

## مطالعه نظری رفتار دینامیکی و الکترونی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره برای حذف ماده رنگزای ۴- (فنیل دی آزنیل) آنیلین از محیط‌های آبی

فاطمه آذرخشی<sup>۱\*</sup>، مهرانوش خالقیان<sup>۲</sup>، شاداب شهسوازی<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه شیمی، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران، کد پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹۵

۲- استادیار، گروه شیمی، واحد اسلامشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اسلامشهر، ایران، صندوق پستی: ۱۹۶۱۵-۱۱۹۴

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران، کد پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۹/۱۶

### چکیده

در این تحقیق اثرات نامستقرشدن الکترونی بر روی خواص ساختاری، الکترونی و میزان واکنش‌پذیری ماده رنگزای ۴- (فنیل دی آزنیل) آنیلین در حضور نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره زیگزاگ (۵,۰) با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی تئوری تابع چگالی الکترون، مورد مطالعه قرار گرفت. محاسبات توابع ترمودینامیکی و فرکانس‌های ارتعاشی در فاز گازی و حلال انجام شد. تعیین رفتار دینامیکی و الکترونی نانولوله‌های کربنی در واکنش با ماده رنگزای زرد آنیلین، از طریق تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی، مشخصه‌های ساختاری و انرژی حلال‌پوشی، میزان هدایت الکتریکی، انرژی‌های الکترونی و انرژی جذب در طی واکنش صورت گرفت. نتایج نشان داد که واکنش جذب ماده رنگزای آزو بر سطح نانولوله کربنی در فاز گازی و حلال از نظر انرژی مطلوب می‌باشد. انرژی جذب برای ساختار بهینه ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی در فاز گازی ۳,۹۲۲ - کیلوکالری بر مول و در فاز حلال ۴,۶۱۲ - کیلوکالری بر مول، نشان داد که واکنش جذب فیزیکی است.

واژه‌های کلیدی: ماده رنگزای آزو، انرژی جذب، رسانایی الکتریکی، نانولوله‌های کربنی، تئوری تابع دانسیته الکترون.

## Theoretical Study of the Dynamic and Electronic Behavior of Single-Wall Carbon Nanotubes for Removal of 4-(Phenyldiazenyl) Aniline Dye from Aqueous Mediums

F. Azarakhshi<sup>1\*</sup>, M. Khaleghian<sup>2</sup>, Sh. Shahsavari<sup>3</sup>

1- Department of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, P. O. Code: 33817-74895, Varamin, Iran

2- Department of Chemistry, Islamshahr Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 19615-1194, Islamshahr, Iran

3- Department of Chemical Engineering, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, P. O. Code: 33817-74895, Varamin, Iran

Received: 20-11-2018

Accepted: 16-03-2019

Available online: 07-12-2019

### Abstract

In this study the impacts of the electron delocalization on the structural and electronic properties and reactivity of 4-(Phenyldiazenyl) aniline in the reaction with (5, 0) zigzag open-end single wall carbon nanotubes (SWCNTs) was studied based on the Density Functional Theory (DFT) calculations. Calculation of the thermodynamic functions and the vibrational frequency in the gas and solvent phase was carried out. In order to determinate the dynamic and electron behavior of carbon nanotubes in reaction with yellow aniline, structural parameters and solvent energy of the reaction compounds and the total electronic energy, adsorption energies ( $E_{Ad}$ ) were calculated. The results show that the reaction of adsorption of azo color on the surface of carbon nanotubes in the gas phase and solvent in terms of energy is desirable. The adsorption energy for the optimized structure of azo dye-CNT was calculated -3.953 and -4.612 (kcal/mol) in the gas and aqueous phase respectively, and results showed that the physical adsorption reaction was occurred. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 223-240©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Azo dye, Adsorption energy, Conductivity, Carbon nanotubes, Density functional theory.

\*Corresponding author: [fa\\_azarakhshi@yahoo.com](mailto:fa_azarakhshi@yahoo.com)

[fa\\_azarakhshi@iauvaramin.ac.ir](mailto:fa_azarakhshi@iauvaramin.ac.ir)

## ۱- مقدمه

یکی از عمده‌ترین صنایع آلاینده محیط‌زیست پساب‌های صنعتی می‌باشد. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از صنایع مهم و پایه بوده و یکی از شاخصه‌های توسعه هر کشوری محسوب می‌شود. سایر صنایع از قبیل صنایع تولید مواد آرایشی، چرم‌سازی، داروسازی، کاغذسازی و کارخانه‌های تولید رنگ نیز پساب رنگی تولید می‌کنند [۱]. با توجه به محدودیت منابع آبی و گسترش روزافزون واحدهای صنعتی، افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی و آلوده شدن منابع آب از معضلات محیط‌زیست محسوب می‌شود. در میان آلاینده‌های متفاوت، مواد رنگزا در زمره ترکیبات معدنی و به ویژه آلی بوده که سالیانه حدود  $7 \times 10^5$  تن در سراسر جهان در بخش‌های گوناگون زندگی روزمره انسان‌ها تولید می‌شوند [۱]. مواد رنگزا ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج ۷۰۰-۳۵۰ نانومتر (نور مرئی) جذب نموده و به عنوان یکی از مشکلات اساسی زیست‌محیطی محسوب می‌گردند. مواد رنگزا براساس ساختار شیمیایی به ۳۰-۲۰ گروه عمده همچون؛ اسیدی، قلیایی، فعال، دیسپرس، آزو، دی آزو و کمپلکس‌های فلزی تقسیم می‌شوند [۲]. از جمله مواد رنگزا که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌توان به مواد رنگزای گروه آزو اشاره نمود. این ترکیبات یکی از بزرگ‌ترین گروه مواد رنگزای مصنوعی را به خود اختصاص داده و با یک یا تعداد بیشتری پیوند آزو ( $-N=N-$ ) قابل شناسایی می‌باشند [۳]. مواد رنگزای آزو عمدتاً دارای یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند که به دلیل سمیت و تجزیه‌ناپذیری، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط زیست شوند، می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد نمایند [۴]. تخلیه پساب‌های حاوی مواد رنگی به دریاچه‌ها و رودخانه‌ها موجب کاهش انتقال نور، کاهش میزان اکسیژن محلول و افزایش اکسیژن‌خواهی شیمیایی شده و از این طریق زندگی آبزیان را مختل می‌نماید. به علاوه محققان دریافته‌اند که برخی از مواد رنگزا می‌توانند در طی فرآیند تجزیه احیایی، آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا تولید کنند. لذا بدون تصفیه کامل و مناسب، این ترکیبات قادرند برای مدت زمان بسیار طولانی و به صورت پایدار در محیط باقی بمانند [۵، ۶]. ترکیبات رنگی ساختارهای مقاوم و پیچیده‌ای دارند، به همین دلیل حذف آنها با استفاده از روش‌های زیستی مشکل است و به‌زمان طولانی و شرایط کنترل شده نیاز دارد. متداول‌ترین روش‌ها جهت حذف مواد رنگزا از پساب‌های صنعتی روش‌های فیزیکی (جذب، فیلترهای غشایی و تبادل یونی) و روش‌های شیمیایی (اکسایش، اکسایش پیشرفته و الکتروشیمیایی) می‌باشند، که بیشتر آنها هزینه بهره‌برداری بالایی دارند. به‌همین دلیل استفاده از آنها مناسب و مقرون به صرفه نمی‌باشد. یکی از معمول‌ترین روش‌های حذف مواد رنگزا، استفاده از فرآیندهای جذب سطحی می‌باشد که در آن از جاذب‌های گوناگونی مانند پودر کربن فعال، زغال، تراشه‌های چوب، الیاف خرما، خاک اره، بنتونیت، بیومس، پوسته برنج، سیلیکازل، کیتوزان و غیره

استفاده می‌شود. فرآیند جذب سطحی، به علت ارزان تر بودن و موثرتر بودن نسبت به سایر فناوری‌ها، پرکاربردترین فناوری برای حذف مواد رنگزا است. به‌ویژه زمانی که این عناصر در غلظت‌های پایین در آب و فاضلاب وجود داشته باشند، فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷-۱۱]. در عملیات جذب سطحی انتقال یک جزء از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد. جذب روی یک سطح جامد به علت نیروی جاذبه اتم‌ها یا مولکول‌ها در سطح آن جامد است. در عمل جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از فیزیکی و شیمیایی مؤثرند و مقدار آن بستگی به طبیعت ماده جذب شده و جسم جاذب دارد [۱۳]. از کاربردهای فرآیند جذب سطحی در جداسازی گاز و مایع می‌توان به حذف مواد آلاینده از هوا یا مخلوط گازهای دیگر، در رطوبت‌زدایی هوای خشک و جداسازی مخلوطی از هیدروکربن‌های گازی مانند مخلوطی از متان، اتیلن، اتان، پروپیلن و پروپان استفاده می‌شود [۱۴]. تصفیه روغن‌های صنعتی و رطوبت‌زدایی و رنگ‌زدایی محصولات نفتی، بوزدایی و طعم‌زدایی آب و جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیکی اشاره کرد. به علاوه جذب مواد رنگزا در صنایع مختلفی جزء فرآیندهای مطلوب بوده و از جمله کاربردهای این فرآیند می‌توان به تولید کاغذهای رنگی و صنایع نساجی اشاره کرد [۱۵، ۱۶]. دو سازوکار اصلی برای جذب سطحی وجود دارد: جذب فیزیکی یا واندروالسی و جذب شیمیایی. در جذب فیزیکی به دلیل نیروهای جاذبه بین مولکولی جامد و ماده جذب شده یک پدیده برگشت‌پذیر رخ می‌دهد. ماده جذب شده در شبکه بلوری جامد نفوذ نمی‌کند بلکه در سطح باقی می‌ماند. در حالت کلی، در تعادل، با کاهش فشار فاز گازی یا با افزایش دما، گاز جذب شده به راحتی دفع و از سطح جدا می‌شود. برگشت‌پذیری در این نوع عملیات جذب برای بازیابی جاذب‌ها به دلیل صرفه‌جویی اقتصادی بسیار حائز اهمیت است. جذب شیمیایی نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی جامد و ماده جذب شده است. نیروهای چسبندگی و حرارت آزاد شده در عمل جذب شیمیایی معمولاً زیاد و در حدود یک واکنش شیمیایی است [۱۷، ۱۸].

نانوجاذب‌ها ذراتی نانومتری از مواد آلی یا غیرآلی هستند که تمایل بالایی به جذب مواد دارند. نانوجاذب‌ها می‌توانند در خالص‌سازی آب‌های زیرزمینی یا فرآیندهای تصفیه فاضلاب استفاده شوند. نانو ذرات دارای دو ویژگی کلیدی هستند که استفاده از آنها را به عنوان جاذب جذاب می‌سازد. آنها دارای نواحی سطحی بسیار وسیع‌تری از ذرات توده هستند و می‌توانند با گروه‌های شیمیایی مختلف جهت افزایش حذف ترکیبات هدف ترکیب شوند [۱۹]. برای مثال با ایجاد گروه‌های عاملی روی نانوذرات قابلیت همراه کردن چندین عامل مؤثر با هم به دست آمده است. مهم‌ترین کاربردهای ممکن در حال حاضر عبارتند از: پاکسازی آب و خاک با پودر کربن مغناطیسی، نانورس برای جذب آلاینده‌های آلی و فسفوری، نانواترئوزل برای برداشت اورانیم از آب‌ها، نانوآکسیدهای آهن برای جذب مواد

بیشترین استفاده را داشته اند [۳۵-۳۳]. نانولوله‌های کربنی می‌توانند برای تشکیل غشاهایی با تخلخل نانومتری و دارای قابلیت جداسازی آلودگی‌ها، به طور یکنواخت هم‌راستا شوند. تخلخل‌های نانومتری نانولوله‌ها این فیلترها را از دیگر فناوری‌های فیلتراسیون بسیار انتخاب پذیرتر نموده است. همچنین نانولوله‌های کربنی دارای سطح ویژه بسیار بالا، نفوذپذیری زیاد و پایداری حرارتی و مکانیکی خوبی هستند. مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که غشاهای نانولوله‌ای می‌توانند تقریباً همه انواع آلودگی‌های آب شامل باکتری، ویروس، ترکیبات آلی و تیرگی را حذف کنند. با توسعه روش‌های جدید هزینه تولید غشاهای نانولوله‌ای کاهش می‌یابد. غشاهای نانولوله‌ای می‌توانند در گزینه‌های مشابهی به عنوان غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترا فیلتراسیون استفاده شوند [۲۵، ۱۹].

