$	$E_{\text{strain}}$	type	$E_{\text{coh}}(\text{eV}/\text{atom})$
GDNT (2,0)	72	-4/2188	6/02	-3/17	1	0/208	p	9/13
GDNT (2,2)	72	-2/9983	6/25	-8/15	0/7	0/287	n	9/08
GDNT (3,0)	108	-3/0380	8/24	-6/44	$\leq 1$	0/297	n	7/94
GDNT (3,3)	108	-1/8672	9/32	-8/70	$\leq 0/25$	0/301	p	8/01
GDNT (4,0)	144	-2/8848	10/69	-15/41	$\cong 0/5$	0/320	p	7/76
GDNT (4,4)	144	-1/0235	12/31	-12/52	0/6	0/330	n	7/08

**Conclusion**

In this research, NVT and NPT simulations were performed in order to study the accumulation of water molecules and their behavior in the walls and inside of different GDNTs. In addition, the effect of pressure on the water-nanotube system was investigated. The results showed that water molecules do not enter into the nanotubes with a small diameter and accumulate in the walls, and this is due to the hydrophobic property of the smaller GDNTs, while the larger diameter of nanotube do not show this feature. Furthermore, the positive effect of constant pressure on the accumulation of water molecules inside smaller GDNT such as GDNT (2,0) was observed.





شاپای الکترونیکی: ۲۵۳۸-۴۴۲۰

شاپای چاپی: ۲۳۸۲-۹۷۹۶



## مطالعه رفتار نانولوله‌های گرافداین در محیط آبی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی Car-Parrinello

فاطمه هوشمند\*<sup>۱</sup> ID

۱- استادیار، گروه علوم مهندسی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

چکیده	اطلاعات مقاله
<p>نانوساختارهای گرافداین به دلیل پیش‌بینی‌های محاسبات کوانتومی مبنی بر بروز خواص ویژه الکترونی و ساختاری قبل از سنتز این ساختارها مورد توجه بسیاری قرار گرفتند. از میان این نانوساختارهای پیش‌بینی شده، نانولوله‌های گرافداینی خواص ویژه-ای از خود نشان می‌دهند. مطالعات محدودی در مورد این ساختارهای نو وجود دارد. در این تحقیق سعی بر این شده است که پایداری ساختاری و رفتار نانولوله‌های گرافداینی با کایرالیته‌های مختلف در محیط آبی شبیه سازی شود. تشکیل پیوند بین نانولوله گرافداین و مولکول آب فرآیندی گرماگیر است. در این تحقیق، شبیه‌سازی‌های NVT و NPT به منظور مطالعه تجمع مولکول‌های آب و رفتار آنها در دیواره‌ها و داخل نانولوله‌های گرافداینی مختلف انجام شد. علاوه بر آن، اثر فشار روی سیستم آب-نانولوله بررسی شد. نتایج حاصله نشان داد که مولکول‌های آب به داخل نانولوله‌های با قطر کم وارد نمی‌شوند و در دیواره‌ها تجمع می‌کنند و این امر ناشی از خاصیت آبگریزی نانولوله‌های کربنی کوچک‌تر است در حالی که نانولوله‌های بزرگ‌تر این خاصیت را از خود نشان نمی‌دهند. همچنین اثر مثبت فشار در دمای ثابت روی تجمع مولکول‌های آب در داخل نانولوله‌های گرافداین (۲۰ و ۲) مشاهده شد.</p>	<p>دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۱۷  بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۱۸  پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۳/۲۰</p> <p><b>کلید واژگان:</b>  گرافداین  نانولوله‌های گرافداین  شبیه‌سازی دینامیک مولکولی  شبیه‌سازی کار-پارینلو  شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کوانتومی</p> <p>*<b>نویسنده مسئول:</b> فاطمه هوشمند  <b>پست الکترونیکی:</b>  <a href="mailto:fhoushmand@tvu.ac.ir">fhoushmand@tvu.ac.ir</a></p>





## مقدمه

در ۱۹۵۹ که ریچارد فاینمن سخنرانی‌اش را با عنوان «اتاق کاملی آن پایین وجود دارد» ارائه داد باور این که دنیایی در ابعاد اتمی می‌توان یافت، سخت می‌نمود. این باور که بتوان با کنار هم چیدن واحدهای اتمی به چرخنده‌های اتمی، نانو ماشین‌های حامل دارو، نانوغشاهای زیستی مصنوعی دست یافت، هنوز هم اندکی دور از واقعیت به نظر می‌رسد. با این وجود، با توجه به دامنه وسیعی از کاربردهای نو از مواد، نانو ساختارهای جدید پا به عرصه وجود نهاده‌اند. در هر عرصه‌ای که مواد موجود به دلیل ویژگی‌های ذاتی‌شان، محدودیت‌هایی در کارایی ایجاد کنند، محققان به ساخت و به وجود آوردن مواد جدید می‌اندیشند. به نظر می‌رسد که دنیای آینده، پر خواهد بود از نانو موادهایی که شاید به مخیله هیچ‌یک از محققان و دانشمندان امروز جهان خطور نکرده است.

علی‌رغم وجود ترکیبات پایدار آلوتروپ‌های کربن مانند الماس و گرافیت، که به صورت طبیعی در طبیعت وجود دارند، ترکیبات بسیار دیگری نیز از این آلوتروپ‌های در قرن اخیر ساخته شده‌اند و برخی دیگر نیز به‌طور نظری پیش‌بینی شده‌اند که در آینده‌ای نزدیک ساخته و تولید خواهند شد [۱؛ ۲]. حجم بسیار بالای این ترکیبات سبب شده است که عصر حاضر را برخی عصر آلوتروپ‌های کربن نامگذاری کنند [۳]. اصلی‌ترین آلوتروپ مصنوعی کربن گرافین است. گرافین، ورقه تک لایه‌ای از اتم‌های کربن است که در یک ساختار لانه زنبوری با هیبرید  $sp^2$  به یکدیگر متصل شده‌اند. این ساختار که در واقع سنگ بنای اولیه بلور گرافیت است، در سال ۲۰۰۴ کشف شد [۴] هرچند که استخراج گرافین و ایجاد محیطی برای ایجاد ساختارهای کامل آن هنوز متأثر از چالش‌های اقتصادی روش‌های موجود است [۵].

