



چهارمین همایش شیمی، مهندسی شیمی و نانو ایران، دانشگاه تهران

محاسبه ضریب انبساط حرارتی نانولوله های کربنی تک دیواره به منظور دارورسانی و درمان گرمانوری سرطان

مرادی، زینب^۱؛ واعظ زاده، مجید^۱؛ سعیدی، محمدرضا^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی: zeinabmoradi1991@gmail.com

استاد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی؛ majid@kntu.ac.ir

^۲ استادیار، دانشکده علوم، دانشگاه شاهد؛ m.saeidi@shahed.ac.ir

چکیده

نانولوله های کربنی تک دیواره (SWNTs) با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان به یکی از کاندیدهای اصلی برای دارورسانی و درمان گرمانوری سرطان تبدیل شده اند. SWNT ها جذب نوری زیاد در محدوده فرورسوخ نزدیک (NIR) از خود نشان می دهند و به وسیله جذب نور باعث ایجاد حرارت می شوند، در این صورت مطالعه خواص حرارتی نانولوله های کربنی اهمیت می یابد. هدف از ارائه این مقاله محاسبه تغییرات دمایی ضریب انبساط حرارتی SWNT ها می باشد. بر هم کنش های بین اتم های کربن به وسیله پتانسیل بس ذره ای برنر و مدل نوسانگر هارمونیک توصیف شده است. نتایج نشان می دهد که ضریب انبساط حرارتی (CTE) نانولوله های تک دیواره در رنج دمایی صفر کلوین تا ۶۰۰ کلوین مثبت می باشد و با افزایش دما، قطر و طول SWNT ها افزایش می یابد، این نتایج می توانند یکی از عوامل مهم رها شدن دارو از SWCNT ها در اثر حرارت تولید شده توسط تابش لیزر باشد.

کلمات کلیدی

نانولوله های کربنی تک دیواره، دارورسانی و درمان گرمانوری سرطان، ضریب انبساط حرارتی، پتانسیل برنر، تابش لیزر (NIR).

Calculation of Thermal expansion coefficient of carbon nanotubes in order to drug delivery and cancer photothermal therapy

Moradi, Zeinab¹; Vaezzadeh, Majid¹; Saeidi, Mohammadreza²

¹ Student of M.Sc., Faculty of Physics, K. N. Toosi University of Technology

² Professor, Faculty of Physics, K. N. Toosi University of Technology

³ Assistant Professor, Faculty of Basic Sciences, Shahed University

ABSTRACT

Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) due to their unique physical and chemical properties have become strongest candidates mainly in drug delivery and cancer photothermal therapy. SWNTs exhibit strong optical absorption in the near-infrared (NIR) regions and generated heat by light absorption; in this case, studying of the thermal properties of nanotubes are important. The purpose of this paper is calculation the coefficient of thermal expansion (CTE) of SWNTs. The interactions of the carbon atoms in SWNTs are described by Brenner many-body potential and harmonic oscillator model. The results show that the CTEs of SWNTs are positive in a wide range of temperature; therefor length and diameter of SWNTs increase with increasing temperature. These results could be one of the important reasons for the release of drug from nanotube by absorption of light.

KEYWORDS

Single-wall carbon nanotube, Drug delivery and cancer photothermal therapy, Coefficient of thermal expansion, Brenner potential, NIR laser irradiation.



۱- مقدمه

دارویی باشند با تابش لیزر و افزایش دما سرعت رهایی داروها از نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. [۲۰، ۲۱] با توجه به مطرح شدن تغییرات دمای در این روشها آگاهی از خواص حرارتی CNT ها از جمله ضریب انبساط حرارتی (CTE) به عنوان تابعی از دما بسیار مهم می‌باشد. با توجه به چالش آزمایش در مقیاس نانو و مدل سازی، مطالعات در مورد CTE نانولوله‌های کربنی نسبتاً محدود شده است و مطالعات تئوری اندکی بر روی CTE نانولوله‌های کربنی تک دیواره انجام شده است. Raravikar و همکارانش از شبیه سازی دینامیک مولکولی برای محاسبه CTE نانولوله‌های کربنی آرمیچری استفاده کرده اند و آنها دریافتند CTE در جهت شعاعی مقادیر کمتری نسبت به CTE در جهت طولی دارد و نانولوله‌ها با قطر کوچکتر دارای CTE بزرگتری می‌باشند [۲۲]. Schelling و همکارانش از شبیه سازی دینامیک مولکولی و دینامیک شبکه برای محاسبه CTE استفاده کردند و نتایج آنها نشان می‌دهد که ضریب انبساط حرارتی در راستای طولی در دمای اتاق منفی می‌باشد و در دمای بالاتر مثبت می‌گردد [۲۳]. در مطالعه ای دیگر Jin-Wu Jiang و همکارانش با استفاده از تقریب تابع گرین غیر تعادلی، در رنج دمای ۰ تا ۱۶۰۰ کلونین مقادیر مثبتی را برای CTE در جهت طولی گزارش کرده اند و CTE در جهت شعاعی را دمای اتاق منفی بدست آوردند [۲۴]. Chunyu Li و همکارش با بهره گیری از روش مکانیک سازه‌های مولکولی مقادیری مثبت برای ضریب انبساط حرارتی در هر دو جهت طولی و شعاعی ارائه کرده اند و مقادیر CTE طولی مقادیر بیشتری نسبت به جهت شعاعی دارد [۲۵]. در این مقاله ضریب انبساط حرارتی نانولوله‌های کربنی تک یواره با روش تحلیلی و با استفاده از متغیرهای ترمودینامیکی محاسبه می‌گردد.