تحقیقات و پیشرفت‌های وسیعی در جهان برای شناسایی کاربردهای نانولوله کربنی در صنعت آب و فاضلاب در حال انجام است. تحقیقات نشان داده‌اند که این مواد می‌توانند به عنوان یک جاذب خوب با بازده بالا در حذف آلاینده‌های مختلف از جمله حذف مواد رنگزا از پساب صنعتی مطرح باشند [۳۵]. گائو و همکارانش در سال ۲۰۱۳، جذب مواد رنگزای آزوی آنیونی از محلول‌های آبی به‌وسیله نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی پلیمری جهت اصلاح و افزایش ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی در حذف مواد رنگزای آلی از محیط‌های آبی در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار دادند [۳۶]. در تحقیقی توسط خواجه مهریزی و آزادی در سال ۱۳۹۵، حذف مواد رنگزای راکتیو با ساختارهای مختلف با استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره به همراه پراکسید هیدروژن در حضور پرتو فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت و سرعت جذب تحت مهم‌ترین عوامل فرآیند (غلظت اولیه ماده رنگزا و pH) بررسی شد [۳۷]. کونیک و همکارانش در سال ۲۰۱۲، با استفاده از جاذب نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی شده ماده رنگزای قرمز مستقیم آنیونی را از محیط‌های آبی حذف کردند [۳۸]. لو و همکارانش در سال ۲۰۰۶ جذب ترمودینامیکی و سینتیکی تری‌هالومتان‌ها روی سطح نانولوله کربنی چند دیواره از فاضلاب را مورد بررسی قرار دادند میزان جذب مواد رنگزا با افزایش غلظت اولیه، زمان واکنش، جرم جاذب و کاهش pH افزایش می‌یابد [۳۹]. کو و همکارانش در سال ۲۰۰۸، نانولوله‌های کربنی چنددیواره که با اکسید آهن پوشش داده شده بود جهت حذف دو ماده رنگزای متیلن آبی و قرمز خنثی را به کار بردند [۴۰]. مادرکین و همکارانش در سال ۲۰۱۱ در خصوص حذف مواد رنگزای کاتیونی نانولوله کربنی چنددیواره مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن را به عنوان جاذب تهیه و به کار بردند [۴۱]. در مطالعه دیگری یائو و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در خصوص جذب متیلن آبی توسط نانولوله کربنی نشان دادند که جذب ماده رنگزا بر روی جاذب، جذب فیزیکی است [۴۲]. در مطالعه‌ای توسط بذرافشان و همکارانش در سال ۱۳۹۳، فرآیند جذب ماده

دارویی از آب‌ها و نانوآکسیدهای فلزی، دندریمرها و نانوالیاف پلیمری برای حذف فلزات سنگین [۲۱-۱۹].

کربن فعال نمونه‌ای از بهترین جاذب‌های معمول در کاربردهای زیست محیطی است اما به دلیل هزینه زیاد بهره برداری از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. نانوغربال از نانولوله‌های کربنی جفت شده با یکدیگر تشکیل می‌شود که روی یک زیرلایه متخلخل قرار گرفته‌اند و می‌توانند گستره وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی و یا مواد زیستی، فلزات سنگین، کودها، باکتری‌ها، ویروس‌ها و فاضلاب‌های صنعتی را حذف نمایند. مواد سرامیکی یا شیشه‌ای با تخلخل نانومتری تک‌لایه و لایه مزوپروس برای حذف آلودگی‌های فلزی از آب‌های زیرزمینی و فاضلاب‌های صنعتی طراحی شده است. پلیمر سیلکودکسترین از ذراتی با حفره‌های استوانه‌ای تشکیل شده که این ذرات می‌توانند آلودگی‌های آلی شامل بنزن، هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک و کودها را جدا کنند و همچنین می‌تواند برای تصفیه آب‌های زیرزمینی و پاکسازی فاضلاب‌های شیمیایی نیز مورد استفاده قرار گیرد. نانوذرات آهن خنثی می‌تواند برای تصفیه گستره وسیعی از آلودگی‌های متداول زیست‌محیطی، مثل متان کلردار، بنزن کلردار، رنگ‌های آلی، تری‌هالومتان‌ها، آرسنیک، نیترات و فلزات سنگین استفاده شود. دی‌اکسید تیتانیوم هم به عنوان عامل احیا فتوکاتالیستی و هم به صورت یک جاذب در تصفیه آب استفاده می‌شود و توانایی جذب آلودگی‌های زیستی و فلزات سنگین از قبل آرسنیک را دارد. نانوذرات مغناطیسی معمولاً به عنوان جاذب و نانوکاتالیزور برای تصفیه آب بررسی شده‌اند [۲۱-۱۹].

نانولوله‌های کربنی امروزه جهت رفع آلودگی‌های زیست‌محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۳، ۲۲]. در نانولوله‌های کربنی، اتم‌های کربن در ساختاری استوانه‌ای آرایش یافته‌اند و هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می‌شوند، نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند [۲۴]. با وجود سطح مخصوص بسیار بالای نانولوله‌های تک‌دیواره نسبت به نوع چنددیواره، نانولوله‌های کربنی چنددیواره به دلیل در دسترس بودن و مقرون به صرفه بودن در بیشتر مطالعات مربوط به فرآیند جذب مورد توجه قرار گیرند [۲۵]. داشتن ساختاری پر منفذ، سطح ویژه بالا، چگالی پایین، رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا، استحکام بالا و توانایی برهم‌کنش قوی با آلاینده‌ها از جمله ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی می‌باشند [۲۶]. ویژگی‌های جذبی نانولوله‌های کربنی بیشتر به ناحیه سطح جذب و گروه‌های عاملی موجود بستگی دارد [۳۰-۲۷]. روش‌های مختلفی جهت اصلاح نانولوله‌های کربنی و عامل‌دار کردن آنها با هدف افزایش قدرت جذب و بالابردن قابلیت‌های آنها به کار گرفته شده است. بدین منظور می‌توان به انواع مختلف نانو ذرات، فعال سطح‌های آنیونی و کاتیون، پلیمرها، ماکرومولکول‌های زیستی و انواع گروه‌های عاملی اشاره کرد [۳۲، ۳۱]. در این میان مواد دارای گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین

تابعی از چگالی الکترون مشخص شده است. هدف از این مطالعه شناختن مکان‌ها یا اتم‌های مسئول برای جذب مولکول‌های مواد رنگزا بر روی سطح جاذب می‌باشد [۵۸-۵۵]. در یک مطالعه تجربی و تئوری حذف رقابتی دو ماده رنگزای کاتیونی زرد ۲۸ و متیلن آبی توسط جاذب کربن فعال سازگار با محیط‌زیست محیط‌های آبی، بعضی از عوامل تجربی مانند pH، مقدار جاذب و زمان تماس، مورد بررسی قرار گرفت و نتایج تئوری مکانیک کوانتومی نشان می‌دهد که کارایی جذب به‌طور مستقیم با قدرت الکترون‌دوستی ماده رنگزا مرتبط است [۵۹]. در مطالعه‌ای احتمال جذب دو ماده رنگزای آبی ۴۱ و زرد ۲۸ توسط جاذب‌های زیست‌سازگار به صورت تجربی و نظری با استفاده از نظریه کاربردی تئوری تابع چگالی الکترون مورد بررسی قرار گرفت تا رقابت بین دو ماده رنگزا در مکان‌های فعال و واکنش‌پذیری آنها توضیح داده شود. نتایج حاصل نشان‌دهنده همبستگی نتایج تجربی و تئوری می‌باشد [۶۰]. با وجود تحقیقات انجام شده مطالعات نظری در زمینه استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان نانوجاذب در حذف آلودگی مواد رنگزای پساب‌های صنعتی محدود است. لذا هدف اصلی از انجام این پژوهش تعیین تغییر رفتار الکترونی و ساختاری و همچنین میزان واکنش‌پذیری ماده رنگزای ۴- (فنیل دی‌آزنیل) آنیلین در واکنش با سطح نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره زیگزاگ (۵,۰)، از طریق اسکن کردن زوایای دووجهی و پیوندی و فواصل پیوندی جهت تعیین ساختار الکترونی بسیار پایدار، تعیین انرژی‌های الکترونی، ممان‌های دوقطبی<sup>۱</sup>، انرژی جذب<sup>۲</sup> ماده رنگزای آزو روی سطح جاذب، تعیین توابع ترمودینامیکی، فرکانس‌های ارتعاشی و مشخصه‌های ساختاری ترکیبات واکنش‌دهنده قبل و بعد از واکنش، تعیین میزان هدایت الکتریکی نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مدل‌سازی

این پژوهش یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای است که به بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (۵,۰) برای جذب مواد رنگزای آزو می‌پردازد. با به دست آوردن یک سری مشخصه‌ها از هر سری از محاسبات میزان واکنش‌پذیری بین ماده رنگزای ۴- (فنیل دی‌آزنیل) آنیلین و نانولوله کربنی زیگزاگ (۵,۰)  $C_{30}H_{10}$  با طول ۸ آنگسترم بررسی می‌شود. محاسبات مکانیک کوانتومی تئوری تابع چگالی الکترونی و محاسبات اوربیتال مولکولی در سطوح نظری-B3LYP/6-31G\* به‌منظور کمینه‌کردن انرژی ساختارهای ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی (۵,۰) تک‌دیواره به تنهایی و در حضور یکدیگر با استفاده از برنامه گوسین<sup>۳</sup> انجام شد [۶۱]. ساختار هندسی

رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله کربنی چنددیواره مورد بررسی قرار گرفت [۴۳]. در مطالعه دیگری توسط سبحان اردکانی و همکارانش در سال ۱۳۹۳ مشخص شد که نانولوله کربنی چند دیواره می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و در دسترس جهت حذف ماده رنگزای ژانوس گرین از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد [۴۴]. در تحقیقی که توسط بذرافشان و همکارانش در سال ۱۳۹۲ انجام شد، با اصلاح نانولوله‌های کربنی و عامل دار کردن آن با استفاده از پلیمرهای خطی آلیفاتیک با عاملیت گروه‌های آمینی از آن به عنوان یک جاذب جهت حذف ماده رنگزای اسید سیاه ۱ استفاده و عوامل موثر بر فرآیند جذب ماده رنگزا مثل غلظت جاذب، غلظت ماده رنگزا، pH و نیز ایزوترم و سینتیک جذب جهت ارزیابی ظرفیت جذب جاذب بررسی گردید [۴۵]. در تحقیقی که توسط موسوی و فضلی در سال ۱۳۹۵ انجام شد، جذب ماده رنگزای اسیدی بنفش ۱۷ از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و عوامل موثر بر فرآیند جذب ماده رنگزا مثل غلظت جاذب، غلظت ماده رنگزا، pH و سینتیک جذب جهت ارزیابی ظرفیت جذب جاذب بررسی گردید [۴۶]. حذف متیلن آبی از محلول آبی با نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیستی توسط ژانگ و همکارانش در سال ۱۳۹۰ انجام شد. در این تحقیق، حذف موثر ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی، از محلول آبی با نانولوله‌های کربنی چنددیواره با کربن مگنتیت سنتز شده با روش سولوتوترمال مورد بررسی قرار گرفت [۴۷]. در سال ۱۳۹۶ توسط باقری و همکارانش با بررسی حذف ماده رنگزای آبی ۲۱ با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره، مشخص شد که این جاذب برای مقایسه با سایر جاذب‌های مصنوعی مورد استفاده برای حذف ماده رنگزای آبی ۲۱ بسیار مناسب هستند [۴۸]. در مطالعه‌ای توسط چانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی عامل‌دار شده برای جذب سه ماده رنگزای مختلف آزوئیک استفاده شد و اثر pH اولیه محلول رنگی و غلظت اولیه رنگدانه بر خصوصیات جذب نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده مورد بررسی قرار گرفت [۴۹]. در عین حال امروزه استفاده از نانولوله‌های کربنی در حذف بسیاری از آلاینده‌ها از قبیل فلزات سنگین [۵۰]، حذف ترکیبات گوگردی [۵۱]، تری هالو متان‌ها [۵۳]، اسیدهای آلی [۵۴] و غیره مورد بررسی قرار گرفته و با موفقیت در مقیاس بزرگ به‌کار گرفته شده است.

