بررسی برهمکنش و تجمع مولکول‌های آب در داخل نانولوله‌های کربنی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مهدی داودپور، هدایت عزیزپور، مجتبی شریعتی نیاسر*، مهدی باقری

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده های فنی، دانشکده ی مهندسی شیمی

پیام نگار: **msshariat@ut.ac.ir**

چکیده

شبیه سازی دینامیک مولکولی همواره به عنوان ابزاری ساده جهت بررسی سیستم‌ها در مقیاس‌های بسیار کوچک و در حد خواص مولکولی مطرح بوده است. در این بین، یکی از سیستم‌هایی که بیش از همه مورد مطالعات دینامیک مولکولی قرار گرفته است، سیستم نانولوله کربنی غوطه ور در آب است. در این تحقیق، شبیه سازی‌های NVT وNPT به ترتیب جهت مقایسه تجمع مولکولهای آب در داخل نانولوله‌های کربنی مختلف و بررسی اثر فشار بر روی آنها به‌کار رفته است. نتایج حاصله نشان داد که مولکولهای آب به داخل نانولوله‌های با قطر کم (قطر اسمی کمتر از ۶/۷۸ آنگستروم) وارد نمی‌شوند و این امر ناشی از خاصیت آبگریزی نانولوله‌های کربنی می‌باشد، همچنین اثر مثبت فشار در دمای ثابت بر روی تجمع مولکولهای آب در داخل نانو لوله‌های کربنی مشاهده شد.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانولوله‌های کربنی، شبیه سازی NVT, NPT

۱- مقدمه

شبیه سازی دینامیک مولکولی ابزاری بسیار مناسب برای مدلسازی پدیده‌های مولکولی است و با فراهم کردن امکان دنبال کردن اتم به اتم مواد، ما را قادر به مطالعه ساختار ، پویایی و رفتار هر ماده با تمام جزئیات می‌نماید. شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای به منظور محاسبه خواص مجموعه مولکول‌ها و اتم‌ها بر حسب ساختار مولکول‌ها و نیروهای میکروسکوپی بین آنها به‌کار می‌روند. انتخاب تکنیک شبیه سازی، بستگی به مسئله مورد نظر، و روش دستیابی به نتایج دارد. بعلاوه، هرچه سیستم، پیچیده‌تر و مدت مورد نیاز برای شبیه‌سازی بیشتر باشد، نیاز به برنامه‌ها و امکانات سخت افزاری بیشتری نیز احساس می‌شود.

کاربردهای مهم و جدید نانولوله‌های کربنی از یک سو و هزینه بالای ساخت یا تهیه آنها و نیز دشواری دستیابی به داده‌های تجربی قابل اطمینان، محققان را به سوی بررسی خواص و کاربردهای این نانولوله‌ها در محیط مجازی سوق می‌دهد. یکی از سیستم‌هایی که بیش از همه مورد مطالعات دینامیک مولکولی قرار گرفته است، سیستم نانولوله کربنی غوطه ور در آب است. یکی از عوامل این موضوع، تغییر بعضی از خواص نانولوله‌های کربنی و آب در برهمکنش با یکدیگر است که بعضا باعث ایجاد خواص جالبی می‌گردد. اما دلیل عمده‌تر آن فعالیتهای مطالعاتی فراوانی است که بر روی آب انجام می‌گیرد و برای آب به عنوان یک مولکول کاملاً شناخته شده تاکنون بیش از ۲۰ مدل معتبر ارائه شده است[۱]، زیرا

آب به عنوان محیطی که تقریباً تمام واکنش‌های زیستی و بخش اعظمی از واکنش‌های شیمیایی در آن صورت می‌گیرند مستعد این تحقیقات می‌باشد. به همین علت است که فعالیت‌های شبیه سازی زیادی برای بررسی ماکرومولکول‌های مختلف از جمله نانو لوله کربنی در آب صورت گرفته است.

در این تحقیق از روش دینامیک سیالات محاسباتی جهت به‌دست آوردن تجمع مولکول‌های آب در داخل نانو لوله‌های کربنی با قطرهای مختلف استفاده شده است.

۲- خصوصیات ساختاری نانو لوله‌های کربنی مورد مطالعه

نانولوله‌های کربنی مورد مطالعه در این فعالیت دارای واحدهای ساختمانی شش ضلعی با طول ضلع ۱/۴۲۱ آنگستروم می‌باشند و مؤلفه بردارهای (n,m) آنها (۳، ۳) و (۴، ۴) و (۵،۵) و (۶، ۶) و (۷، ۷) انتخاب شده اند [۳و۲]. به این ترتیب هر پنج نانو لوله کربنی مورد مطالعه از نوع همگون با طول مساوی ۳/ ۲۸ آنگستروم می‌باشند (البته در این شبیه سازی از نانو لوله های بلند استفاده نشده است تا بتوان زمان شبیه‌سازی را کاهش داد) و قطرها، به ترتیب ۴/۰۷، ۵/۴۲، ۶/۷۸، ۸/۱۴ و ۹/۴۹ آنگستروم می‌باشند. لازم به ذکر است قطر نانولوله‌ها از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$dCNT = \sqrt{3}\frac{(n^2+m^2+nm)^{1/2}}{\pi}a \qquad (۱)$$

که در آن a(°A) = ۱/۴۲۱ است[۲].