۲- تئوری و مدل سازی

در نانولوله‌های کربنی، اتم‌های کربن در ساختاری استوانه‌ای آرایش یافته‌اند و اتم‌ها در دیواره این ساختار، شبیه به اتم‌ها در لایه‌های گرافیت قرار گرفته‌اند و شش ضلعی‌های منظم و پیوسته ای را تولید کرده‌اند [۴]. اتم‌ها با هیبریداسیون sp^2 به یکدیگر متصل شده‌اند و هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند برقرار کرده است. شکل (الف) اتم کربن A و سه همسایه اول این اتم را در ساختار SWNT نشان می‌دهد. به دلیل تناوب اتم‌ها در ساختار نانولوله، موقعیت همه اتم‌ها از حرکت انتقالی این چهار اتم نتیجه می‌شود و این چهار اتم موقعیت تمام اتم‌های موجود در نانولوله را توصیف می‌کنند. از آنجایی که SWNT می‌تواند به عنوان یک ورقه لوله شده گرافین در نظر گرفته شود، شکل (ب) به وسیله یک برش

در دهه گذشته، پیشرفت سریع فناوری نانو ایده‌های جذاب و فراوانی برای درمان بیماری‌ها به همراه داشته است. نانولوله‌های کربنی بنابر خواص ایده آل حرارتی، اپتیکی، الکتریکی، طیف سنجی و ساختاری خود برای طیف وسیعی از علوم از جمله نانوپزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱-۵]. نانولوله‌های کربنی به راحتی می‌توانند داخل سلول‌ها شوند [۶، ۷] و همین امر محققان بیوپزشکی را قادر ساخته با استفاده از CNTها، تکنولوژی جدیدی را برای تشخیص، کنترل و درمان بیماری‌ها از جمله سرطان توسعه دهند. [۸-۱۲] یکی از کاربردهای نانولوله‌های کربنی در امر دارورسانی و درمان گرمانوری سرطان می‌باشد [۱۳-۱۶]. فوتون‌ها در محدوده فرسرخ نزدیک (NIR) عمق نفوذ زیاد و جذب کمی در بافت‌های بیولوژیکی دارند و نانولوله‌های کربنی جذب نوری زیادی در این محدوده (۷۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر) از خود نشان می‌دهند و به محض تابش نور با طول موجی در این محدوده به واسطه جذب نور، تولید حرارت می‌کنند [۱۷، ۱۸] و بدین وسیله در سلول‌های سرطانی حاوی غلظت‌های مناسب از CNTها، تابش سبب تخریب حرارتی سلول‌ها می‌شوند. آزمایشات انجام شده بر روی مدل‌های حیوانی نشان می‌دهد که استفاده هم‌زمان از نانولوله‌ها به همراه تابش لیزر، اثرات درمانی بیشتری نسبت به استفاده از پرتو لیزر یا CNTها به صورت تنها دارند [۱۳]. Kam و همکارانش نشان دادند در صورتی که نانولوله‌های کربنی حاوی دارو باشند، افزایش دمای ناشی از تابش می‌تواند منجر به رها شدن داروها شود [۶]. در آزمایشی مشابه Chaban و همکارانش نشان داد که استفاده از لیزر NIR و حرارت تولید شده از آن باعث افزایش سرعت رهایی داروها از CNTها می‌گردد [۱۹]. Burke و همکارانش از نانولوله‌ها و تابش لیزر در محدوده NIR برای دارورسانی و درمان گرمانوری سرطان به طور هم‌زمان استفاده کردند. [۲۰]

تابش لیزر میتواند به دو روش اعمال گردد: روش اول قرار گیری در معرض تابش در محدوده نانو ثانیه است و در روش دوم تابش به مدت چند دقیقه ادامه می‌یابد. تابش نانو ثانیه لیزر معمولاً برای نابودی متاستاز و سلول‌های سرطانی تکی استفاده می‌شود که در این روش دما تا حد ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و با توجه به زمان اعمالی که در حد نانو ثانیه می‌باشد کمترین آسیب را به بافت‌های سالم اطراف وارد می‌کند. در روش دوم تابش لیزر برای چند دقیقه ادامه می‌یابد و برای نابودی سلول‌های سرطانی نسبتاً بزرگ استفاده می‌شود؛ محدوده تغییرات دمایی در این روش ۴۵ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در صورتی که نانولوله‌های کربنی حاوی مواد



$$|C_h| = \sqrt{C_h \cdot C_h} = \sqrt{n^2 a_1^2 + m^2 a_2^2 + nm(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2)} \quad (8)$$