از آنجا که امروزه بشر برای صرفه جویی در زمان و هزینه از شبیه‌سازی کامپیوتری استفاده می‌کند تا به نتایج دقیق محاسباتی دست پیدا کند و سپس متحمل هزینه‌های تحقیقاتی و آزمایشگاهی شود. در این پروژه به شبیه‌سازی کامپیوتری روند انجام یک واکنش با استفاده از شیوه‌های نوین محاسباتی پرداخته شده است. نظریه کاربردی تابع چگالی الکترون تبدیل به یک ابزار قدرتمند و آموزنده برای مطالعه واکنش‌پذیری مولکول‌های آلی و برای توصیف برهم‌کنش‌های بین مولکولی شده است. انرژی یک مولکول تنها توسط

1- Dipole Moments  
2- Adsorption Energy (Ead)  
3- Gaussian 09

انرژی جذب مولکول ماده رنگزا به روی سطح نانولوله کربنی با جهت‌گیری‌ها و فواصل مختلف نسبت به هم محاسبه شده است. از بین تمامی جهت‌های مورد بررسی برای برهم‌کنش ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی، چهار ساختار با انرژی الکترونی نزدیک به هم به دست آمد. بهترین ساختار با انرژی کمینه ساختار ۱ می‌باشد با انرژی جذب ۳،۹۵- کیلوکالری بر مول در فاز گازی، که نشان می‌دهد واکنش جذب گرمازا بوده و از نظر انرژی در دمای محیط (دمای ۲۵°C و فشار ۱ atm) انجام‌پذیر است (شکل‌های ۲ و ۳). ساختار ۱ به‌عنوان ساختار انتخابی برای انجام سایر محاسبات در نظر گرفته شد. برای این ساختار بهترین فاصله جذب برای ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی  $r_{15-46} = 3,515$  و  $r_{15-48} = 3,384$  درجه آنگسترم و زاویه دووجهی  $\phi_{46-45-15-12} = 90,0$  و زاویه پیوندی  $\theta_{48-46-15} = 60,0$  درجه می‌باشد. ساختارهای حاصل از برهم‌کنش ماده رنگزای آزو با نانولوله کربنی و نیز انرژی‌های جذب در زاویه و فاصله بهینه به ترتیب در شکل ۲ مشهود است. ساختار ۱ مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی را در حالت منفی‌ترین و بهترین انرژی جذب (۳،۹۵- کیلوکالری بر مول) نشان می‌دهد. انرژی جذب از رابطه ۱ محاسبه شد. طبق این رابطه انرژی جذب، حاصل اختلاف انرژی الکترونی مخلوط واکنش (ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی) و مجموع انرژی‌های الکترونی ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی در پایدارترین سطح انرژی می‌باشد [۶۸-۷۰].

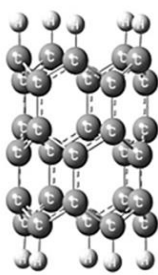
$E_{ad}$  - (نانولوله کربنی- ماده رنگزای آزو)  $E_{el} = E_{el}$  (انرژی جذب)

$$[E_{el}(\text{نانولوله کربنی}) + E_{el}(\text{ماده رنگزای آزو})]$$

(۱)

مقادیر انرژی‌های الکترونی و انرژی جذب محاسبه شده برای جذب ماده رنگزای آزو به روی سطح نانولوله کربنی در فاز گازی در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

- 1- Chem Draw 08
- 2- Nanotube Modeler 13
- 3- Hyperchem 07
- 4- GaussView 05
- 5- Density of State
- 6- Natural Bond Orbital (NBO 05)



(ب)



(الف)

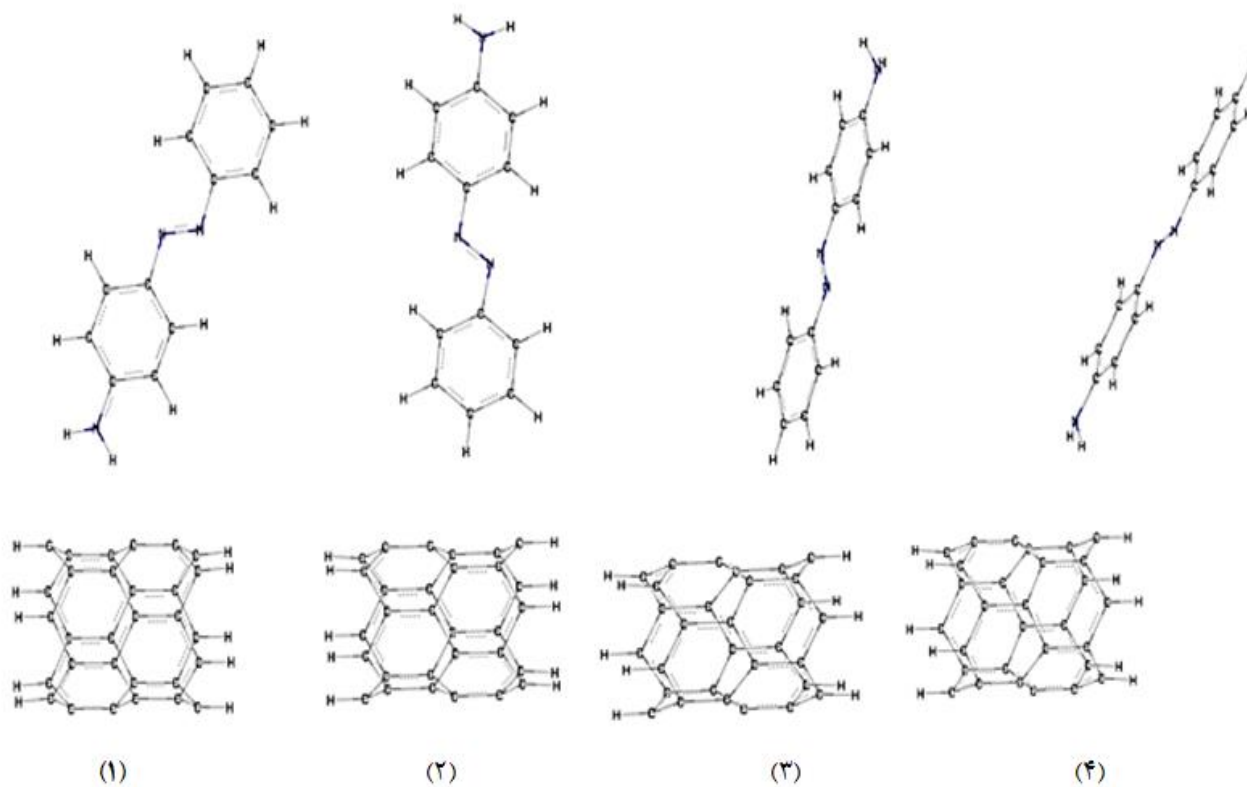
شکل ۱: ساختارهای بهینه (الف) ماده رنگزای آزو و (ب) نانولوله کربنی (۵،۰).

مولکول‌های ماده رنگزای ۴- (فنیل دی آزنیل) آنیلین و نانولوله کربنی زیگزاگ (۵،۰) به ترتیب توسط برنامه‌های کم‌درا<sup>۱</sup> [۶۲] و نانوتیوب مدلر<sup>۲</sup> [۶۳] ترسیم شد و با روش B3LYP و سری پایه \*6-31g از نظر انرژی بهینه شد. ساختار الکترونی بسیار پایدار حاصل از واکنش این ترکیبات، از طریق اسکن کردن زوایای دووجهی و پیوندی و فاصله پیوندی با استفاده از برنامه هایپرکم<sup>۳</sup> [۶۴]، بین ماده رنگزای ۴- (فنیل دی آزنیل) آنیلین و نانولوله کربنی زیگزاگ (۵،۰) تک دیواره تعیین می‌شود. در ادامه بر روی ساختارهای الکترونی پایدار این ترکیبات، محاسبات فرکانس به منظور تعیین توابع نرم‌دینامیکی برای مولکول‌های رنگ آزو و نانولوله کربنی و همچنین مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (۵،۰) در فاز گازی و حلال با روش B3LYP و مجموعه پایه \*6-31g انجام شد. تحلیل نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز توسط برنامه گوس ویو<sup>۴</sup> [۶۵] صورت گرفت. اثرات حلال‌پوشی با حلال‌های قطبی و غیرقطبی و نقش آن در میزان واکنش‌پذیری این ترکیبات بررسی شد. با وجود ترکیبات قطبی، حلالی خالص با قطبیت بیشتر مانند آب، ارجحیت واکنش‌پذیری نزدیک به فاز محلول را فراهم می‌کند. تحلیل برهم‌کنش اوربیتال‌های مولکولی و نمودارهای چگالی حالت<sup>۵</sup> توسط محاسبات در سطح نظری \*B3LYP/6-31G برای ترکیبات مذکور با استفاده از برنامه<sup>۱</sup>NBO انجام شد [۶۶].

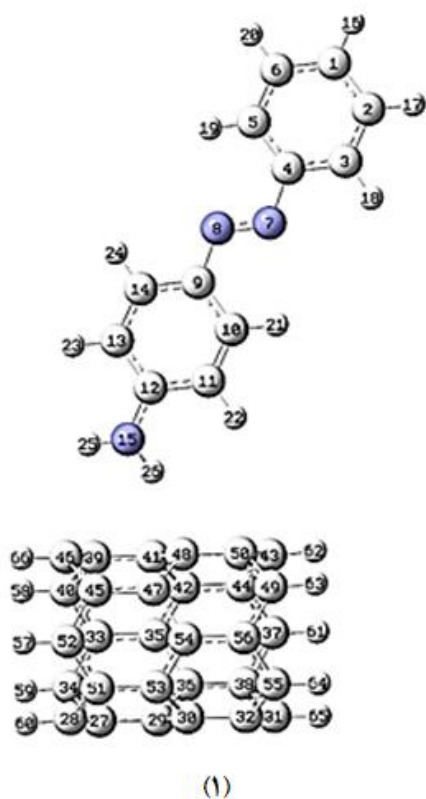
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بهینه‌سازی و انرژی جذب

ساختارهای هندسی ماده رنگزای ۴- (فنیل دی آزنیل) آنیلین و نانولوله کربنی تک‌دیواره (۵،۰) C30H10 با طول ۸ آنگسترم با روش B3LYP و مجموعه پایه \*6-31g بهینه شد (شکل ۱). ماده رنگزای ۴- (فنیل دی آزنیل) آنیلین در جهات مختلفی از نانولوله کربنی قرار گرفت و انرژی الکترونی ساختارهای حاصل از واکنش به روش محاسبات نیمه‌تجربی PM6 محاسبه شد (شکل ۲). از بین تمامی جهت‌های مورد بررسی برای برهم‌کنش ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی، بهترین ساختار با انرژی کمینه به دست آمد (شکل ۳). سپس ساختار الکترونی پایدار (با انرژی کمینه) حاصل از واکنش، با استفاده از محاسبات تئوری تابع چگالی الکترون در سطح نظری \*B3LYP/6-31G بهینه شد [۶۷، ۶۸].



شکل ۲: ساختارهای (۱-۴) حاصل از برهم‌کنش ماده رنگزای آزو با نانولوله کربنی با کم‌ترین انرژی الکترونی.



شکل ۳: ساختار بهینه (1) حاصل از برهم‌کنش ماده رنگزای آزو با نانولوله کربنی با کم‌ترین انرژی الکترونی.

جدول ۱: مقادیر انرژی‌های الکترونی برحسب واحدهای هارتری و کیلوکالری بر مول و انرژی جذب محاسبه شده برحسب کیلوکالری بر مول برای جذب ماده رنگزای آزو به روی سطح نانولوله کربنی در فاز گازی.