بنابراین ساختارهای خانواده گرافین، به مانند گرافین، صفحاتی تک اتمی از کربن است که با جایگزین کردن برخی از پیوندهای  $C = C = C$  در گرافین با پیوندهای استیلنی (گرافاین GY) یا پیوندهای دی استیلنی (گرافداین GDY) تولید می‌شوند. در هر دو مورد، شبکه ایجاد شده شامل دو نوع کربن هیبریدی اشباع نشده است: اتم با کوئوردیناسیون درجه ۳ و هیبرید  $sp^2$  و نیز اتم با کوئوردیناسیون درجه ۲ و هیبریداسیون  $sp$ .

در واقع این شبکه‌های صفحه‌ای کربن به عنوان یک سیستم بینابینی ( $sp^2 + sp$ ) دیده می‌شود؛ سیستمی بین دو آلوتروپ شناخته شده کربن یعنی گرافین (با هیبرید  $sp^2$ ) و کربن (با هیبرید  $sp$ ). این شبکه‌های صفحه‌ای ( $sp^2 + sp$ ) از کربن با یک پیوند  $\pi$  (با درجه بالا) و منافذ توزیع شده یکنواخت، دارای چگالی‌ای خیلی کمتر از گرافین و خواص الکترونی تنظیم‌پذیر هستند. امروزه پیش‌بینی می‌شود که این مواد برای ساخت موادی با کاربردهایی در زمینه‌های مختلف از جمله نانو الکترونیک و نیز به عنوان غشاء (به عنوان مثال برای جداسازی هیدروژن از گاز سنتز)، برای ذخیره‌سازی انرژی یا به عنوان کاندیدایی برای آند در باتری‌ها به کار روند. همچنین اعتقاد بر این است که فرم  $OD - 2D$  از  $GDY$  و  $GY$  می‌تواند در بسیاری از کاربردها با سیستم‌های  $sp^2$  معمولی مانند فلورن، نانو لوله‌ها و گرافین رقابت کند و نیازهای روز افزون به نانو مواد پایه کربن را برآورده سازد.

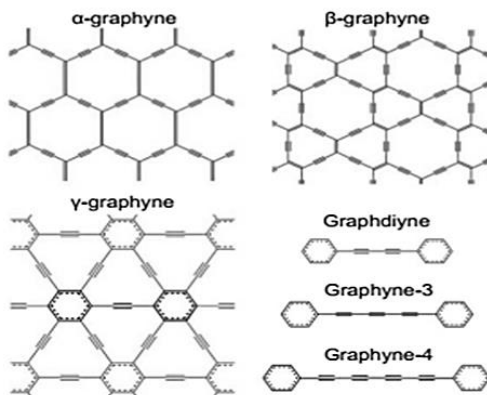
تاریخچه کشف خانواده آلوتروپ‌های ( $sp^2 + sp$ ) به دو دوره زمانی تقسیم می‌شود. دوره اول در سال ۱۹۸۷ آغاز شد، زمانی که بوگمن و همکارانش اولین مدل ساختاری از گرافاین را معرفی کردند [۶] و در مرحله دوم ده سال بعد از آن برای اولین بار (در سال ۱۹۹۷) ساختار گرافداین توسط هالی و همکارانش پیشنهاد شد.

این دو نوع شبکه نانویی با قطر تک اتمی ( $sp^2 + sp$ ) در حال حاضر به شدت مورد توجه مطالعات نظری و آزمایشگاهی هستند که از اواسط سال ۹۰ آغاز و در هزاره جدید ادامه یافته است. اولین شبیه‌سازی‌ها روی مواد گرافایینی و گرافدایینی در ابعاد مختلف - سه بعدی [۷] و ساختارهای تک بعدی [۸] نیز تنها در سال‌های اخیر انجام شده‌است. در آغاز دوره دوم (از سال ۲۰۰۸) دوباره تمایل برای مطالعه نظری و تجربی روی این دو ماده جدید در همان زمینه‌هایی که علاقه‌مندی برای مطالعه گرافین وجود داشت بالا گرفت و مطالعات جدید سیر صعودی را از لحاظ کمی و کیفی پیمود. تهیه نانو سیم‌های GDY با هدایت زیاد به عنوان مواد جدید در میدان‌های الکتریکی و فوتوالکتریکی [۹]



و تلاش برای استفاده از GDY به عنوان مواد سازنده سلول‌های خورشیدی [۱۰] پلیمری یا در کاتالیزورهای نوری نانوکامپوزیت [۱۱] ادامه دارد. در سال ۲۰۱۵ سنتز صفحات گسترده از نانو فیلم‌های پایدار گرافدین گزارش شد [۱۲]. اخیراً، لی و همکارانش تولید نانولوله‌های گرافدین را گزارش کردند [۱۳]. این سنتز با استفاده از واکنش در آند اکسید آلومینیوم که با مس کاتالیز شده است انجام می‌شود.

آلوتروپ‌های مختلفی از خانواده گرافاین پیش‌بینی و مطالعه شده‌اند (شکل ۱). رایج‌ترین نوع اعضای این خانواده دسته گاما هستند که اتصالات دای استیلنی در ساختار آنها وجود دارد. در مورد بقیه دسته‌ها، مثلاً آلفا، نوع دسته در نامگذاری ذکر می‌شود.



شکل ۱. ساختار برخی از اعضای خانواده گرافاین.

برخلاف گرافین، GDY و GY نیم‌رساناهایی با گاف مستقیم به ترتیب در نقاط  $M$  و  $\Gamma$  منطقه بریلوئن هستند و نیز کمترین مقدار گاف نواری در آنها با توجه به روش به کار رفته و توابع تبادل-همبستگی در محدوده  $0.46$  تا  $1/22$  الکترون ولت است.