و برای قطر SWNT داریم:

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} \quad (9)$$

زاویه θ برحسب کایرال تعریف می شود:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h| a_1} = \cos^{-1} \left(\frac{na_1^2 + m(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2)}{|C_h| a_1} \right) \quad (10)$$

موقعیت همه اتم ها در SWNT بوسیله $a_i (i=1, \dots, 5)$ تعیین می شود. طول پیوند اتم ها در ساختار استوانه ای نیز توسط این δ طول تعریف می شود. طول پیوند بین دو اتم با مختصات (R_x, θ_x, Z_x) و (R_y, θ_y, Z_y) در مختصات استوانه ای برابر است با:

$$r_{xy} = \sqrt{R_x^2 + R_y^2 - 2R_x R_y \cos(\theta_y - \theta_x) + (Z_y - Z_x)^2} \quad (11)$$

حال که روابط حاکم بر پیوندها و زاویه ها مشخص گردید با بهره گیری از پتانسیل بین اتمی برنر [۲۶]، انرژی ذخیره شده در پیوندها محاسبه می گردد. مطابق با پتانسیل برنر، انرژی ذخیره شده در پیوند AB تابعی از طول پیوند و زاویه پیوند مربوطه با پیوند همسایه می باشد:

$$V_{AB} = V(r_{AB}, \angle ABX) \quad (12)$$

X همسایه اول اتم های A و B می باشد، که این انرژی با استفاده از روابط زیر محاسبه می شود:

$$V(r_{ij}, \theta_{ijk}) = V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (13)$$

r_{ij} فاصله بین دو اتم i و j و θ_{ijk} زاویه بین پیوند i-j و پیوند های همسایه می باشد. V_A و V_R به ترتیب جمله های دافعه و جاذبه هستند و توسط روابط زیر بیان می شوند:

$$V_R(r) = \frac{D^{(e)}}{s-1} e^{-\sqrt{2}s \beta (r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (14-1)$$

$$V_A(r) = \frac{D^{(e)}}{s-1} e^{-\sqrt{2}s \beta (r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (14-2)$$

برنر پارامترهای $D^{(e)}$ و S و β و $R^{(e)}$ را با استفاده از فیت کردن با خواص فیزیکی شناخته شده از انواع مختلف کربن بدست آورده است [۲۷]. $R^{(e)}$ فاصله تعادلی دو اتم کربن می باشد. مقادیر این پارامترها در انتهای تعریف پتانسیل برنر آورده شده است. تابع $f_c(r)$ یک تابع چند ضابطه ای می باشد که توسط رابطه زیر داده می شود:

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{\pi(r-R^{(1)})}{(R^{(2)}-R^{(1)})} \right) \right) & R^{(1)} < r < R^{(2)} \\ 0 & r > R^{(2)} \end{cases} \quad (15)$$

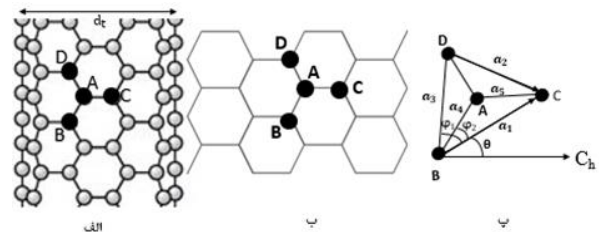
$R^{(1)}$ و $R^{(2)}$ بردهای موثر می باشد و مقادیر آنها به ترتیب برابر ۱٫۷ و

از SWNT در جهت محوری و پس از باز کردن به صورت یک صفحه مسطح می باشد. فاصله هر جفت از اتم های کربن در صفحه رول نشده متناظر با طول پیوند در SWNT می باشد. در نانولوله های کربنی طول پیوند و زاویه آن وابسته به کایرالیته و قطر نانولوله است و طول پیوندها ممکن است با یکدیگر برابر نباشند و زاویه پیوند از ۱۲۰ درجه منحرف شود در نتیجه شکل (۱ب) با یک ورقه گرافین متفاوت است. شکل (۱پ) اتم A به همراه سه همسایه اول آن را در صفحه رول نشده نشان می دهد. با توجه به ساختار SWNT از مختصات استوانه ای (R, θ, Z) استفاده می کنیم. $a_i (i=1, \dots, 5)$ نشان دهنده طول پیوند ها در صفحه رول نشده می باشند و از طریق آنها می توان طول و زاویه های دیگر را بدست آورد. زاویه های φ_1 و φ_2 برای نگاشت بین شکل الف و ۱ استفاده می شود:

$$\varphi_1 = \cos^{-1} \left(\frac{a_1^2 + a_2^2 - a_3^2}{2 a_1 a_2} \right), \quad \varphi_2 = \cos^{-1} \left(\frac{a_1^2 + a_4^2 - a_5^2}{2 a_1 a_4} \right) \quad (1)$$

مختصات شعاعی (R) همه اتم ها برابر نصف قطر (d_t) می باشد:

$$R_A = R_B = R_C = R_D = d_t \quad (2)$$



شکل (۱): الف) ساختار نانولوله کربنی ب) ساختار لوله نشده نانولوله پ) اتم A و همسایه های اول آن