ساختارها	انرژی الکترونی (برحسب هارتری)	انرژی الکترونی (برحسب کیلوکالری بر مول)	انرژی جذب (برحسب کیلوکالری بر مول)
ماده رنگزای آزو	-۶۲۸,۱۱۸۲	-۳۹۴۱۵۰,۴۵۲	-
نانولوله کربنی تک‌دیواره (۵,۰)	-۱۱۴۸,۶۹۷۸	-۷۲۰۸۱۹,۳۵۶	-
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (۱)	-۱۷۷۶,۸۲۲۳	-۱۱۱۴۹۷۳,۷۶۱	-۳,۹۵۳
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (۲)	-۱۷۷۶,۸۱۷۵	-۱۱۱۴۹۷۰,۷۴۹	-۰,۹۴۱
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (۳)	-۱۷۷۶,۸۱۷۷	-۱۱۱۴۹۷۰,۸۷۵	-۱,۰۶۷
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (۴)	-۱۷۷۶,۸۲۰۵	-۱۱۱۴۹۷۲,۶۲۳	-۲,۸۲۴

### ۲-۲- محاسبات فرکانس

آزو- نانولوله کربنی با ترکیبات اولیه ماده رنگزای آزو و نانولوله در فاز گازی به ترتیب عبارتند از: ۳,۸۲۵-، ۲,۲۵۷- کیلوکالری بر مول و ۰,۰۳۰ کالری بر مول کلونین. این تغییرات حاصل اختلاف انرژی بین مخلوط واکنش و مواد واکنش‌دهنده می‌باشد. برای تعیین تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتالپی واکنش از روابط ۲ و ۳ استفاده می‌شود [۷۴-۷۱]:

$$\Delta G = G(\text{ماده رنگزای آزو}) - [G(\text{نانولوله کربنی-ماده رنگزای آزو}) + G(\text{نانولوله کربنی})] \quad (۲)$$

$$\Delta H = H(\text{ماده رنگزای آزو}) - [H(\text{نانولوله کربنی-ماده رنگزای آزو}) + H(\text{نانولوله کربنی})] \quad (۳)$$

- 1- Electronic Energy (Eel)
- 2- Zero Point Energy (ZPE)
- 3- (E0=Eel+ZPE)
- 4- (Ethermal+Eel)
- 5- (H+Eel)
- 6- (G+Eel)

### ۲-۲-۱- محاسبات توابع ترمودینامیکی در فاز گازی

محاسبات فرکانس برای ساختارهای ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی و همچنین مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (۵,۰) در فاز گازی با روش B3LYP و مجموعه پایه \*6-31g انجام شده است. مجموع انرژی الکترونی<sup>۱</sup> و انرژی ارتعاشی نقطه صفر<sup>۲</sup> یعنی انرژی آستانه<sup>۳</sup>، مجموع انرژی الکترونی و انرژی گرمایی<sup>۴</sup> ناشی از حرکات انتقالی، ارتعاشی و چرخشی ذرات، مجموع انرژی الکترونی و آنتالپی<sup>۵</sup>، مجموع انرژی الکترونی و انرژی آزاد گیبس<sup>۶</sup> و آنتروپی برای مولکول‌های ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی و مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (۵,۰) در فاز گازی در جدول ۲ آمده است. جدول ۳ مقادیر تغییرات مشخصه‌های ترمودینامیکی اختلاف انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی، تغییرات آنتروپی و تغییرات انرژی داخلی را برای واکنش ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی در فاز گازی نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از محاسبات انجام شده در سطوح نظری \*B3LYP/6-31G، مقادیر تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی بین مخلوط ماده رنگزای

جدول ۲: مقادیر توابع ترمودینامیکی حاصل از محاسبات فرکانس برای مولکول‌های ماده رنگزای آزو، نانولوله کربنی و مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی در فاز گازی در سطح نظری \*B3LYP/6-31g برحسب کیلوکالری بر مول و آنتالپی برحسب کالری بر مول در کلونین.

ترکیبات	انرژی ارتعاشی نقطه صفر	مجموع انرژی الکترونی و انرژی آزاد گیبس	مجموع انرژی الکترونی و آنتالپی	مجموع انرژی الکترونی و انرژی گرمایی	آنتروپی	انرژی آستانه	مجموع انرژی الکترونی
ماده رنگزای آزو	۱۳۰,۴۳۲	-۳۹۴۰۴۵,۰۴۸	-۳۹۴۰۱۱,۷۴۴	-۳۹۴۰۱۲,۳۳۶	۰,۱۱۲	-۳۹۴۰۲۰,۰۴۱	-۳۹۴۱۵۰,۴۷۴
نانولوله کربنی	۱۷۷,۷۹۳	-۷۲۰۶۶۶,۷۵۲	-۷۲۰۶۳۱,۰۱۷	-۷۲۰۶۳۱,۶۱۰	۰,۱۲۰	-۷۲۰۶۴۱,۵۷۰	-۷۲۰۸۱۹,۳۶۳
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی	۳۰۹,۲۰	-۱۱۱۴۷۱۵,۶۲۴	-۱۱۱۴۶۴۵,۰۱۸	-۱۱۱۴۶۴۵,۶۱۱	۰,۲۰۱	-۱۱۱۴۶۶۴,۵۵۷	-۱۱۱۴۹۷۳,۷۵۷

جدول ۳: تغییرات توابع ترمودینامیکی در فاز گازی برای ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی برحسب کیلوکالری بر مول و تغییرات آنتالپی برحسب کالری بر مول در کلونین.

تغییرات انرژی آزاد	تغییرات انرژی آنتالپی	تغییرات انرژی آنتروپی	تغییرات انرژی آستانه	تغییرات انرژی گرمایی	ترکیب
-۳,۸۲۵	-۲,۲۵۷	-۰,۰۳۰	-۲,۹۴۵	-۱,۶۶۵	مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی

### ۲-۲-۳- محاسبات توابع ترمودینامیکی در فاز محلول

بهمانطور بررسی اثرات حلال بر روی واکنش جذب سطحی ماده رنگزای آزو، ابتدا برای هر یک از سه ترکیب ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی و مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، شعاع هیدراتاسیون (a0) برحسب درجه آنگسترم محاسبه شد. سپس واکنش ماده رنگزای آزو به روی سطح نانولوله در حضور ۴ حلال آب (قطبی‌ترین حلال)، اتانل، دی کلرومتان و هپتان (غیرقطبی‌ترین حلال) مورد بررسی گرفت.

شعاع هیدراتاسیون (a0) برای سه ترکیب ماده رنگزای آزو، نانولوله کربنی و مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی به ترتیب عبارتند از: (۴,۹۶، ۵,۵۳، ۶,۳۶). حلال آب به عنوان مناسب‌ترین حلال با کمینه‌ترین انرژی الکترونی برای انجام واکنش انتخاب شد (جدول ۵ و ۴). با انجام محاسبات فرکانس، توابع ترمودینامیکی و میزان آنتالپی حلال‌پوشی واکنش محاسبه شد.

جدول ۴: مقادیر انرژی‌های الکترونی (بر حسب واحد هارتری) برای مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، نانولوله کربنی و ماده رنگزای آزو در فاز محلول حاصل از محاسبات در سطح نظری \*B3LYP/6-31g.

ترکیبات	انرژی الکترونی در حلال آب	انرژی الکترونی در حلال اتانل	انرژی الکترونی در حلال دی کلرومتان	انرژی الکترونی در حلال هپتان
ماده رنگزای آزو	-۶۲۸,۱۱۹۷۳	-۶۲۸,۱۱۹۴۶	-۶۲۸,۱۱۹۰۹	-۶۲۸,۱۱۹۳۱
نانولوله کربنی	-۱۱۴۸,۶۹۷۸۱	-۱۱۴۸,۶۹۷۸۱	-۱۱۴۸,۶۹۷۸۱	-۱۱۴۸,۶۹۷۸۱
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی	-۱۷۷۶,۸۲۴۸۹	-۱۷۷۶,۸۲۴۴۱	-۱۷۷۶,۸۲۳۷۷	-۱۷۷۶,۸۲۴۱۴

جدول ۵: مقادیر انرژی‌های الکترونی و انرژی جذب محاسبه شده برای جذب ماده رنگزای آزو به روی سطح نانولوله کربنی در حلال آب برحسب کیلوکالری بر مول.

ساختارها	انرژی الکترونی (برحسب هارتری)	انرژی الکترونی (برحسب کیلوکالری بر مول)	انرژی جذب (برحسب کیلوکالری بر مول)
ماده رنگزای آزو	-۶۲۸,۱۱۹۷	-۳۹۴۱۵۱,۴۱۲	-
نانولوله کربنی	-۱۱۴۸,۶۹۷۸	-۷۲۰۸۱۹,۳۶۳	-
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی	-۱۷۷۶,۸۲۴۹	-۱۱۱۴۹۷۵,۳۸۷	-۴,۶۱۲

جدول ۶: مقادیر توابع ترمودینامیکی حاصل از محاسبات فرکانس برای مولکول‌های ماده رنگزای آزو، نانولوله کربنی و مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی در فاز محلول (حلال آب) با استفاده از محاسبات در سطح نظری \*B3LYP/6-31g بر حسب کیلوکالری بر مول و آنتالپی برحسب کالری بر مول در کلونین.

ترکیبات	انرژی ارتعاشی نقطه صفر	مجموع انرژی الکترونی و انرژی آزاد گیبس	مجموع انرژی الکترونی و آنتالپی	مجموع انرژی الکترونی و انرژی گرمایی	انرژی آنتروپی	انرژی آستانه	مجموع انرژی الکترونی
ماده رنگزای آزو	۱۳۰,۳۳۹	-۳۹۴۰۴۶,۳۰۵	-۳۹۴۰۱۲,۷۶۲	-۳۹۴۰۱۳,۳۵۵	۰,۱۱۲	-۳۹۴۰۲۱,۰۷۰	-۳۹۴۱۵۱,۴۰۹
نانولوله کربنی	۱۷۷,۷۳۱	-۷۲۰۶۶۶,۸۲۴	-۷۲۰۶۳۱/۰۶۵	-۷۲۰۶۳۱,۶۵۸	۰,۱۲۰	-۷۲۰۶۴۱,۶۳۲	-۷۲۰۸۱۹,۳۶۳
مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی	۳۰۹,۰۹۹	-۱۱۱۴۷۱۷,۶۰۴	-۱۱۱۴۶۴۷/۳۶۳	-۱۱۱۴۶۴۷,۹۵۵	۰,۱۹۳	-۱۱۱۴۶۶۶,۳۲۹	-۱۱۱۴۹۷۵,۴۲۹



جدول ۷: تغییرات توابع ترمودینامیکی در فاز محلول (حلال آب) برای ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی برحسب کیلوکالری بر مول و تغییرات آنتالپی برحسب کالری بر مول در کلوین.

تغییرات انرژی گرمایی	تغییرات انرژی آستانه	تغییرات آنتروپی	تغییرات آنتالپی	تغییرات انرژی آزاد گیبس	ترکیب
-۲,۹۴۳	-۳,۶۲۸	-۰,۰۳۹	-۳,۵۳۶	-۴,۴۷۵	مخلوط رنگ آزو- نانولوله کربنی

### ۳-۳- تحلیل نتایج طیفسنجی زیر قرمز<sup>۲</sup>

از نتایج محاسبات فرکانسهای ارتعاشی، طیفهای زیر قرمز مواد رنگزای آزو، نانولوله کربنی و ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی به دست آمده و در شکل های ۶-۴ مشهود است. تحلیل نتایج طیف توسط برنامه گوسین [۶۵] صورت گرفت.

در طیف زیر قرمز ماده رنگزای آزو، در ناحیه ( $U = 3564 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس ارتعاش کششی پیوند N-H متصل به حلقه آروماتیک ظاهر شده است. در نواحی ( $U = 3204 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $U = 3181 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانسهای ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H مربوط به (C=C-H) هیدروکربنهای آروماتیک ظاهر شده است. یک پیک شارپ در ناحیه ( $U = 1694 \text{ cm}^{-1}$ ) و یک پیک در ناحیه ( $U = 1668 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده که مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای دوگانه C=C حلقههای آروماتیک ماده رنگزای آزو می باشد. پیک که در ناحیه ( $U = 1560 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه N=N می باشد. در ناحیه ( $U = 1481 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس ارتعاش خمشی C-H هیدروکربنهای آروماتیک ظاهر شده است. پیک که در ناحیه ( $U = 1333 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای مرکزی C-N می باشد. پیک پهنی در ناحیه ( $U = 1172 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-C می باشد. دو پیک شارپ در نواحی ( $U = 495$  و  $534 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده و مربوط به فرکانسهای ارتعاش خمشی خارج از صفحه ای C-H هیدروکربنهای آروماتیک می باشد (شکل ۴).