نانوصفحه‌های گرافدین و گرافاین در خواص مکانیکی تفاوت‌هایی دارند. منشاء اصلی این تفاوت‌ها طول پل استیلنی در این ساختارها است. انتظار می‌رود که با افزایش طول این زنجیره مقاومت نانوصفحه در برابر نیروهای خارج صفحه‌ای و پیچشی کاهش یابد. با توجه به این پیش‌بینی، به نظر می‌رسد که ساخت نانولوله‌های گرافدین نسبت به گرافاین با چالش پایداری بزرگ‌تری همراه باشد. هرچند در مورد نانولوله‌های گرافاین خصلت ابرپلاستیکی شدن گزارش شده است. شاید بتوان در مورد گرافدین نیز این ویژگی را مشاهده کرد. در مطالعه‌ای که قبلاً روی نانولوله‌های گرافاین انجام شده است خواص الکترونی این ساختارها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴؛ ۱۵]. اما در زمینه مطالعه خواص و ویژگی‌های مختلف نانولوله‌های گرافدین، منابع تنها محدود به تعداد انگشت شماری نتایج تجربی سال‌های اخیر است. در مقایسه‌ای که بین خواص مکانیکی  $\gamma - GNT$  و  $\alpha - GNT$  انجام شد، ضریب سختی پیچشی  $\gamma - GNT$  تقریباً سه برابر بزرگ‌تر از  $\alpha - GNT$  است. با توجه به همین نتایج می‌توان پیش‌بینی کرد که این نتایج درباره گرافدین نیز صادق باشد. بنابراین، در این فصل نانولوله‌های  $\gamma - GDNT$  مورد مطالعه قرار گرفت. از آنجا که یک جنبه کلیدی در تعیین کاربردهای مختلف مواد، رفتار آنها با جریان مایع اطرافشان است، خاصیت آب‌گریزی یا آب دوستی نانوساختارهای جدید بسیار مورد توجه محققان قرار دارد. برهم‌کنش نانولوله‌های کربنی معمول با آب با استفاده از شبیه‌سازی‌های کلاسیکی و نیز روش‌های مختلف (تابعی چگالی و تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی) مطالعه شده است. می‌دانیم که محاسبات DFT برای سیستم‌های با تعداد الکترون‌های زیاد از نظر محاسباتی بسیار پرهزینه هستند و نیز همگرایی توابع حالت

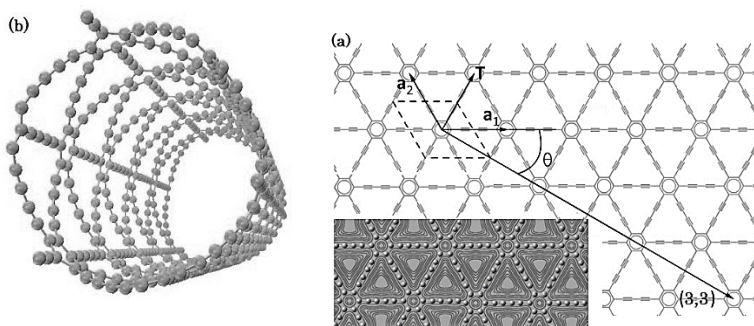
الکترونی اغلب در این سیستم‌ها یک مشکل چالش‌برانگیز است. به این دلیل، در این مطالعه از روش تنگابست مبتنی بر تابعی چگالی به منظور مطالعه رفتار نانولوله‌های گرافادین در محیط آبی استفاده شد.

## مواد و روش‌ها

با استفاده از بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو محاسبات DFT انجام شد. به منظور اندازه‌گیری و تعیین خواص الکترونی از تقریب گرادین تعمیم یافته و شبه پتانسیل نرم کانزروینگ استفاده شد. حد آستانه انرژی برابر  $60 \text{ eV}$  در نظر گرفته شد و از تقریب ابرسلول در محاسبات موج تخت استفاده شد. بهینه شدن ساختار تا رسیدن به نیروی وارده بر اتم‌ها در ساختار به مقدار کمتر از  $0.001 \text{ eV/au}$  ادامه یافت. نمونه‌برداری از فضای بریلوئن در راستای محور Z و با مش‌بندی  $1 \times 1 \times 1$  در روش مونخورست-پک انجام شد. ابر سلول مورد استفاده در این راستا درست برابر بردار کایرال نانولوله در نظر گرفته شد، در حالی که در راستاهای دیگر  $20 \text{ \AA}$  فضای خالی به ابعاد جعبه اضافه شد. نانولوله دسته‌سندلی (۰،۲) که با توجه به نتایج مطالعات قبلی [۱۵] از بقیه نانولوله‌های مورد مطالعه پایدارتر است، در جعبه شبیه‌سازی به صورت تصادفی در میان مولکول‌های آب قرار داده شد. کمترین فاصله مولکول‌های آب از مرکز نانولوله برابر قطر نانولوله به اضافه  $5 \text{ \AA}$  در نظر گرفته شد. در طول هر شبیه‌سازی اولیه، به منظور به تعادل‌رسانی، سیستم کلی در دما و حجم ثابت عمل می‌کند در نتیجه از هنگرد کانونی (NVE) استفاده شد. مدل توصیفی برای مولکول‌های آب مدل (TIP3P) استفاده شد. شرایط مرزی متناوب در راستای محور تناوب نانولوله اعمال شد. گام زمانی برای الگوریتم ورله  $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$  در نظر گرفته شد. به منظور مطالعه اثر فشار و دما روی جعبه شبیه‌سازی، از هنگردهای NVT و NPT استفاده شد.

## نتایج و بحث

با استفاده از همان روش ساخت نانولوله‌های کربنی معمول، یعنی رول کردن صفحات گرافینی، می‌توان نانولوله‌های گرافادین را نیز از صفحات گرافادینی ساخت. تنها تفاوت در این است که بردارهای کایرال در اینجا اندکی با بردارهای کایرال نانولوله‌های کربنی معمول متفاوت است.



شکل ۲. (a) بردارهای انتقال و کایرال برای نانولوله گرافادین (۳،۳) متوازی الضلاع نشان داده شده در شکل سلول واحد را نشان می‌دهد. (b) ساختار نانولوله زیگزاگ [۸] (۳،۳).