با توجه به شکل (۱پ) مختصات محوری (Z) و زاویه قطبی (θ) ها برابر است با:

$$Z_A = a_4 \sin(\varphi_2 + \theta), \quad \theta_A = \frac{a_4 \cos(\varphi_2 + \theta)}{R_A} \quad (3)$$

$$Z_B = 0, \quad \theta_B = 0 \quad (4)$$

$$Z_C = a_1 \sin(\theta), \quad \theta_C = \frac{a_1 \cos(\theta)}{R_C} \quad (5)$$

$$Z_D = a_3 \sin(\varphi_1 + \theta), \quad \theta_D = \frac{a_3 \cos(\varphi_1 + \theta)}{R_D} \quad (6)$$

برای دست یابی به ساختار واقعی SWNT، باید قطر (d_t) و زاویه θ که وابسته به کایرالیته هستند، تعیین شوند. برای SWNT بردار کایرال (C_h) بوسیله بردارهای پایه a_1 و a_2 تعریف می شود:

$$C_h = na_1 + ma_2; \quad (n \leq |m| \leq 0) \quad (7)$$

n و m اعداد صحیح می باشند. طول بردار کایرال برابر محیط نانولوله می باشد:



چهارمین همایش شیمی، مهندسی شیمی و نانو ایران، دانشگاه تهران

۲-۱- محاسبه ضریب انبساط گرمایی

روش شرح داده شده در بخش قبل فقط برای تعیین طول پیوندها در دمای صفر مناسب می باشد. در دماهای بالاتر انرژی آزاد هلمهولتز به عنوان انرژی کل باید جایگزین عبارت V_{tot} شود. در این صورت انرژی کل سیستم برابر است با:

$$A = V_{tot} - TS \quad (21)$$

S آنتروپی سیستم و T دما می باشد. آنتروپی سیستم بر اساس مدل نوسانگر هماهنگ [۲۸] به صورت زیر تعریف می شود:

$$S = N K_B \sum_{k=1}^2 \left(\frac{h \omega_k}{4\pi k_B T} \left(\frac{h \omega_k}{e^{h \omega_k / 4\pi k_B T} - 1} \right) - \ln(1 - e^{-h \omega_k / 4\pi k_B T}) \right) \quad (22)$$

k_B ثابت بولتزمن و h ثابت پلانک می باشد:

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}, \quad h = 6.63 \times 10^{-34} J.s$$

ω_{ik} فرکانس ارتعاش اتم ها می باشد [۲۹] و برای محاسبه آن از رابطه زیر استفاده می کنیم:

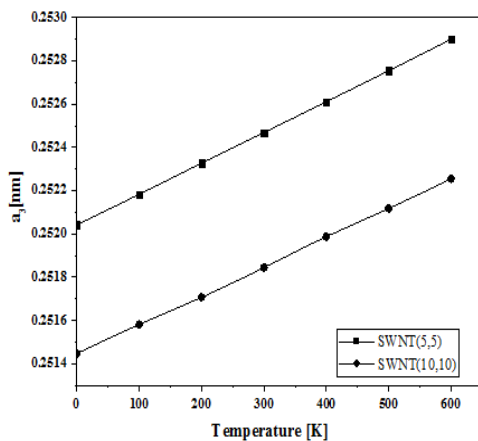
$$\left| \omega_{ik}^2 I - \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 V_{tot}}{\partial x_i \partial x_i} \right| = 0 \quad (23)$$

I ماتریس یکانی 3×3 می باشد. m_i جرم و x_i مختصات اتم i ام می باشد. ω حاصل از رابطه ۲۳ را در رابطه آنتروپی (۲۲) جای گذاری نموده و در نهایت با بهره گیری از رابطه مربوط به انرژی آزاد هلمهولتز (۲۱)، انرژی کل سیستم در دمای بالاتر از صفر کلونین حاصل می شود.

برای بررسی تغییرات طول پیوند کربن-کربن و مشاهده تغییرات این طول با دما، مینیمم مقدار رابطه (۲۱) را در دماهای مختلف محاسبه می نماییم:

$$\frac{\partial A}{\partial a_i} = 0; \quad a_i (i=1, \dots, 5) \quad (24)$$

نتایج نشان می دهد پنج طول a_i تابعی از دما می باشند.



شکل (۲): تغییرات دمایی طول a_3 برای نانولوله های آرمیچری

۲ آنگستروم می باشد و به دلیل اینکه طول r برای ساختار SWNT همواره کمتر از ۱٫۷ آنگستروم است، مقدار این تابع برای نانولوله های کربنی برابر یک می باشد. در رابطه (۱۳) عبارت \bar{B}_{ij} بیانگر یک رابطه بین اتم i و اتم j و محیط اطراف اتم i است و این ارتباط با عبارات زیر بیان می شود:

$$\bar{B}_{ij} = B_{ij} + B_{ji} \quad (16-1)$$

$$B_{ij} = (1 + \sum_{k=i,j} G(\theta_{ik}) f_c(r_{ik}))^{-5} \quad (16-2)$$

در رابطه (۱۶-۲)، k اتم کربنی به غیر از اتم i و z است و زاویه بین پیوند کربن $i-j$ و $i-k$ می باشد و تابع G توسط رابطه زیر محاسبه شده است:

$$G(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 (1 + \cos \theta)} \right) \quad (17)$$