جدول های ۷ و ۶ مقادیر مشخصه های ترمودینامیکی و تغییرات این توابع برای واکنش جذب ماده رنگزای آزو به روی سطح نانولوله کربنی در فاز محلول (حلال آب) نشان می دهد. بر اساس نتایج حاصل از محاسبات انجام شده در سطح نظری \*B3LYP/6-31G، مقادیر تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی در واکنش ماده رنگزای آزو با سطح نانولوله کربنی در فاز محلول به ترتیب عبارتند از: -۴,۴۷۵، -۳,۵۳۶- کیلوکالری بر مول و ۰,۰۳۹ کالری بر مول کلوین. میزان اختلاف تغییرات آنتالپی در فاز حلال و فاز گازی از رابطه ۴ به دست می آید.

$$\Delta\Delta H = [\Delta H_{\text{حلال}} - \Delta H_{\text{گازی}}] = (-3,536) - (-2,257) = 1,279 \quad (4)$$

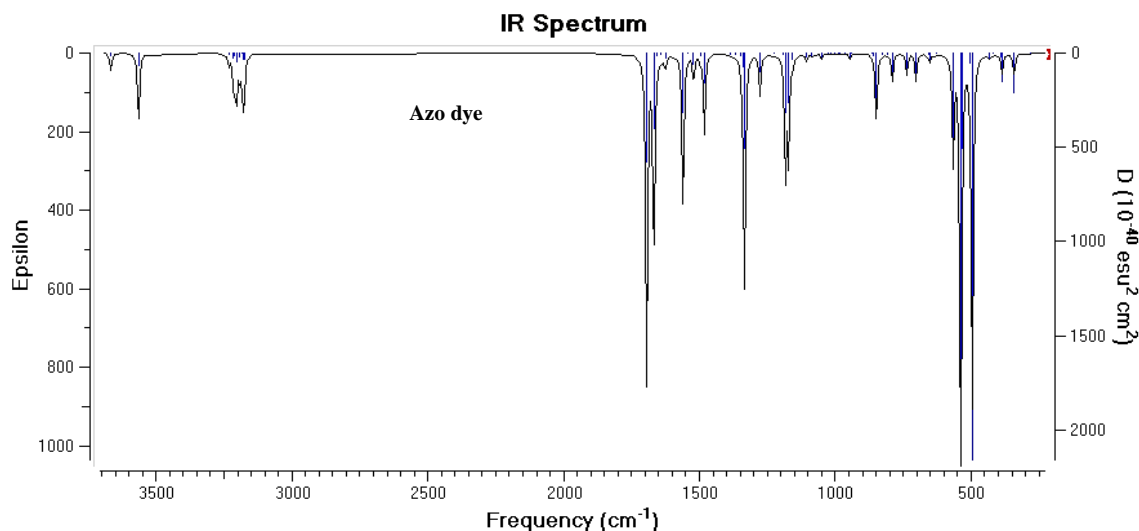
بر اساس نتایج به دست آمده از محاسبات توابع ترمودینامیکی، واکنش جذب ماده رنگزای آزو به روی سطح نانولوله کربنی در فاز گازی و فاز محلول گرماده بوده و در هر دو فاز انجام پذیر می باشد. همچنین انرژی حلال پوشی<sup>۱</sup>  $\Delta E_{\text{sol}}$  مخلوط واکنش ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی در فاز گازی و فاز حلال برحسب کیلوکالری بر مول از رابطه ۵ به دست می آید (رابطه ۵) [۷۵-۷۹]:

$$\Delta E_{\text{sol}} = E_{\text{el}}(\text{در فاز محلول}) - E_{\text{el}}(\text{در فاز گازی}) = (-1114975,387) - (-1114973,761) = -1,626 \quad (5)$$

(در فاز حلال)  $E_{\text{el}}$  انرژی الکترونی مخلوط واکنش (ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی) در فاز حلال و  $E_{\text{el}}$  انرژی الکترونی مخلوط واکنش (ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی) در فاز گازی برحسب کیلوکالری بر مول می باشد. میزان انرژی حلال پوشی مخلوط واکنش رنگ آزو- نانولوله کربنی نشان دهنده پایداری کمپلکس در فاز حلال آب نسبت به فاز گازی می باشد (جدول ۸).

جدول ۸: مقادیر انرژی های الکترونی و انرژی حلال پوشی محاسبه شده برای مخلوط واکنش ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی در فاز گازی و حلال آب برحسب کیلوکالری بر مول و هارتری.

انرژی الکترونی مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی	انرژی (برحسب هارتری)	انرژی (برحسب کیلوکالری بر مول)
در فاز گازی	-۱۷۷۶,۸۲۲	-۱۱۱۴۹۷۳,۷۶۱
در فاز حلال	-۱۷۷۶,۸۲۵	-۱۱۱۴۹۷۵,۳۸۷
انرژی حلال پوشی مخلوط واکنش	-۰,۰۰۲۶	-۱,۶۲۶



شکل ۴: طیف زیر قرمز ماده رنگزای آزو.

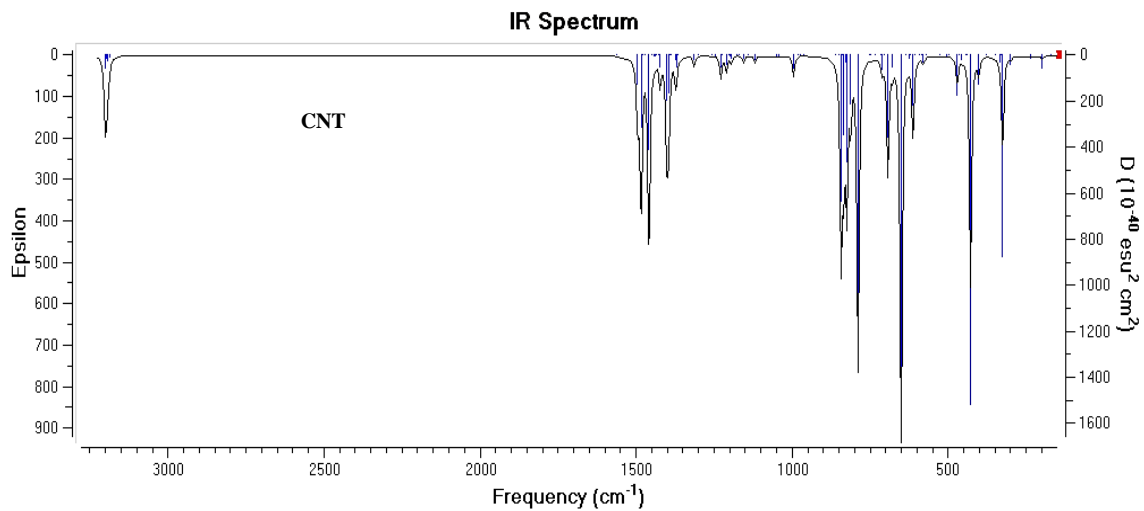
پیوندهای C-N در بخش (C-N=N) و C-NH<sub>2</sub> آمین می‌باشد. پیک پهنی در ناحیه ( $\nu = 1172 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-C می‌باشد. پیک‌هایی در نواحی ( $\nu = 853$  و  $811$ ،  $\nu = 657$ ) ظاهر شده و مربوط به فرکانس‌های ارتعاش خمشی C-H هیدروکربن‌های آروماتیک می‌باشد (شکل ۶).

### ۳-۴ پارامترهای ساختاری

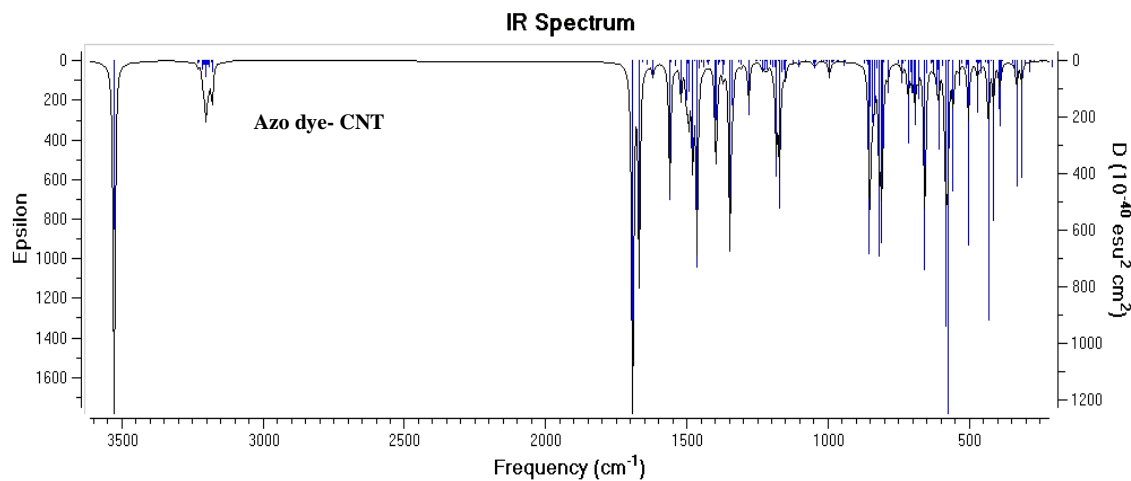
پارامترهای ساختاری محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-31G\* برای ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی به تنهایی و در حضور هم در جدول ۹ مشاهده می‌شود. از مقایسه تغییرات عوامل ساختاری در ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی به تنهایی با زمانی که این دو ترکیب در حضور یکدیگرند نتایج حاصل می‌شود که عبارتند از: در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، طول پیوند  $r_{N15-H26} = 1,015$  نسبت به همین پیوند در ماده رنگزای آزو به تنهایی  $r_{N15-H26} = 1,011$  بلندتر شده و طول پیوند  $r_{12-15} = 1,379$  نسبت به همین پیوند در ماده رنگزای آزو به تنهایی  $r_{12-15} = 1,388$  کوتاه‌تر شده است. در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، طول پیوند  $r_{48-50} = 1,419$  نسبت به همین پیوند در نانولوله کربنی به تنهایی  $r_{28-H30} = 1,429$  کوتاه‌تر شده و طول پیوند  $r_{47-48} = 1,457$  نسبت به همین پیوند در ماده رنگزای آزو به تنهایی  $r_{27-28} = 1,422$  بلندتر شده است. در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، زاویه پیوندی  $\theta_{12-15-26} = 117,0$  نسبت به این زاویه در ماده رنگزای آزو  $\theta_{12-15-25} = 116,2$  بزرگ‌تر شده است.

در طیف زیر قرمز مربوط به نانولوله کربنی، در ناحیه ( $\nu = 3196 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-H آروماتیک ظاهر شده است. در نواحی ( $\nu = 1458 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $\nu = 1483 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس‌های ارتعاش کششی پیوندهای دوگانه C=C حلقه‌های آروماتیک نانولوله کربنی ظاهر شده است. پیکی که در ناحیه ( $\nu = 1401 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده مربوط به فرکانس‌های ارتعاش خمشی C-H آروماتیک می‌باشد. پیک پهنی در ناحیه ( $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده و مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-C می‌باشد. پیک‌های شارپی در نواحی ( $\nu = 789$  و  $650$ ) ظاهر شده و مربوط به فرکانس‌های ارتعاش خمشی خارج از صفحه‌ای C-H هیدروکربن‌های آروماتیک می‌باشد (شکل ۵).

در طیف زیر قرمز مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، در ناحیه ( $\nu = 3526 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس ارتعاش کششی پیوند N-H آمین ظاهر شده است. در نواحی ( $\nu = 3184 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $\nu = 3204 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس‌های ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H مربوط به (C=C-H) حلقه آروماتیک ظاهر شده است. در نواحی ( $\nu = 1668 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $\nu = 1691 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس ارتعاش کششی پیوندهای C=C حلقه آروماتیک ظاهر شده است. پیکی که در ناحیه ( $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر شده مربوط به ارتعاش کششی پیوند N=N می‌باشد. در نواحی ( $\nu = 1479 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $\nu = 1464 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس‌های ارتعاش خمشی پیوندهای C-H هیدروکربن‌های آروماتیک ظاهر شده است. در نواحی ( $\nu = 1395 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $\nu = 1347 \text{ cm}^{-1}$ ) فرکانس‌های ارتعاش کششی



شکل ۵: طیف زیر قرمز مربوط به نانولوله کربنی.



شکل ۶: طیف زیر قرمز مربوط به مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی.

به ترتیب بزرگ‌تر، کوچک‌تر و کوچک‌تر شده است. رابطه مستقیمی بین تغییرات عوامل ساختاری و میزان رزونانس الکترونی از ماده رنگزای آزو به نانولوله کربنی و برعکس وجود دارد. با افزایش اختلاف در عوامل ساختاری مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی با مواد اولیه واکنش دهنده (نانولوله کربنی و ماده رنگزای آزو)، میزان نامستقر شدن الکترونی از سوی نانولوله کربنی به ماده رنگزای آزو و از ماده رنگزای آزو به نانولوله کربنی افزایش می‌یابد. بنابراین تغییرات عوامل ساختاری می‌تواند یکی از راه‌های توجیه انجام واکنش جذب فیزیکی از طریق انتقال‌های الکترونی بین دو سیستم واکنش‌دهنده باشد [۸۳-۸۰].