در مطالعه پیشین به صورت مفصل [۸] در مورد خواص ساختاری نانوصفحات گرافادینی (صفحات  $\gamma$  - گرافادین) بحث شد. همان‌طور که گفته شد ضریب سختی گرافادین تقریباً ۳۰٪ گرافاین است و بنابراین انتظار می‌رود که استحکام

آن نسبت به گرافین و گرافاین کاهش یابد. می‌دانیم که ساختار دو بعدی گرافداین با استفاده از بردار شبکه<sup>۳</sup> براوه  $\mathbf{a}_1$  و  $\mathbf{a}_2$  نیز بردار  $\mathbf{a}_2 = a/2(-\mathbf{x} + 3^{1/2}\mathbf{y})$  تعریف می‌شود؛ که در آن مقدار  $a = 9/45 \text{ \AA}$  [۱۶]. نانولوله GDNT با استفاده از بردار کایرال  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 - m\mathbf{a}_2$  تعریف می‌شود. با استفاده از این بردارها، می‌توان GDNT را از صفحه گرافداین ایجاد کرد. بر اساس این تعریف نانولوله‌های زیگزاگ با کایرالیته<sup>۴</sup>  $(n, n)$  و نانولوله‌های دسته‌سندلی با کایرالیته<sup>۴</sup>  $(n, 0)$  مشخص می‌شوند. این تعریف عکس تعریف ساختارهای لبه‌ای نانولوله‌های کربنی معمولی است. در بردار کایرال تعریف شده در بالا داریم:

$$|\vec{C}_h| = ac_h \quad c_h \equiv (n^2 + m^2 + nm)^{1/2} \quad (۱)$$

و نیز با استفاده از آن قطر نانولوله به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$d_t = ac_h/\pi \quad (۲)$$

زاویه کایرال برای نانولوله‌های گرافداین نیز به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\cos\theta = \frac{(2n + m)}{2c_h} \quad (۳)$$

که در آن با توجه به تقارن ساختار صفحات گرافداین زاویه کایرال بین  $0 \leq \theta \leq \pi/6$  قرار دارد. بردار انتقال لازم برای تولید نانولوله گرافداین از صفحات گرافداین به صورت زیر است:

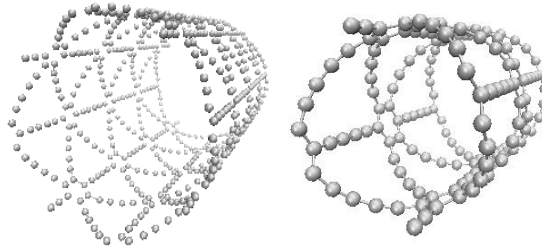
$$T = -\frac{2m + n}{d_R} a_1 - \frac{2n + m}{d_R} a_2 \quad (۴)$$

که در آن  $d_R = \gcd(-(2m + n) \ 2n + m)$ . طول بردار انتقال اندازه منطقه بریلوین نانولوله را مشخص می‌کند.

بردارهای کایرال و انتقال برای نانولوله گرافداین و نانولوله زیگزاگ (۳،۳) ایجاد شده در شکل ۳ به تصویر کشیده شده است. نکته<sup>۵</sup> جالب توجه در این ساختارها این است که دو ساختار دارای کایرالیته متوالی یا در واقع  $n$  برابر دارای تعداد اتم‌های کربن برابر در سلول واحدشان هستند و نیز تعداد حلقه‌های کامل شش‌تایی در این سلول واحد نانولوله برابر  $n$  است (به علاوه دو نیم حلقه شش‌تایی که در لبه‌های نانولوله قرار دارند). این در حالی است که در نانولوله‌های کربنی تعداد حلقه‌های شش‌تایی برابر است با نصف تعداد کربن‌های موجود در سلول واحد و در مورد نانولوله‌های گرافداین برابر است با یک دوازدهم تعداد کربن‌ها ( $N = N_c/12$ ). در واقع برای GDNT ها همواره داریم:  $N = N_c/24$  که در آن تعداد حلقه‌های کامل برابر با  $n$  و تعداد حلقه‌های لبه‌ای ناقص در ساختارهای لبه‌ای زیگزاگ برابر است با:

$$N = N_c/12 - 2n$$

در زیر شمایی از نانولوله‌های گرافداین با ساختارهای لبه‌ای متفاوت و قطرهای متفاوت آورده شده است (شکل ۳).



شکل ۳. ساختار GDNT (۲,۲)، GDNT (۳,۰) و GDNT (۴,۰). از چپ به راست [۱۷].

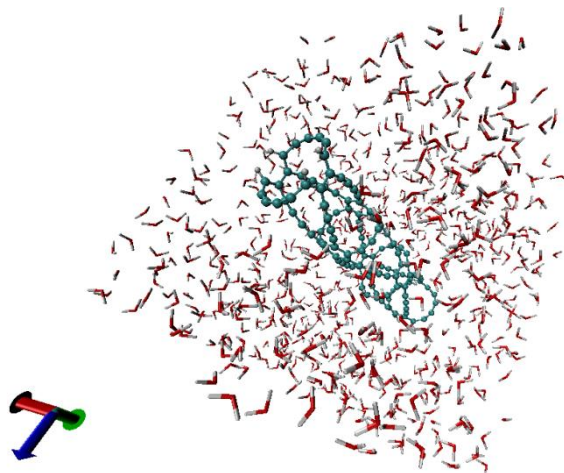
طبق تعریف بالا نانولوله‌های کایرال در این ساختارها دارای مؤلفه‌های کایرال برابر هستند که در این تحقیق در مورد این دسته از نانولوله‌ها مطالعه‌ای انجام نشد. در واقع در مورد نانولوله‌های (۳,۲) و نیز (۴,۳) پس از بهینه‌سازی ساختار لبه‌های نانولوله به شدت دچار تغییر ساختار شد. مطالعه و بررسی این ساختارها به بررسی‌های دقیق‌تری نیاز دارد. نتایج حاصل از محاسبه انرژی بستگی (جدول ۱) نشان می‌دهد که نانولوله‌های با قطر کوچک‌تر پایداری بیشتری دارند.

جدول ۱. تعداد اتم‌های ابرسلول، انرژی‌های بستگی (بر حسب الکترون ولت)، مقدار گاف انرژی (بر حسب الکترون ولت)، انرژی کشش (بر حسب الکترون ولت)، قطر، فشار وارد بر هر اتم، نوع نیم‌رسانا در نانولوله‌های گرافداین با کایرالته‌های مختلف.