برنر با استفاده از ثابت شبکه و انرژی پیوند گرافیت و الماس و ساختار مکعب مرکز حجمی و مکعب ساده کربن و انرژی تشکیل خلا گرافیت و الماس، پارامترهای $D^{(e)}$ ، β ، $R^{(e)}$ ، s ، δ ، a_0 ، c_0 و d_0 را تعیین نموده است:

$D^{(e)}$	β	$R^{(e)}$	s
6.325 eV	1.5 \AA^{-1}	1.315 \text{ \AA}	1.29

a_0	c_0^2	d_0^2	δ
0.011304	19	2.5	0.80469

جدول (۱): پارامترهای پتانسیل برنر

با استفاده از روابط ذکر شده برای پتانسیل برنر، انرژی اتم A برابر است با:

$$V_A = \frac{1}{2} (V_{AB} + V_{AC} + V_{AD}) \quad (18)$$

این انرژی وابسته به $a_i (i=1, \dots, 5)$ می باشد و انرژی کل نانولوله برابر می گردد با:

$$V_{tot} = \frac{N}{2} (V_{AB} + V_{AC} + V_{AD}) \quad (19)$$

N در رابطه بالا تعداد کل اتم های کربن در SWNT می باشد. برای بدست آوردن طول پیوند های کربن در نانولوله تک دیواره در حالت تعادل، از رابطه ۱۹ نسبت به طول های $a_i (i=1, \dots, 5)$ مشتق گرفته و حاصل را برابر صفر قرار می دهیم:

$$\frac{\partial V_{tot}}{\partial a_i} = 0; \quad i, j = A, B, C, D \quad (20)$$

در این صورت یک دستگاه ۶ معادله و ۶ مجهول غیرخطی خواهیم داشت و با حل عددی این دستگاه طول پیوند اتم های کربن در SWNT در حالت تعادل بدست خواهد آمد. نتایج محاسبات در جدول ۲ آورده شده است.



چهارمین همایش شیمی، مهندسی شیمی و نانو ایران، دانشگاه تهران

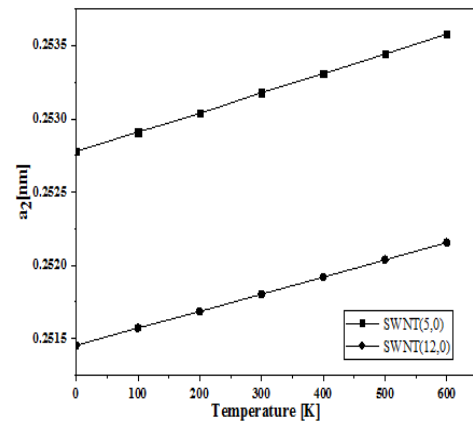
کایرالیته	قطر d_t (آنگستروم)	زاویه θ (درجه)	r_{AB} (آنگستروم)	r_{AC} (آنگستروم)	r_{AD} (آنگستروم)	$\angle BAC$ (درجه)	$\angle BAD$ (درجه)	$\angle CAD$ (درجه)
نانولوله	(۵.۰)	۰	۱,۴۶۶	۱,۴۶۶۹	۱,۴۵۴	۱۲۲,۸	۱۱۸,۶	۱۱۸,۶
زیگزاگی	(۱۲.۰)	۰	۱,۴۵۳۲	۱,۴۵۳۲	۱,۴۵۱۴	۱۲۰,۶	۱۱۹,۷	۱۱۹,۷
نانولوله	(۵.۵)	۲۹,۹	۱,۴۵۳۲	۱,۴۵۶۸	۱,۴۵۳۳	۱۱۹,۹	۱۲۰,۲	۱۱۹,۹
آرمیچری	(۱۰.۱۰)	۲۹,۹	۱,۴۵۱۳	۱,۴۵۲۱	۱,۴۵۱۳	۱۲۰,۰	۱۲۰,۰	۱۲۰,۰
نانولوله	(۶.۲)	۱۳,۶	۱,۴۵۶۴	۱,۴۵۹۱	۱,۴۵۳۰	۱۲۱,۱	۱۱۹,۱	۱۱۹,۸
کایرال	(۷.۵)	۲۴,۴	۱,۴۵۲۸	۱,۴۵۴۸	۱,۴۵۲۲	۱۲۰,۲	۱۱۹,۸	۱۲۰,۱