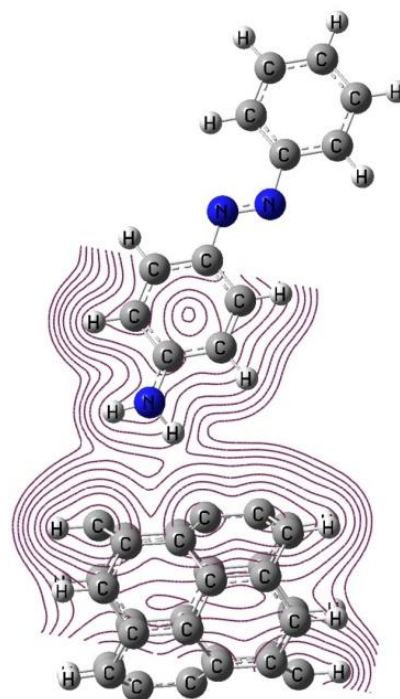
همچنین در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، زوایای پیوندی  $\theta_{41-48-47}=107,8$  و  $\theta_{43-50-49}=105,9$  نسبت به این زوایا در نانولوله کربنی  $\theta_{21-28-27}=111,4$  و  $\theta_{23-30-29}=111,1$  به ترتیب کوچک‌تر و بزرگ‌تر شده است. در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، زوایای دووجهی  $\phi = -160,7$   $\phi_{11-12-15-25} = -22,2$  و  $\phi_{11-12-15-26} = -23,5$  نسبت به این زوایا در ماده رنگزای آزو  $\phi_{11-12-15-25} = -159,7$  و  $\phi_{11-12-15-26} = -23,5$  به ترتیب بزرگ‌تر و کوچک‌تر شده است. همچنین در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی، زاویه‌های دووجهی  $\phi_{41-39-46-45} = -38,2$  و  $\phi_{41-48-50-49} = -135,1$  و  $\phi_{41-48-50-43} = -0,5$  نسبت به این زوایا در نانولوله کربنی  $\phi_{21-19-26-25} = -30,9$  و  $\phi_{21-28-30-29} = -143,3$  و  $\phi_{21-28-30-23} = -2,4$

جدول ۹: عوامل ساختاری محاسبه شده برحسب واحد آنگسترم برای مولکول‌های ماده رنگزای آزو، نانولوله کربنی و ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی با استفاده از محاسبات در سطح نظری B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>.

مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی (Δ, °)		نانولوله کربنی (Δ, °)		ماده رنگزای آزو	
r	طول پیوندها برحسب درجه آنگسترم (Å)	r	طول پیوندها برحسب درجه آنگسترم (Å)	r	طول پیوندها برحسب درجه آنگسترم (Å)
۱,۲۶۶	ΓN7-N8	۱,۴۲۹	Γ28-30 = Γ25-27	۱,۲۶۴	ΓN7-N8
۱,۴۱۷	Γ4-7 = Γ39-41	۱,۴۷۱	Γ21-28	۱,۴۱۸	Γ4-7
۱,۴۰۳	Γ8-9	۱,۴۲۲	Γ27-28 = Γ23-30	۱,۴۰۷	Γ8-9 = Γ12-13
۱,۴۱۶	Γ11-12	۱,۴۴۵	Γ19-26	۱,۴۱۳	Γ11-12
۱,۴۱۰	Γ12-13	۱,۴۱۹	Γ25-26 = Γ29-30 = Γ19-21	۱,۳۸۸	Γ12-15
۱,۳۷۹	Γ12-15	۰,۰۱۰	Δ(Γ28-30(CNT)- Γ48-50(azo- CNT))	۱,۰۱۱	Γ15-25 = Γ15-26
۱,۰۱۵	Γ15-25 = Γ15-26	۰,۰۳۵	Δ(Γ27-28(CNT)- Γ47-48(azo- CNT))	۰,۰۰۳	Δ(ΓN15-H25(azo)- ΓN15-H26(azo-CNT))
۱,۴۵۹	Γ41-48 = Γ47-48	۰,۰۱۲	Δ(Γ21-28(CNT)- Γ41-48(azo- CNT))	۰,۰۰۹	Δ(ΓC12-N15(azo)- ΓC12-N15 (azo-CNT))
۱,۴۱۸	Γ45-47 = Γ48-50	۰,۰۲۲	Δ(Γ25-26(CNT)- Γ45-46(azo- CNT))	θ	زوایای پیوندی بر حسب درجه (°)
۱,۴۴۲	Γ45-46 = Γ39-46	۰,۰۱۴	Δ(Γ23-30(CNT)- Γ43-50(azo- CNT))	۱۱۴,۶	θ 4-7-8
۱,۴۲۸	Γ49-50 = Γ43-50	θ	زوایای پیوندی بر حسب درجه (°)	۱۱۵,۳	θ 7-8-9
θ	زوایای پیوندی بر حسب درجه (°)	۱۲۰,۱	θ 19-21-28 = θ 21-28-30	۱۲۰,۸	θ 10-11-12 = θ 13-12-15
۱۱۴,۵	θ 4-7-8	۱۱۱,۴	θ 21-28-27	۱۲۰,۴	θ 14-13-12 = θ 11-12-15
۱۱۵,۴	θ 7-8-9	۱۱۹,۸	θ 25-27-28 = θ 27-28-30	۱۱۶,۲	θ 12-15-25 = θ 12-15-26
۱۲۰,۲	θ 11-12-15 = θ 14-13-12	۱۱۳,۹	θ 19-26-25	۰,۲	Δ[θ11-12-15(azo)- θ11-12-15(azo-CNT)]
۱۲۱,۳	θ 13-12-15 = θ 10-11-12	۱۱۸,۳	θ 28-30-23	۰,۵	Δ[θ13-12-15(azo)- θ13-12-15(azo-CNT)]
۱۱۷,۵	θ 12-15-25	۱۱۱,۱	θ 23-30-29	۱,۳	Δ[θ12-15-25(azo)- θ12-15-26(azo-CNT)]
۱۱۷,۰	θ 12-15-26	۳,۶	Δ[θ21-28-27(CNT)- θ41-48-47(azo-CNT)]	۰,۸	Δ[θ12-15-26(azo)- θ12-15-25(azo-CNT)]
۱۰۷,۸	θ 41-48-47	۵,۲	Δ[θ23-30-29(CNT)- θ43-50-49(azo-CNT)]	φ	زوایای دووجهی بر حسب درجه (°)
۱۱۸,۶	θ 46-45-47	۰,۸	Δ[θ21-28-30(CNT)- θ41-48-50(azo-CNT)]	-۱۸۰,۰	φ 4-7-8-9
۱۱۰,۲	θ 39-46-45	φ	زوایای دووجهی بر حسب درجه (°)	-۱۵۹,۷	φ 11-12-15-26
۱۱۹,۲	θ 41-48-50 = 47-48-50	-۳۰,۹	φ 21-19-26-25	۲۲,۹	φ 13-12-15-26
۱۰۵,۹	θ 43-50-49	۳۱,۶	φ 27-25-26-19	-۲۳,۵	φ 11-12-15-25
φ	زوایای دووجهی بر حسب درجه (°)	-۱۷۹,۳	φ 19-21-28-30 = -φ 25-27-28-30	۱۵۹,۱	φ 13-12-15-25
-۱۸۰,۰	φ 4-7-8-9	-۱۴۳,۳	φ 21-28-30-29	-۱۷۷,۵	φ 10-11-12-15 = -φ 14-13-12-15
-۱۶۰,۷	φ 11-12-15-25	۱۴۲,۳	φ 27-28-30-23	۱	Δ[φ 11-12-15-26(azo)- φ 11-12-15-25(azo-CNT)]
۲۱,۹	φ 13-12-15-25	-۲,۴	φ 21-28-30-23	۱	Δ[φ 13-12-15-26(azo)- φ 13-12-15-25(azo-CNT)]
-۲۲,۲	φ 11-12-15-26	۱,۴	φ 27-28-30-29	۱,۳	Δ[φ 11-12-15-25(azo)- φ 11-12-15-26(azo-CNT)]
۱۶۰,۴	φ 13-12-15-26	۷,۳	Δ[φ 21-19-26-25(CNT)- φ 41-39-46-45(azo-CNT)]	۱,۳	Δ[φ 13-12-15-25(azo)- φ 13-12-15-26(azo-CNT)]
-۱۷۷,۱	φ 10-11-12-15 = -φ 14-13-12-15	۶,۶	Δ[φ 27-25-26-19(CNT)- φ 47-45-46-39(azo-CNT)]		
-۳۸,۲	φ 41-39-46-45 = -φ 47-45-46-39	۸,۲	Δ[φ 21-28-30-29(CNT)- φ 41-48-50-49(azo-CNT)]		
-۱۷۹,۸	φ 39-41-48-50 = -φ 45-47-48-50	۷,۲	Δ[φ 27-28-30-23(CNT)- φ 47-48-50-43(azo-CNT)]		
-۱۳۵,۱	φ 41-48-50-49 = -φ 47-48-50-43	۱,۹	Δ[φ 21-28-30-23(CNT)- φ 41-48-50-43(azo-CNT)]		
-۰,۵	φ 41-48-50-43 = -φ 47-48-50-49	۱	Δ[φ 27-28-30-29(CNT)- φ 47-48-50-49(azo-CNT)]		

و افزایش جمعیت اوربیتال‌های ضدپیوندی در نانولوله‌ها را می‌توان به‌واسطه کاهش سطح انرژی بین اوربیتال‌های دهنده و پذیرنده الکترون و عدم استقرار الکترون بین اوربیتال‌های مولکولی توجیه نمود [۷۴، ۷۳].

شکل های ۱۰-۸ آرایش اوربیتال‌های مولکولی هومو<sup>۱</sup> و لومو<sup>۲</sup> و نمودارهای چگالی حالت ماده رنگزای آزو، نانولوله کربنی و ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. در بررسی شکل اوربیتال‌های مولکولی ماده رنگزای آزو مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های هومو در قسمت میانی ساختار و بر روی بخش آزویی ماده رنگزای قرار گرفته و اوربیتال‌های لومو بر روی کل ساختار ماده رنگزای آزو گسترده شده است. شکل اوربیتال‌های مولکولی نانولوله کربنی نشان می‌دهد که اوربیتال‌های لومو بر روی اتم‌های کربن قرار گرفته و اوربیتال‌های هومو با توزیع بیشتری روی سطح نانولوله گسترده شده است. پیش‌بینی می‌شود امکان واکنش نانولوله با گونه‌های الکترون‌دوست در قسمتی است که توزیع اوربیتال‌های هومو بیشتر است و امکان واکنش با گونه‌های هسته‌دوست در سمتی که اوربیتال‌های لومو توزیع بیشتری دارد [۷۶، ۷۵]. در بررسی شکل اوربیتال‌های مولکولی مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های هومو و لومو به‌طور کامل فقط بر روی نانولوله کربنی گسترده شده است.



شکل ۷: خطوط عرضی نشان‌دهنده محدوده اتم‌های درگیر در رزونانس الکترونی در واکنش جذب سطحی ماده رنگزای آزو به روی نانولوله کربنی.

### ۳-۵- بررسی خصلت رسانایی در نانولوله‌های کربنی

نتایج حاصل از بررسی گپ انرژی مخلوط ماده رنگزای آزو-نانولوله کربنی نشان می‌دهد که در ماده رنگزای آزو گپ انرژی برابر با ۳,۵۴۷ الکترون ولت و در نانولوله کربنی برابر با ۰,۹۱۶ الکترون ولت می‌باشد. پس از واکنش جذب ماده رنگزای آزو به روی سطح نانولوله کربنی، گپ انرژی اوربیتال‌های مولکولی به ۰,۹۹۸ الکترون ولت می‌رسد و خاصیت رسانایی در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی توسط رابطه ۶ قابل توجیه می‌باشد [۸۳-۷۷].

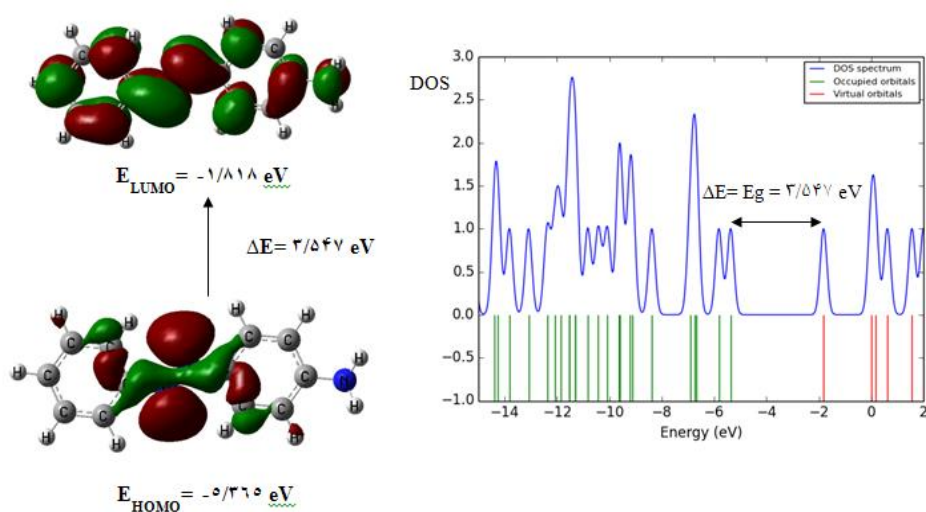
$$\sigma \propto \exp(-E_g/2kT) \quad (۶)$$

$\sigma$  رسانایی،  $E_g$  باند گپ دما،  $k$  ۲۹۸ و  $J/k = 1/38 \times 10^{-23}$  ثابت بولتزمن می‌باشد. براساس این رابطه با کاهش باند گپ رسانایی بیشتر می‌شود.