کایرالته نانولوله	تعداد اتم	$E_f$	$d_t(\text{Å})$	$P(\text{kbar}/\text{atom})$	$\Delta E_G$	$E_{strain}$	type	$E_{coh}(eV/\text{atom})$
GDNT (۲,۰)	۷۲	۲۱۸۸/۴-	۶/۰۲	-۱۷/۳	۱	۰/۲۰۸	p	۹/۱۳
GDNT (۲,۲)	۷۲	۹۹۸۳/۲-	۶/۲۵	-۱۵/۸	۰/۷	۰/۲۸۷	n	۹/۰۸
GDNT (۳,۰)	۱۰۸	۰۳۸۰/۳-	۸/۲۴	-۴۴/۶	$\leq 1$	۰/۲۹۷	n	۷/۹۴
GDNT (۳,۳)	۱۰۸	۸۶۷۲/۱-	۹/۳۲	-۷۰/۸	$\leq 0/25$	۰/۳۰۱	p	۸/۰۱
GDNT (۴,۰)	۱۴۴	۸۸۴۸/۲-	۱۰/۶۹	-۴۱/۱۵	$\cong 0/5$	۰/۳۲۰	p	۷/۷۶
GDNT (۴,۴)	۱۴۴	۰۲۳۵/۱-	۱۲/۳۱	-۵۲/۱۲	۰/۶	۰/۳۳۰	n	۷/۰۸

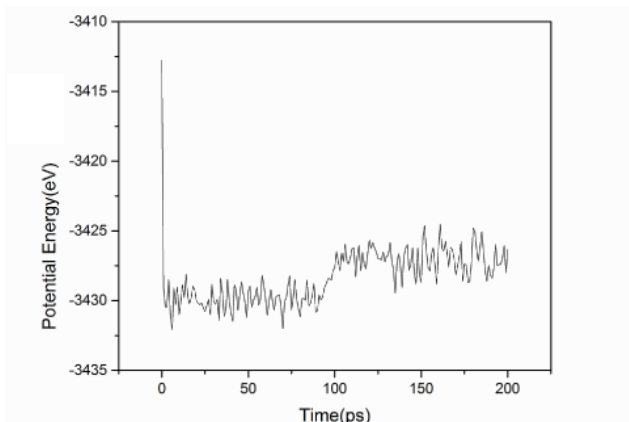
از میان نانولوله‌های مورد مطالعه، اغلب نانولوله‌های با ساختار لبه‌ای زیگزاگ دارای انرژی بستگی بالاتری هستند. این نکته به دلیل وجود زنجیره‌های استیلنی (n عدد) در لبه نانولوله عجیب به نظر می‌رسد. اما، نتایج حاصل از بهینه‌سازی ساختار نشان می‌دهد که این زنجیره در واقع به یک زنجیره دی‌آلکینی تبدیل می‌شود. انرژی بستگی نانولوله‌های گرافداین از نانولوله‌های کربنی معمولی با قطر برابر بیشتر است [۱۸]. این می‌تواند به دلیل وجود پیوندهای سه‌گانه در ساختار

گرافداین باشد. از سوی دیگر این پایداری می‌تواند به دلیل انرژی کرنش بالای ناشی از انحنای حلقه بنزنی در نانولوله‌های کربنی معمولی باشد. با افزایش قطر نانولوله، فشار وارد بر هر اتم افزایش می‌یابد. بنابراین، با افزایش قطر نانولوله تفاوت انرژی بستگی ساختارهای زیگزاگ و دسته‌صندلی کاهش می‌یابد.

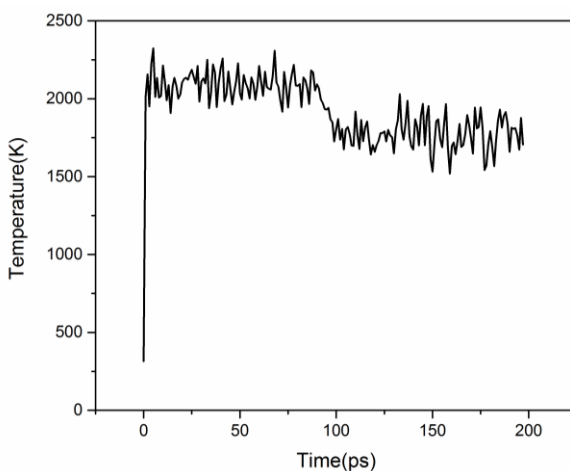


شکل ۴. نانولوله گرافداین (۲,۰) در جعبه شبیه‌سازی.

روش‌های مختلفی برای بررسی تعادل سیستم مورد مطالعه وجود دارد در این میان می‌توان از انرژی برای بررسی به تعادل رسیدن یک سیستم استفاده کرد. در اینجا سیستم نانولوله در آب در دمای  $300\text{ K}$  و در چگالی توده آب  $\rho_0 = 997\text{ Kg}/m^3$  انجام شد. طول جعبه‌ی شبیه‌سازی دو برابر طول سلول واحد در نظر گرفته شد (شکل ۴). جعبه در طول محور تناوب نانولوله تناوبی در نظر گرفته می‌شود. در هر شبیه‌سازی ابتدا به مدت  $200$  پیکوثانیه مرحله به حداقل‌رسانی انرژی به طول انجامید و پس از آن  $200$  پیکوثانیه مرحله به تعادل‌رسانی سیستم ادامه یافت. در انتها  $20$  نانوثانیه مرحله پایانی شبیه‌سازی انجام شد. در تمامی این مراحل هیچ‌یک از پارامترهای لازم برای به‌دست آوردن هامیلتونی سیستم تغییر داده نمی‌شود. در شکل زیر تغییرات انرژی پتانسیل در برابر زمان برای نانولوله‌ی گرافداین در محیط آبی نشان داده شده است. در ابتدا کاهش شدیدی در انرژی مشاهده می‌شود که به مراتب افت و خیزهای انرژی کاهش می‌یابد و بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی انرژی پتانسیل حول مقدار ثابتی نوسان می‌کند که بیانگر به تعادل رسیدن سیستم است.



شکل ۵. انرژی پتانسیل سلول شبیه‌سازی به عنوان تابعی از زمان.



شکل ۶. دمای جعبه شبیه‌سازی به عنوان تابعی از زمان.