جدول (۲): زاویه ها و طول های پیوند نانولوله کربنی

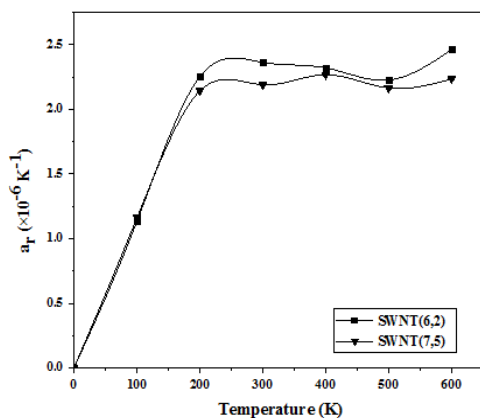
در رابطه (۸) قطر تابعی از پنج طول a_i می باشد، در نتیجه قطر تابعی از دما می باشد. CTE در جهت شعاعی برای SWNT ها با کایرالیته های مختلف برابر است با:

$$\alpha_{\text{radial}} = \frac{1}{d_c(T)} \frac{d(d_c(T))}{dT} \quad (25)$$

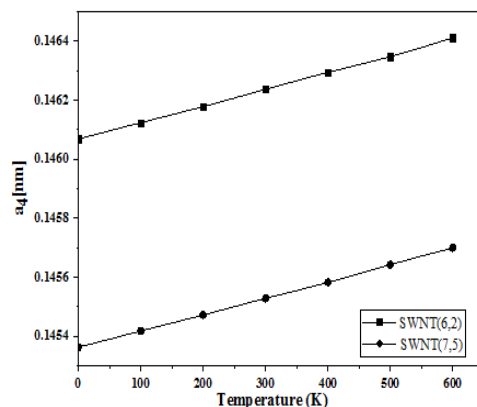
شکل های (۵)، (۶) و (۷) نشان می دهند نانولوله های کربنی با کایرالیته کوچکتر دارای CTE شعاعی بزرگتری هستند و با افزایش دما، شعاع آنها افزایش بیشتری می یابد و شکل (۸) بیانگر این است که CTE شعاعی برای نانولوله های زیگزاگی بیشتر از نانولوله های آرمیچری و کایرال می باشد.



شکل (۳): تغییرات دمایی طول a_2 برای SWNT های زیگزاگی



شکل (۵): تغییرات دمایی CTE شعاعی در SWNT کایرال



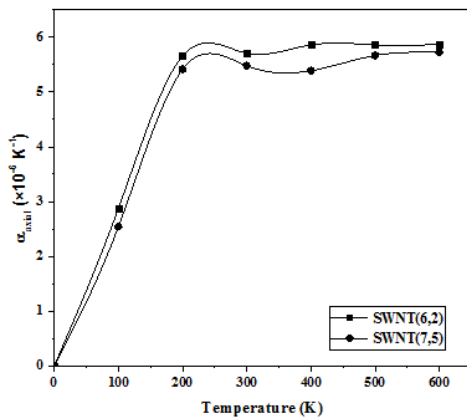
شکل (۴): تغییرات دمایی طول a_4 برای SWNT های کایرال



چهارمین همایش شیمی، مهندسی شیمی و نانو ایران، دانشگاه تهران

با توجه به زاویه θ که برای SWNT های مختلف متفاوت می باشد، CTE در جهت محوری برای آنها از روابط مختلف بدست می آید
 برای CTE محوری نانولوله کایرال داریم:

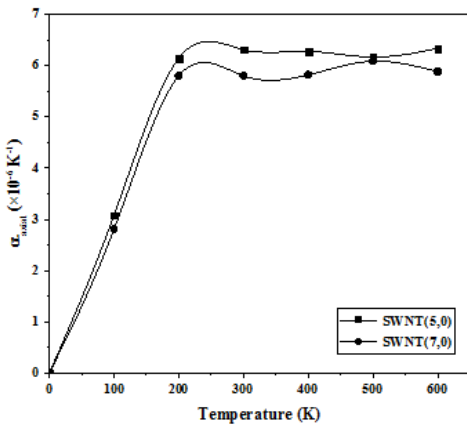
$$\alpha_{axial} = \frac{1}{a_3(T) \sin(\theta + \phi_1)} \frac{d(a_3(T) \sin(\theta + \phi_1))}{dT} \quad (26)$$



شکل (۹): تغییرات دمایی CTE محوری در کایرال SWNT

برای CTE محوری نانولوله های زیگزاگی داریم:

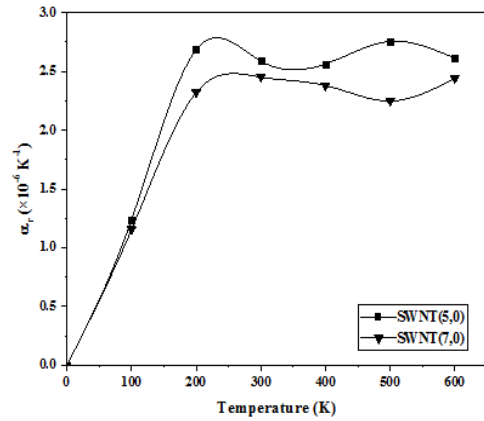
$$\alpha_{axial} = \frac{1}{a_3(T) \sin(\phi_1)} \frac{d(a_3(T) \sin(\phi_1))}{dT} \quad (27)$$