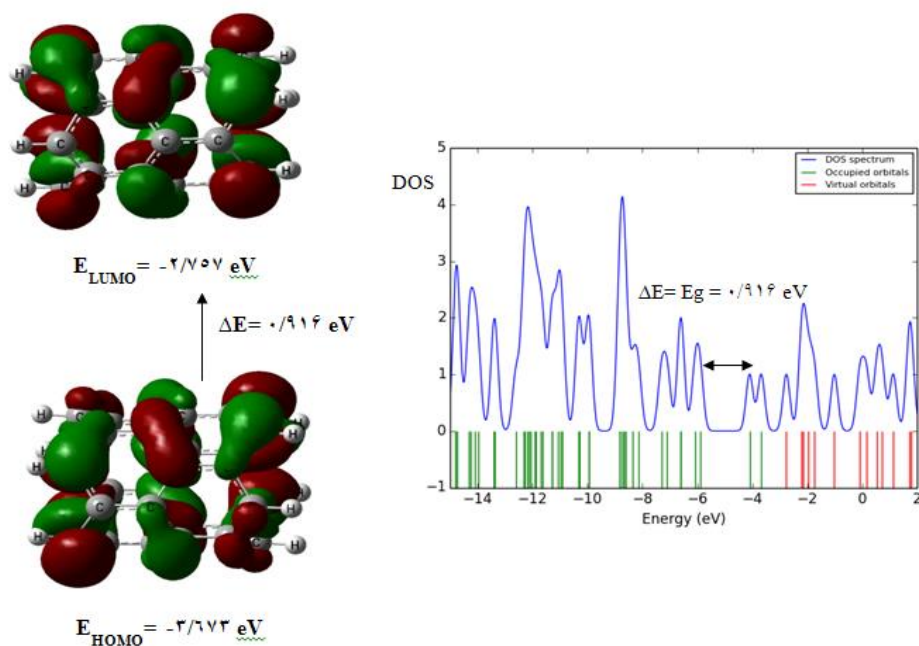
- 1- Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)
- 2- Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)

همان‌طوری که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، خطوط عرضی بیان‌کننده این مطلب است که در واکنش جذب سطحی ماده رنگزای آزو به روی نانولوله کربنی، در چه بخشی از ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی، برهم‌کنش و رزونانس الکترونی در حال انجام است.

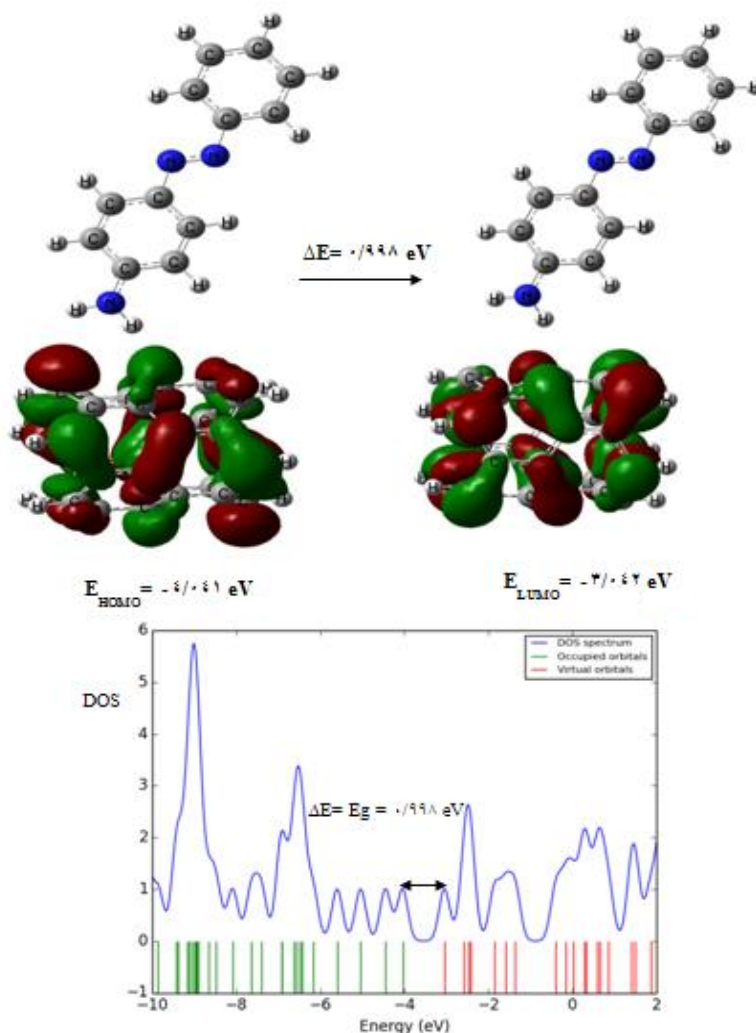
نتایج حاصل از محاسبات  $B3LYP/6-31G^*$  نشان می‌دهد زمانی که ماده رنگزای آزو در حضور نانولوله کربنی قرار می‌گیرد، گپ انرژی در ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی ( $E_g = 0,998$  الکترون ولت) نسبت به نانولوله کربنی خالص ( $E_g = 0,916$  الکترون ولت) کمی افزایش و نسبت به گپ انرژی ماده رنگزای آزو ( $E_g = 3,547$  الکترون ولت) کاهش یافته است. از طرفی واکنش‌پذیری یک مولکول با گپ انرژی آن مرتبط است. بررسی گپ انرژی اوربیتال‌های مولکولی نشان می‌دهد که یک مولکول نرم گپ انرژی کوچکی دارد و یک مولکول سخت گپ انرژی بزرگی دارد. برهم‌کنش‌های اوربیتالی پایدارکننده با افزایش سطح انرژی اوربیتال دهنده الکترون و کاهش سطح انرژی اوربیتال پذیرنده الکترون افزایش می‌یابد. به علاوه نامستقر شدن الکترونی بوسیله تغییر جمعیت اوربیتال‌های مولکولی دهنده و پذیرنده الکترون تایید می‌شود. کاهش جمعیت اوربیتال‌های پیوندی



شکل ۸: دیاگرام اوربیتال مولکولی و نمودار چگالی حالت ماده رنگزای آزو.



شکل ۹: دیاگرام اوربیتال مولکولی و نمودار چگالی حالت نانولوله کربنی.



شکل ۱۰: دیاگرام اوربیتال مولکولی و نمودار چگالی حالت ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی.

بر مول که نشان می‌دهد واکنش جذب گرمازا بوده و از نظر انرژی در هر دو فاز انجام‌پذیر است. مقادیر تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی بین مخلوط ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی با ترکیبات اولیه ماده رنگزای آزو و نانولوله در فاز گازی به ترتیب عبارتند از:  $-3,825$ ،  $-2,257$  و  $-0,030$  کیلوکالری بر مول. بر اساس نتایج محاسبات انجام شده در سطح نظری  $B3LYP/6-31G^*$ ، مقادیر تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس حلال‌پوشی، تغییرات آنتالپی حلال‌پوشی و تغییرات آنتروپی در واکنش ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی در فاز محلول به ترتیب عبارتند از:  $-4,475$ ،  $-3,536$  و  $-0,039$  کیلوکالری بر مول. میزان تغییرات آنتالپی در فاز محلول و فاز گازی  $1,279$  می‌باشد و نشان می‌دهد که واکنش جذب ماده رنگزای آزو بر سطح نانولوله کربنی در

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح نظری  $B3LYP/6-31G^*$  نشان‌دهنده ویژگی‌های ساختاری، انرژی، پیوندی و برهم‌کنش‌های الکترونی و میزان واکنش‌پذیری ماده رنگزای آزو در حضور نانولوله کربنی زیگزاگ  $(5,0)$  C<sub>30</sub>H<sub>10</sub> می‌باشد. ساختار الکترونی بسیار پایدار این ترکیبات، از طریق اسکن کردن زوایای دووجهی و پیوندی و فاصله پیوندی بین ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی تک‌دیواره با استفاده از محاسبات در سطح نظری  $B3LYP/6-31G^*$  می‌شود. از میان تمامی جهت‌های مورد بررسی برای برهم‌کنش ماده رنگزای آزو و نانولوله کربنی، بهترین ساختار با انرژی کمینه ساختار ۱ می‌باشد در فاز گازی با انرژی جذب  $-3,922$  کیلوکالری بر مول و در فاز حلال با انرژی جذب  $-4,612$  کیلوکالری

مولکول ماده رنگزای آزو وجود دارد. بنابراین تغییرات عوامل ساختاری می‌تواند یکی از راه‌های توجیه انجام واکنش جذب فیزیکی از طریق انتقالات الکترونی بین دو سیستم درگیر در واکنش باشد. بنابراین امکان اصلاح نانولوله‌ها به‌عنوان یک جاذب موثر برای جذب مولکول ماده رنگزای آزو در فاز گازی و محلول وجود دارد. این نتایج درجه‌ای به‌سوی اصلاح شیمیایی نانولوله‌ها به‌منظور گسترش کاربرد آنها در صنعت و سایر فناوری‌ها را فراهم می‌نماید.

فاز گازی و فاز محلول (حلال قطبی آب) از نظر انرژی انجام‌پذیر می‌باشد. با توجه به اینکه میزان تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتالپی واکنش محاسبه شده در فاز گازی و فاز محلول، گرمازا بودن واکنش را توجیه می‌نماید، اثرات نامستقر شدن الکترونی نیز در تعیین افزایش پایداری ناشی از رزونانس ماده رنگزای آزو- نانولوله کربنی موفق می‌باشد. رابطه مستقیمی بین تغییرات عوامل ساختاری و مقادیر عدم استقرار الکترونی بین نانولوله کربنی و