همان‌طور که می‌دانیم برای مطالعه برهم‌کنش نانولوله - آب برهم‌کنش کربن-اکسیژن کلیدی‌ترین جمله پتانسیل را به‌دست می‌دهد. برهم‌کنش کربن-اکسیژن شامل یک جمله لنارد-جونز بین سایت‌های اکسیژن و کربن است.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{CO} \left[ \left( \frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

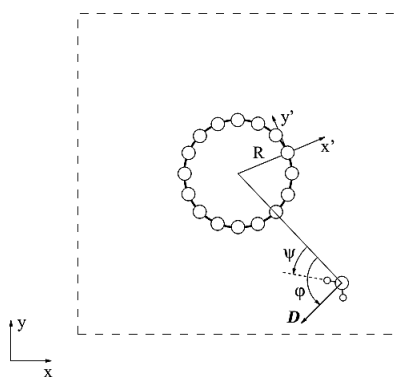
که در آن پارامترهای مربوط به برهم‌کنش‌های کربن-اکسیژن از [۱۹] به دست می‌آید و برهم‌کنش چهارقطبی بین اتم‌های کربن و بارهای جزئی روی اتم‌های اکسیژن و هیدروژن آب برابر است با:

$$U(r_\alpha, r_\beta) = \frac{1}{3} \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha, \beta} \theta_{\alpha, \beta} \frac{3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}}{r^5} \quad (6)$$

که در آن  $\alpha$  و  $\beta$  روی تمامی مختصات‌های کارتزینی پیمایش می‌شود و  $r$  فاصله‌ی بین موقعیت بار و موقعیت کربن چهارقطبی است.  $\delta_{\alpha\beta}$  تابع دلتا و  $\Theta_{\alpha\beta}$  تنسور ممان چهارقطبی است که در این محاسبه سیستم محلی مختصات مورد استفاده به صورتی انتخاب شده است که مرکز آن بر موقعیت چهارقطبی قرار دارد. توجه شود که تاثیر ممان چهارقطبی این است که سبب جذب بار مثبت به سمت دیواره‌های نانولوله می‌شود و برعکس بارهای منفی (اکسیژن) را از نانولوله دفع می‌کند.

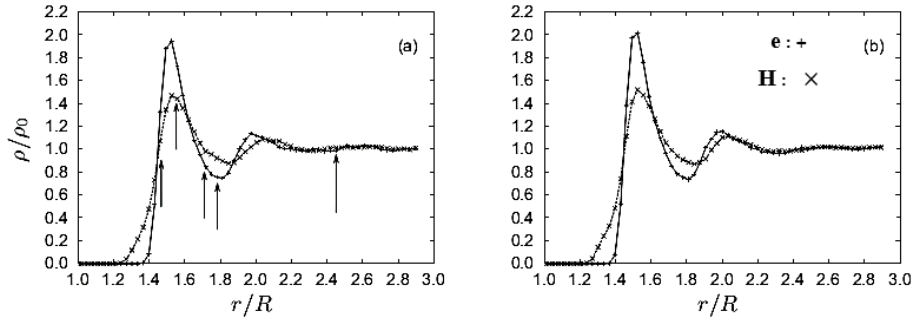
$$P(\cos\varphi) = \frac{\langle \cos\varphi \rangle_r + 1}{2}, P(\cos\psi) = \frac{\langle \cos\psi \rangle_r + 1}{2} \quad (7)$$

به منظور مطالعه اثر ممان دوقطبی روی خواص ساختاری آب و خط اتصال آب- نانولوله همان‌طور که در بالا شرح داده شد نانولوله‌ی گرافداین در محیط آبی شبیه‌سازی شد. شبیه‌سازی نانولوله در آب نوسانات میرای انرژی پتانسیل برهم‌کنش‌های لنارد-جونز کربن- کربن با یک فرکانس در دامنه  $200\text{cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. یک شبیه‌سازی جداگانه از نانولوله در فضای جعبه‌ی خلا به منظور تخمین ویژه فرکانس‌های نانولوله انجام شد. نتایج در قالب چگالی شعاعی و پروفایل‌های چگالی احتمال جهت‌گیری ممان دو قطبی آب ( $P(\cos\varphi)$ ) و جهت‌گیری پیوند OH ( $P(\cos\psi)$ ) در اطراف نانولوله مورد بررسی قرار داده شد (طبق شکل ۷).

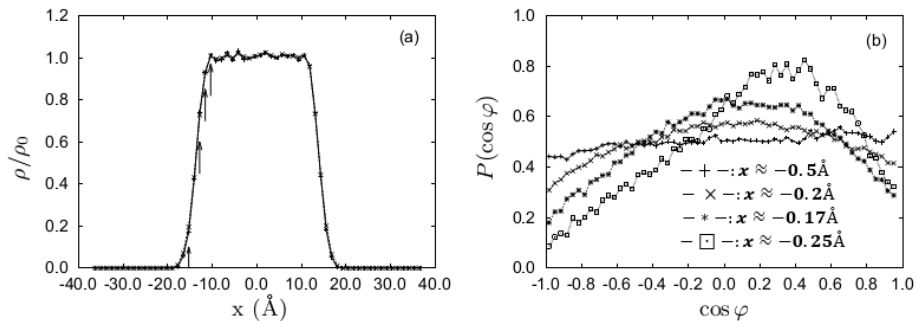


شکل ۷. طرح اولیه سیستم نانولوله- آب  $R$  شعاع نانولوله و  $D$  ممان دو قطبی آب است.  $(x', y')$  دستگاه مختصات محلی مورد استفاده در محاسبه برهم‌کنش‌های چهارقطبی است. خطوط خط‌چین موقعیت مرزهای تناوبی را نشان می‌دهد.