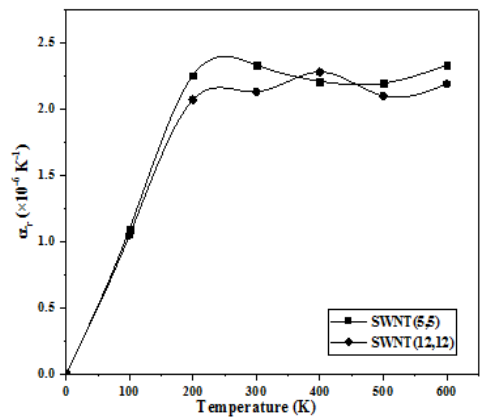
شکل (۲۰): تغییرات دمایی CTE محوری در SWNT زیگزاگی

CTE محوری نانولوله آرمیچری برابر است با:

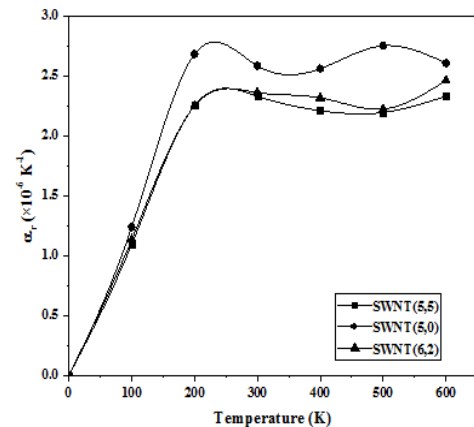
$$\alpha_{axial} = \frac{1}{a_3(T)} \frac{d(a_3(T))}{dT} \quad (28)$$



شکل (۶): تغییرات دمایی CTE شعاعی در SWNT زیگزاگی



شکل (۷): تغییرات دمایی CTE شعاعی در SWNT آرمیچری



شکل (۸): مقایسه CTE شعاعی در نانولوله ها با کایرالیتهی مختلف



تغییرات CTE بزرگتری نسبت به نانولوله های آرمیچری و کایرال داشته باشند.

۳- نتیجه و جمع بندی

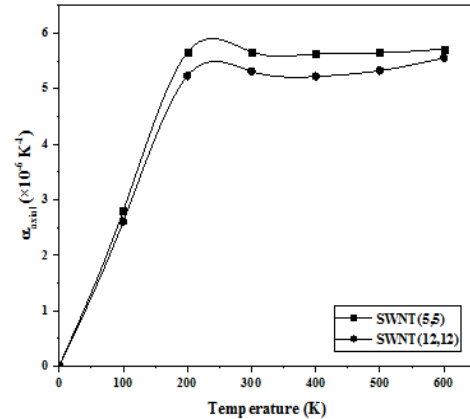
با توجه به نمودارهای (۲)، (۳) و (۴) طول انواع SWNT ها، تابعی از دما می باشد و نمودارهای (۸) و (۱۲) نشان می دهند نانولوله های کربنی در رنج دمای ۰ تا ۶۰۰ کلوین دارای CTE شعاعی و محوری مثبت می باشند و در نتیجه افزایش دما باعث افزایش فاصله بین اتم های کربن در جهت شعاعی و محوری می گردد و آزادی بیشتر اتم های کربن و افزایش فاصله پیوندها در حالت تعادل می تواند یکی از عوامل رهایی محموله های دارویی بارگذاری شده داخل و روی نانولوله در نظر گرفته شود. کاربرد دیگر، در هنگام بکار گیری روش تابش لیزر نانوثانیه برای درمان سلول های سرطانی تکی است که می توانیم با توجه به ابعاد موضع درمانی از نانولوله هایی با تغییرات طولی و شعاعی مناسب تر استفاده کنیم.

فهرست علائم

CTE	ضریب انبساط حرارتی (یک بر کلوین)
CNT	نانولوله کربنی
NIR	محدوده فروسرخ نزدیک
SWNT	نانولوله های کربنی تک دیواره

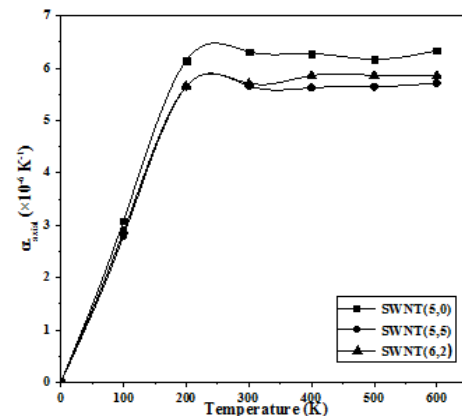
۴- مراجع

1. Eatemadi, A., et al., *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications*. Nanoscale Res Lett, 2014. **9**(1): p. 393.
2. He, H., et al., *Carbon nanotubes: applications in pharmacy and medicine*. BioMed research international, 2013. **2013**.
3. Heller, D.A., et al., *Single-walled carbon nanotube spectroscopy in live cells: towards long-term labels and optical sensors*. Advanced Materials, 2005. **17**(23): p. 2793-2799.
4. Odom, T.W., et al., *Structure and electronic properties of carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(13): p. 2794-2809
5. Popov, V.N., *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **43**(3): p. 61-102.
6. Kam, N.W.S. and H. Dai, *Carbon nanotubes as intracellular protein transporters: generality and biological functionality*. Journal of the American Chemical Society,



شکل (۱۱): تغییرات دمایی CTE محوری در SWNT آرمیچری

شکل های مربوط به تغییرات دمایی ضریب انبساط حرارتی محوری بیانگر این است که CTE محوری نیز مانند شعاعی برای کایرالیته های کوچکتر، بیشتر می باشد و برای نانولوله ها با کایرالیته متفاوت نیز با توجه به شکل زیر تغییرات CTE محوری برای نانولوله زیگزاگی بیشتر از دو نوع دیگر می باشد.