## ۵- مراجع

1. S. R. Couto, Dye removal by immobilized fungi. *Biotechnol. Adv.* 27(2009), 227-235.
2. J. W. Lee, S. P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W. G. Shim, H. Moon, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigm.* 69(2006), 196-203.
3. N. Mahmoodi, M. Arami, N. Yousefi, Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (reactive red 198) by using immobilized TiO<sub>2</sub> photoreactor: Bench scale study. *J Hazard Mater.* 133(2006), 113-118.
4. B. H. Hameed, A. Ahmad, Adsorption of reactive dye on palm-oil industry wastes: equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination.* 247(2009), 551-560.
5. S. T. Mostafavi, M. R. Mehria, A. M. Rashidi, Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in virus removal from water. *Desalination.* 238(2009), 271-280.
6. ف. امامی، ع. ر. تهرانی بقاء، ک. قرنجیگ. بررسی عوامل مؤثر بر رنگبری یک رنگزای آزو راکتیو (C.I. Reactive Red 120) به روش فنتون. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۸۹)، ۴، ۱۱۴-۱۰۵.
7. G. M. Soares, M. T. Amorim, R. Hrdina, M. Costa-Ferreira, Studies on the biotransformation of novel diazo dyes by laccase. *Process Biochem.* 37(2002), 581-587.
8. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol.* 9(2006), 1061-1085.
9. G. Mezohegyi, A. Kolodkin, U.I. Castro, C. Bengoa, F. Stuber, J. Font, A. Fabregat, A. Fortuny, Effective anaerobic decolorization of azo dye acid orange 7 in continuous up flow packed-bed reactor using biological activated carbon system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(2007), 6788-6792.
10. V. K. Gupta and Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J. Environ. Manage.* 90(2009), 2313-2342.
11. T. Robinson, B. Chandran, and P. Nigam, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues. *Environ Int.* 28(2002), 29-33.
12. B. Crittenden and W. J. Thomas, Adsorption technology & design, Elsevier Science, 1998, 87-95.
13. S. D. Faust and O. M. Aly, Adsorption processes for water treatment, Guildford, Butterworth Scientific Ltd., 1987, 110-112.
14. M. Suzuki, Adsorption engineering, Tokyo, Kodansha, Amsterdam, New York, Elsevier, 1990.
15. T. G. M. van de Ven, K. Saint-Cyr, and M. Allix, Adsorption of toluidine blue on pulp fibers. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 294(2007), 1-7.
16. T. Q. Yuan and R. C. Sun, Chapter 7.3 –Modification of straw for activated carbon preparation and application for the removal of dyes from aqueous solutions, in cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels, ed Amsterdam: Elsevier, 2010, 239-252.
17. Y. Matsui, N. Ando, T. Yoshida, R. Kurotobi, T. Matsushita, K. Ohno, Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon. *Water Res.* 45(2011), 1720-1728.
18. M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.* 187(2012), 79-88.
19. P. Gautam, D. Madathil, A. N. Brijesh Nair, Nanotechnology in Waste Water Treatment: A Review. *Int. J. Chem. Technol. Res.* 5(2013), 2303-2308.
20. F. M. Machado, S. B. Fagan, I. Z. da Silva, M. J. de Andrade, Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications. chapter 2- carbon nanoadsorbents. In: F. M. Machado, C. P. Bergmann, (Ed). Springer International Publishing, New York City. 2015, 11-32.
21. N. N. Nassar, Application of adsorbents for water pollution control, chapter 3-iron oxide nanoadsorbents for removal of various pollutants from wastewater, A. Bhatnagar (Ed). 2012, 81-118.
22. C. H. Wu, K. Chao-Yin, J. Y. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes. *J. Colloid. Interf. Sci.* 327(2008), 308-315.
23. H. Hyung, J.H. Kim, Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environ. Sci. Technol.* 42(2008), 4416-4421.
24. L. U. Chungsyng, S. U. Fengsheng, Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 58(2007), 113-121.
25. Y. H. Li, S.G. Wang, J. Q. Wei, X. F. Zhang, C. L. Xu, Z. K. Luan, D. H. Wu, B. Q. Wei, Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by multi walled carbon nanotubes. *Carbon.* 41(2003), 2787-2792.
26. B. Pan, B. S. Xing, Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 42(2008), 9005-9013.
27. V. K. K. Upadhyayula, Sh. Deng, M. C. Mitchell, G. B. Smith, Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *J. Sci. Total. Environ.* 408(2009), 1-13.
28. D. Vairavapandian, P. Vichchulada, D. Marcus, Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Anal. Chim. Acta.* 626(2008), 119-129.
29. N. Roy, R. Sengupta, K. Bhowmick Anil, Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Prog. Poly*



- Sci.* 37(2012), 781–819.
30. D. Goran, C. Vukovi, D. Aleksandar, C. Marinkovi, Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 157(2010), 238–248.
31. L. Chungsyng, S. Fengsheng, H. Suhkai, Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 254(2008), 7035–7041.
32. L. Chungsyng, Ch. Huantsung, Chemical modification of multiwall carbon nanotubes for sorption of  $Zn^{2+}$  from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 139(2008), 462–466.
33. A. Faraj, T. Laou, M. Harthi, A. Muataz, Modification and functionalization of multi walled carbon nanotube via ficher esrification. *Arabian. J. Sci. Eng.* 35(2010), 37–48.
34. B. Nuruzatulifah, J. Tessonnier, M. Kutty, S. B. Abd Hamid, Chemically modified carbon nanotubes (CNTs) with oxygen and sulfur containing functional groups for adsorption of mercury. 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical. *Biological. Environ. Eng.* 20(2011), 66–70.
35. K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 162(2010), 1026–1034.
36. H. Gao, S. Zhao, X. Cheng, X. Wang, L. Zheng, Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Chem. Eng. J.* 223(2013), 84–90.
۳۷. آزادی، م. خواجه مهریزی، حذف مواد رنگزای راکتیو با استفاده از پرتو فرابنفش/ پراکسید هیدروژن/ نانولوله‌های کربنی چنددیواره. *مجله علمی علوم و فناوری رنگ.* ۱۰(۱۳۹۵)، ۹۷–۱۰۶.
38. W. Konicki, I. Pelech, E. Mijowska, I. Jasińska, Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe<sub>3</sub>C nanocomposite Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem. Eng. J.* 210(2012), 87–95.
39. Ch. Lu, Y. L. Chung, K. F. Chang, Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 138(2006), 304–310.
40. S. Qu, F. Huang, S. Yu, G. Chen, J. Kong, Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J. Hazard. Mater.* 160(2008), 643–647.
41. T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, H. Bagheri, Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 196(2011), 109–114.
42. Y. Yao, X. Feifei, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresour Technol.* 101(2010), 3040–3046.
43. E. Bazrafshan, F. Kord Mostafapour, M. Rezaie, Survey efficiency of multi-walled carbon nano tubes for removal of reactive red 198 from aqueous environments. *J. Tolooa Behdasht Yazd.* 4(2013), 215–230. [Persian].
44. S. Sobhanardakani, R. Zandipak, Evaluation of carbon nanotubes efficiency for removal of janus green dye from ganjnameh river water sample. *J. Health Dev.* 3(2015), 282–292.
45. U. Hamesadeghi, F. Najafi, Gharibi F., Maleki A., Adsorption of Acid Black 1 dye from aqueous solution by amine-functionalized carbon nanotubes. *J. Health.* 7(2016), 643–655.
46. S. P. Moussavi, M. Mohammadian Fazli, Acid violet 17 Dye decolorization by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *J. Hum. Environ. Health. Promot.* 1(2016), 110–117.
47. L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J. Hazard. Mater.* 198(2011), 282–290.
48. M. Bagheri, M. Nasiri, M. Pavir, Investigation of reactive Blue 21 dye removal using multi-wall carbon nanotubes: Isotherm and kinetics. *JAMSAT.* 3(2017), 205–212.
49. P. R. Chang, P. Zheng, B. Liu, D. P. Anderson, J. Yu, X. Ma, Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. *J. Hazard. Mater.* 186(2011), 2144–2150.
50. J. P. Ruparelia, S. P. Duttgupta, A. K. Chatterjee, S. Mukherji, Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water. *Desalination.* 232(2008), 145–156.
51. Y. C. Chiang, P. Y. Wu, Adsorption equilibrium of sulfur hexafluoride on multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 178(2010), 729–738.
52. L. U. Chungsyng, Ch. Yao-Lei, Ch. Kuan-Foo, Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Res.* 39(2005), 1183–1189.
53. S. P. Moussavi, M. H. Ehrampoush, A. H. Mahvi, M. Ahmadian, S. Rahimi, Adsorption of humic acid from aqueous solution on single-walled carbon nanotubes. *Asian. J Chem.* 25(2013), 5319–5324.
54. P. Rajesh, S. Gunasekaran, A. Manikandan, Structural, spectral analysis of ambroxol using DFT methods. *J. Mol. Struct.* 1144(2017), 379–388.
55. S. Sundaram, R. Jayaprakasam, M. Dhandapani, T. S. Senthil, V. N. Vijayakumar, Theoretical (DFT) and experimental studies on multiple hydrogen bonded liquid crystals comprising between aliphatic and aromatic acids. *J. Mol. Liq.* 243(2017), 14–21.
56. S. C. Hernandez, F. J. Freibert, J. M. Wills, Density functional theory study of defects in unalloyed d–Pu. *Scr. Mater.* 134(2017), 57–60.
57. N. A. Keiko, T. N. Aksamentova, N. N. Chipanina, A. Ekaterina, N. V. Vchislo, 2-Alkoxy- and 2-alkylthio-2-alkenals in the reactions of electrophilic and nucleophilic addition. DFT study and NBO analysis. *Tetrahedron.* 69(2013), 2022–2032.
58. A. M. Mashhadzadeh, A. M. Vahedi, M. Ardjmand, M. G. Ahangari, Investigation of heavy metal atoms adsorption onto graphene and graphdiyne surface: a density functional theory study. *Superlattice. Microstruct.* 100(2016), 1094–1102.
59. R. Abdelmajid, H. Ben El Ayouchia, L. My Rachid, S. E. Stiriba, Eerimental and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters. *Appl. Surf. Sci.* (2017), 1–9.
60. Y. Achour, A. Hafid, L. My Rachid, M. Khouili, DFT Investigations and experimental studies for competitive and adsorptive removal of two cationic dyes onto an eco-friendly material from aqueous media. *Int. J. Environ. Res.* 12(2016), 789–802.
61. M. J. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Gaussian 09, revision B.09; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
62. Z. Li, H. Wan, Y. Shi, P. Ouyang, Personal experience with four kinds of chemical structure drawing software: review on chemdraw, chemwindow, isis/draw, and chemsketch. *J Chem Inf. Comput Sci.* 44(2004), 1886–1890.
63. Nanotube Modeler Jc. Nanotube Modeler, JCrystalSoft, Hyperchem release 6.0. hypercube Inc., 2000.
64. Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. Gauss View, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission. 2009.
65. D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J. A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, NBO version 5.G, 2004.
66. J. M. Seminario and P. Politzer, Eds., Modern Density Function Theory, a Tool for Chemistry, Elsevier, Amsterdam. 1995.
67. Y. Wang, X. Cheng, X. Yang, X. Yang, DFT study of solvent

- effects for some organic molecules using a polarizable continuum model. *J. Sol. Chem.* 36(2006), 869-878.
68. Z. Bagheri, A. A. Peyghan, DFT study of NO<sub>2</sub> adsorption on the AlN Nanocones. *Compute Theor. Chem.* 1008(2013), 20-26.
69. N. L. Hadipour, A. Ahmadi Peyghan, H. Soleymanabadi, Theoretical study on the Al-doped ZnO nanoclusters for CO chemical sensors. *J. Phys. Chem. C.* 119(2015), 6398-6404.
70. F. Azarakhshi, D. Nori-Shargh, H. Attar, N. Masnabadi, H. Yahyaei, N. Mousavi and E. Boggs, Conformational behaviours of 2-substituted cyclohexanones: A complete basis set, hybrid-DFT study and NBO interpretation. *Mol. Simul.* 37(2011), 1207-1220.
71. F. Azarakhshi, D. Nori-Shargh, N. Masnabadi, H. Yahyaei, N. Mousavi, Conformational behaviors of 2-substituted cyclohexanone oximes: An AB initio, hybrid DFT study, and NBO interpretation. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* 187(2012), 276-293.
72. N. Masnabadi, A. Taghva Manesh, F. Azarakhshi, Ab Initio calculations of the conformational preferences of 1,3-oxathiane s-oxide and its analogs containing s and se atoms-evidence for stereoelectronic interactions associated with the anomeric effects. *Phosphorus. Sulfur. Silicon. Relat. Elem.* 188(2013), 1053-1063.
73. N. Masnabadi, D. Nori-Shargh, F. Azarakhshi, H. Zamani Ganji, M. Abbasi, A. Kasaei, Hybrid-DFT, MO study and NBO interpretation of conformational behaviors of 2-halo-1,3-dioxanes and their dithiane and diselenane analogs. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* 187(2012), 305-320.
74. P. K. Chattaraj, A. Poddar, Molecular Reactivity in the Ground and Excited Electronic States through Density-Dependent Local and Global Reactivity Parameters. *J. Phys. Chem. A.* 103(1999), 8691-8699.
75. D. A. Prystupa, A. Anderson, B. H. Torrie, Raman and infrared study of solid benzyl alcohol. *J. Raman .Sectors.* 25(1994), 175-182.
76. R. G. Pearson, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, Electronegativity, the Density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.* 68(1978), 3801-3807.
77. N. Sundaraganesan, G. Elango, C. Meganathan, B. Karthikeyan, M. Kurt, Molecular structure, vibrational spectra and HOMO, LUMO analysis of 4-piperidone by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations. *J. Mole. Simul.* 35(2009), 705-713.
78. X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen, Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europhys Lett.* 28(1994), 335-340.
79. J. Beheshtian, A. A. Peyghan, Z. Bagheri, Detection of phosgene by Sc-doped BN nanotubes: A DFT study, *Sens. Actuator. B: Chem.* 172(2012), 846-852.
80. J. Beheshtian, Z. Bagheri, M. Kamfiroozi, A. Ahmadi, A comparative study on the B12N12, Al12N12, B12P12 and Al12P12 fullerene-like cages. *J. Mol. Model.* 18(2012), 2653-2658.
81. A. A. Peyghan, H. Soleymanabadi, Z. Bagheri, Theoretical study of carbonyl sulfide adsorption on Ag-doped SiC nanotubes. *J. Iranian .Chem .Soc.* 12(2015), 1071-1076.
82. E. Vessally, F. Behmagham, B. Massuomi, A. Hosseinian, K. Nejati, Selective detection of cyanogen halides by BN nanocluster: a DFT study. *J. Mol. Model.* 23(2017), 138-146.