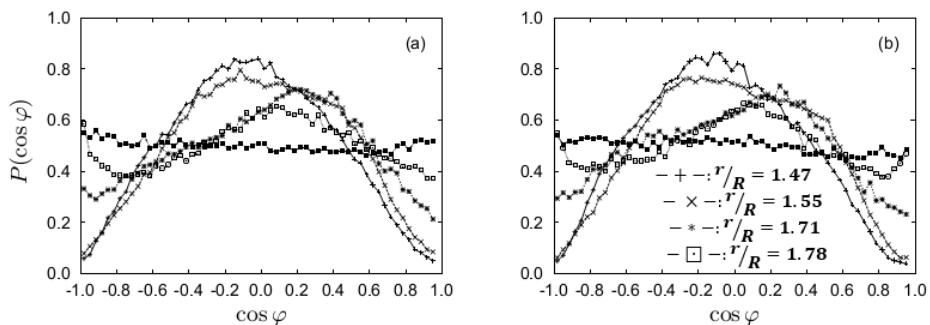
پروفایل‌های چگالی شعاعی برای اکسیژن و هیدروژن با در نظر گرفتن ممان چهارقطبی و بدون در نظر گرفتن ممان چهارقطبی آورده شده است (شکل ۸). ماکزیمم پروفایل‌های هیدروژن و اکسیژن در نزدیکی‌های خط اتصال بین نانولوله و آب تقریباً عمود بر هم هستند که این نشان دهنده این است که مولکول آب موازی با خط اتصال قرار دارند. این رفتار دقیقاً مخالف با آن چیزی است که در مرز بین بخار- مایع دیده می‌شود. در این نمودار رفتار لایه‌ای شدن آب کاملاً مشهود است و وجود اتم‌های هیدروژن در خارج از حد اتم‌های اکسیژن دیده می‌شود (در  $r/R < 1/4$ ).



شکل ۸. نمایه چگالی شعاعی آب. فلش‌ها موقعیت انبارک‌های استفاده شده در جهت‌گیری دوقطبی را مشخص می‌کند. (a) به استثنای ممان چهارقطبی (b) شامل ممان چهارقطبی.



شکل ۹. نمایه چگالی (a) و جهت‌گیری ممان دو قطبی آب (b) برای سطح مقطعی از آب. فلش‌ها در (a) موقعیت انبارک‌ها را نشان می‌دهند.

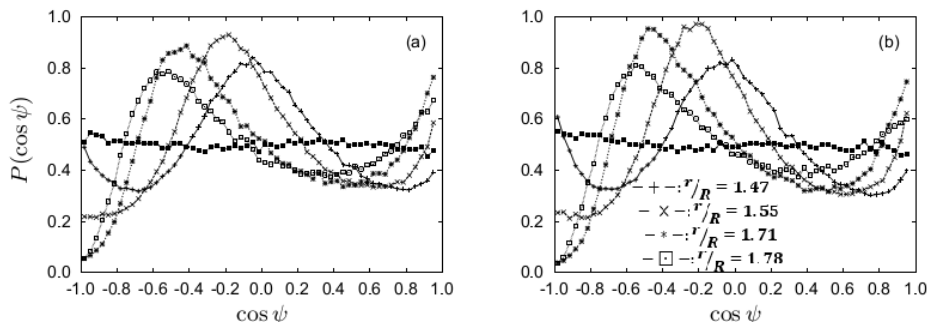


شکل ۱۰. جهت‌گیری ممان دو قطبی در فواصل مختلف از دیواره‌های نانولوله گرافدین (۴ و ۴) (a) بدون ممان چهارقطبی (b) با ممان چهارقطبی.

جهت مولکول‌های آب در مرز آب-کربن متأثر از جهت ممان دو قطبی آب است. مولکول‌های آب در نزدیکترین حالت به نانولوله ( $r/R = 1/47 - 1/55$ ) تمایل اندکی به سمت نانولوله نشان می‌دهند (به اندازه ۴ درجه) و در کمترین

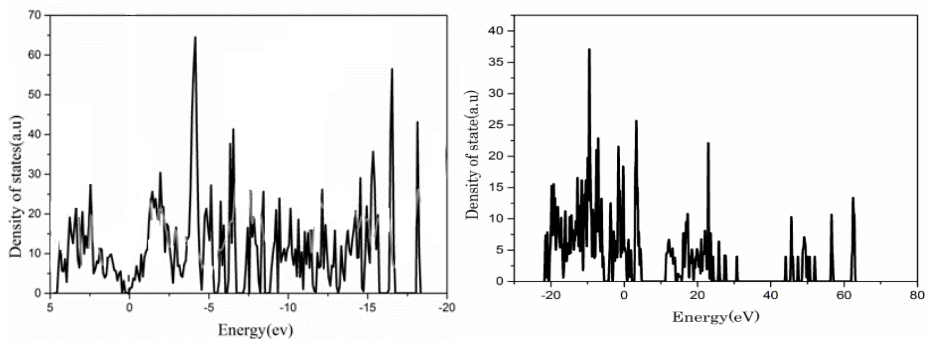


چگالی ( $r/R = 1/71 - 1/78$ ) به اندازه ۷۴ درجه به سمت نانولوله می‌چرخند. در واقع با توجه به نمودارهای این بخش می‌توان نتیجه گرفت که مولکول‌های آب در نزدیکی دیواره‌های نانولوله از سمت اتم‌های هیدروژن به نانولوله نزدیک می‌شوند و در واقع نانولوله گرافداین آبریز است.



شکل ۱۱. جهت‌گیری پیوند OH در فواصل مختلف از دیواره‌های نانولوله گرافداین (۲۰۲) (a) بدون ممان چهارقطبی (b) با ممان چهارقطبی.

کمترین انرژی آزاد مرمین (Mermin) برای سیستم‌های نانولوله-آب برابر با  $5771/8776 eV$  به دست آمد. انرژی آزاد نواری (E-TS) نیز برای این سیستم برابر با  $5736/3592 eV$  است. با توجه به انرژی آزاد سیستم پس از به تعادل رسانی، موقعیت بهینه مولکول‌های آب در جعبه شبیه‌سازی و بار خالص روی اتم‌های کربن نانولوله، نشان داده می‌شود که تشکیل پیوند بین نانولوله گرافداین و مولکول آب فرآیندی گرماگیر است. ( $+214/145$ ) در پایان هر یک از مراحل شبیه‌سازی می‌توان نمودار چگالی حالات سیستم را رسم کرد. هرچند پارامترهای لازم برای محاسبه هامیلتونی در تمامی مراحل با هم برابر هستند اما به دلیل تغییر در بار روی اتم‌ها چگالی حالات سیستم تغییرات اساسی می‌یابد.



شکل ۱۲. چگالی حالات‌ها برای سیستم نانولوله گرافداین (۳،۲) در محیط آبی (راست) و در محیط خلا (چپ).