شکل (۱۲): مقایسه CTE محوری در نانولوله ها با کایرالیته مختلف

اندازه انواع مختلف نانولوله های کربنی تک دیواره با افزایش دما در راستای محوری و شعاعی افزایش می یابد و SWNT های زیگزاگی افزایش بیشتری در هر دو راستا نشان می دهند و SWNT های آرمیچری نیز افزایش طول کمتری در راستای محوری و شعاعی دارند. با توجه به نتایج به بدست آمده مولفه های بردار کایرال (n,m) نقش مهمی در تغییرات دمایی CTE دارند هر چه n و m کوچکتر باشند تغییرات ضریب انبساط بیشتر خواهد بود. مورد دیگری که بر CTE تاثیر گذار می باشد نحوه پیچش (θ) نانولوله های کربنی است که باعث می شود نانولوله های زیگزاگی



- nanotubes and near-infrared radiation*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. 106(31): p. 12897-12902.
21. Biris, A.S., et al., Nanophotothermalysis of multiple scattered cancer cells with carbon nanotubes guided by time-resolved infrared thermal imaging. *Journal of biomedical optics*, 2009. 14(2): p. 021007-021007-6.
22. Raravikar, N.R., et al., Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2002. 66(23): p. 235424.
23. Schelling, P. and P. Keblinski, Thermal expansion of carbon structures. *Physical Review B*, 2003. 68(3): p. 035425.
24. Jiang, J.-W., J.-S. Wang, and B. Li, Thermal expansion in single-walled carbon nanotubes and graphene: Nonequilibrium Green's function approach. *Physical Review B*, 2009. 80(20): p. 205429.
25. Li, C. and T.-W. Chou, Axial and radial thermal expansions of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2005. 71(23): p. 235414.
26. Brenner, D.W., Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, 1990. 42(15): p. 9458.
27. Brenner, D. Atomic Scale Calculations in Materials Science. in *MRS Symp. Proc.* eds. by J. Tersoff, D. Vanderbilt and V. Vitek. 1989.
28. Pathria, R.K., *Statistical mechanics*. 1972: Elsevier.
29. Fowles, G.R. and G.L. Cassiday, *Analytical mechanics*. 1999: Saunders college.
2005. 127(16): p. 6021-6026.
7. Lacerda, L., et al., *Carbon nanotube cell translocation and delivery of nucleic acids in vitro and in vivo*. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. 18(1): p. 17-22.
8. Tilmaciu, C.-M. and M.C. Morris, *Carbon nanotube biosensors*. *Frontiers in chemistry*, 2015. 3.
9. Yang, Z., et al., *Pharmacological and toxicological target organelles and safe use of single-walled carbon nanotubes as drug carriers in treating Alzheimer disease*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2010. 6(3): p. 427-441.
10. Liu, Z., K. Yang, and S.-T. Lee, *Single-walled carbon nanotubes in biomedical imaging*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(3): p. 586-598.
11. Koyama, S., et al., *Medical Application of Carbon-Nanotube-Filled Nanocomposites: The Microcatheter*. *Small*, 2006. 2(12): p. 1406-1411.
12. Galano, A., *Carbon nanotubes: promising agents against free radicals*. *Nanoscale*, 2010. 2(3): p. 373-380.
13. Zhou, F., et al., *Cancer photothermal therapy in the near-infrared region by using single-walled carbon nanotubes*. *Journal of biomedical optics*, 2009. 14(2): p. 021009-021009-7
14. Singh, R. and S.V. Torti, *Carbon nanotubes in hyperthermia therapy*. *Advanced drug delivery reviews*, 2013. 65(15): p. 2045-2060.
15. Madani, S.Y., et al., *A new era of cancer treatment: carbon nanotubes as drug delivery tools*. *Int J Nanomedicine*, 2011. 6: p. 2963-2979.
16. Liu, Z., et al., *Carbon materials for drug delivery & cancer therapy*. *Materials today*, 2011. 14(7): p. 316-323
17. König, K., *Multiphoton microscopy in life sciences*. *Journal of microscopy*, 2000. 200(2): p. 83-104.
18. Kam, N.W.S., et al., *Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005. 102(33): p. 11600-11605.
19. Chaban, V.V., et al., *Heat-driven release of a drug molecule from carbon nanotubes: a molecular dynamics study*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. 114(42): p. 13481-13486.
20. Burke, A., et al., *Long-term survival following a single treatment of kidney tumors with multiwalled carbon*