با دقت در چگالی حالات‌ها برای نانولوله می‌توان دید که چگالی حالات‌ها برای نانولوله خالص با نانولوله احاطه شده توسط مولکول‌های آب کاملاً متفاوت است. چگالی حالات جزئی برای اتم‌های اکسیژن، هیدروژن و کربن می‌تواند اطلاعات دقیق‌تری در مورد سیستم در اختیار قرار دهد.

## نتیجه‌گیری

همان‌طور که نتایج نشان دادند، صفحات گرافداینی پایداری لازم برای رول شدن و تشکیل GDNT را دارا هستند. استفاده از نانولوله‌های گرافداینی در وسایل اپتوالکتریکی مانند سلول‌های خورشیدی و نیز فوتوآشکارسازها و بسیاری از کاربردهای دیگر منوط به پایداری این ساختارهای نانویی در آب است. همچنین رفتار نانولوله GDNT در کاپرالیته‌های مختلف در محیط آبی شبیه سازی شد. در این تحقیق، شبیه سازی‌های NVT و NPT به منظور مطالعه تجمع مولکول‌های آب و رفتار آنها در دیواره‌ها و داخل نانولوله‌های گرافداینی مختلف انجام شد. علاوه بر آن، اثر فشار روی سیستم آب-نانولوله بررسی شد. نتایج حاصله نشان داد که مولکول‌های آب به داخل نانولوله‌های با قطر کم وارد نمی‌شوند و در دیواره‌ها تجمع می‌کنند و این امر ناشی از خاصیت آبریزی نانولوله‌های کربنی کوچک‌تر است در حالی که نانولوله‌های بزرگ‌تر این خاصیت را از خود نشان نمی‌دهند. همچنین اثر مثبت فشار در دمای ثابت روی تجمع مولکول‌های آب در داخل نانولوله‌های گرافداین کوچکتر مانند نانولوله (۰ و ۲) مشاهده شد.

## References

- [1] Fischer, E. O. (1976). On the Way to Carbene and Carbyne Complexes. In F. G. A. Stone & R. West (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*. Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60647-4](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60647-4)
- [2] Shi, L., Rohringer, P., Suenaga, K., Niimi, Y., Kotakoski, J., Meyer, J. C., Peterlik, H., Wanko, M., Cahangirov, S., Rubio, A., Lapin, Z. J., Novotny, L., Ayala, P., & Pichler, T. (2016). Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. *Nature Materials*, 15(6), 634-639. <https://doi.org/10.1038/nmat4617>
- [3] Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9(11), 868-871. <https://doi.org/10.1038/nmat2885>
- [4] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.-E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [5] Lee, S.-M., Kim, J.-H., & Ahn, J.-H. (2015). Graphene as a flexible electronic material: mechanical limitations by defect formation and efforts to overcome. *Materials Today*, 18(6), 336-344. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.017>
- [6] Baughman, R. H., Bredas, J. L., Chance, R. R., Elsenbaumer, R. L., & Shacklette, L. W. (1982). Structural basis for semiconducting and metallic polymer dopant systems. *Chemical Reviews*, 82(2), 209-222. <https://doi.org/10.1021/cr00048a003>
- [7] Ivanovskii, A. L. (2013). Graphynes and graphdienes. *Progress in Solid State Chemistry*, 41(1), 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.001>
- [8] Jalili, S., Houshmand, F., & Schofield, J. (2015). Study of carrier mobility of tubular and planar graphdiyne. *Applied Physics A*, 119(2), 571-579. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-8992-8>
- [9] Qian, X., Ning, Z., Li, Y., Liu, H., Ouyang, C., Chen, Q., & Li, Y. (2012). Construction of graphdiyne nanowires with high-conductivity and mobility. *Dalton Transactions*, 41(3), 730-733. <https://doi.org/10.1039/C1DT11641J>
- [10] Luo, G., Zheng, Q., Mei, W.-N., Lu, J., & Nagase, S. (2013). Structural, Electronic, and Optical Properties of Bulk Graphdiyne. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(25), 13072-13079. <https://doi.org/10.1021/jp402218k>
- [11] Wang, S., Yi, L., Halpert, J. E., Lai, X., Liu, Y., Cao, H., Yu, R., Wang, D., & Li, Y. (2012). A Novel and Highly Efficient Photocatalyst Based on P25-Graphdiyne Nanocomposite. *Small*, 8(2), 265-271. <https://doi.org/10.1002/sml.201101686>

- [12] Qian, X., Liu, H., Huang, C., Chen, S., Zhang, L., Li, Y., Wang, J., & Li, Y. (2015). Self-catalyzed Growth of Large-Area Nanofilms of Two-Dimensional Carbon. *Scientific Reports*, 5(1), 7756. <https://doi.org/10.1038/srep07756>
- [13] Li, G., Li, Y., Qian, X., Liu, H., Lin, H., Chen, N., & Li, Y. (2011). Construction of Tubular Molecule Aggregations of Graphdiyne for Highly Efficient Field Emission. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(6), 2611-2615. <https://doi.org/10.1021/jp107996f>
- [14] Alaei, S., Jalili, S., & Erkoç, S. (2015). Study of the Influence of Transition Metal Atoms on Electronic and Magnetic Properties of Graphyne Nanotubes Using Density Functional Theory. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(6), 494-499. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2013.863767>
- [15] Wang, X-M., & Lu, S-S. (2013). Thermoelectric Transport in Graphyne Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(38), 19740-19745. <https://doi.org/10.1021/jp406536e>
- [16] Coluci, V. R., Galvão, D. S., & Baughman, R. H. (2004). Theoretical investigation of electromechanical effects for graphyne carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 121(7), 3228-3237. <https://doi.org/10.1063/1.1772756>
- [17] Houshmand, F., Friedman, R., Jalili, S., & Schofield, J. (2020). Exciton effect in new generation of carbon nanotubes: graphdiyne nanotubes. *Journal of Molecular Modeling*, 26(7), 171. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04401-9>
- [18] Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1998). *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press. <https://doi.org/10.1142/p080>
- [19] Vernov, A., & Steele, W. A. (1992). The electrostatic field at a graphite surface and its effect on molecule-solid interactions. *Langmuir*, 8(1), 155-159. <https://doi.org/10.1021/la00037a029>