۳- اجرای شبیه‌سازی NVT و NPT

دو مورد از پر طرفدارترین شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی NVT و NPT می‌باشند. شبیه سازی NVT به این معناست که تعداد مولکول‌ها، حجم فضا و دمای نهایی توسط کاربر مشخص می‌شوند و در حجم و تعداد مولکول‌های ثابت، دما را با استفاده از یکی از آلگوریتم‌هایی که توسط کاربر تعیین می‌گردد به مقدار موردنظر می‌رسانند و در واقع، نتایج در چگالی یا حجم ثابت تعیین می‌شوند. شبیه سازی NPT به این معناست که تعداد مولکول ها، فشار نهایی و دما توسط کاربر مشخص می‌شوند و شبیه ساز در تعداد مولکول‌های ثابت با استفاده از آلگوریتم‌های اتصال دما و فشار سعی در رساندن مقادیر آنها به مقادیر مشخص شده دارد و جواب نهایی در فشار معینی مطابق با مقدار دلخواه گزارش می‌گردد[۴].

در گام اول، مقایسه تجمع مولکولهای آب داخل نانو لوله‌های کربنی مختلف با شبیه‌سازی NVT انجام می شود. تا شرایط همه نانو لوله‌های کربنی از نظر فضای اطراف و تعداد مولکول‌های آب موجود برابر باشند و برای بررسی اثر فشار بر روی تجمع مولکولهای آب داخل نانولوله کربنی، شبیه‌سازی NPT انجام گردید.

۴- بررسی تجمع مولکول‌های آب داخل نانو لوله‌های کربنی با قطرهای مختلف

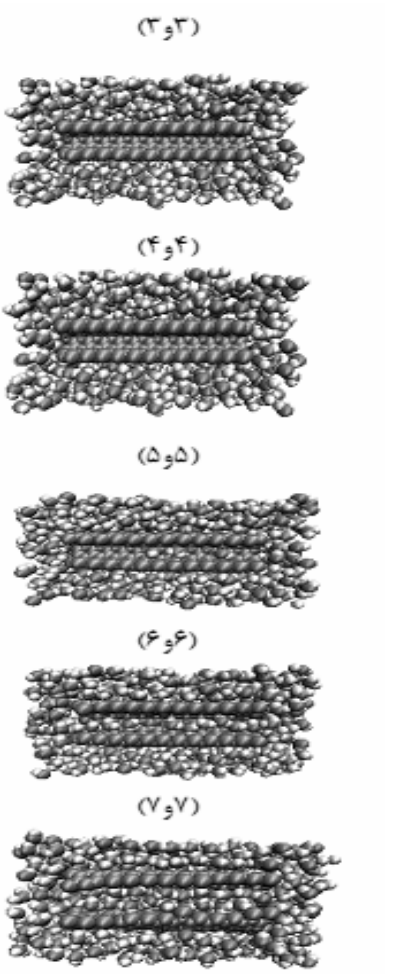
در این رابطه نانو لوله های کربنی در جعبه‌هایی مملو از آب با حجم یکسان و ثابت ۳۰ نانومتر مکعب (به ابعاد ۴/۵، ۲/۶و ۲/۶ نانومتر) و دمای ۳۰۰ کلوین فرض شده اند و با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی و انتخاب مدل آب و میدان نیروی ffgmx, SPC [۵] با تعداد گام زمانی ۱۰۰۰۰ و زمان کل ۲۰ پیکوثانیه مورد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی قرار گرفتند و از فایل‌های خروجی شبیه سازی برای اجرای آنالیز استفاده شد. دینامیک سیالات محاسباتی، یک روش بسیار قوی جهت آنالیز داده‌های خام خروجی از شبیه سازهای دینامیک مولکولی مثل NAMD, Gromacs و دیگر شبیه‌سازها می‌باشد و قابلیت نامحدودی را جهت فعالیت‌های ترسیمی و انواع نمایش‌های ساختاری در اختیار کاربر قرار می‌دهد و از سوی دیگر قابلیت اتصال به کُدهای برنامه نویسی شده در زبان‌های TLC و Python را دارد که از این طریق می‌توان هرگونه آنالیزی را روی خروجی شبیه سازها انجام داد[۶]. در کار پیش رو با بارگذاری برنامه نوشته شده توسط کریستوفر استایل[1] که برای مطابقت با نانولوله‌های مورد مطالعه اصلاح گردید، تجمع مولکول‌های آب داخل نانو لوله کربنی برای ۲۰۲ قاب شبیه‌سازی شده (معادل ۲۰ ps و ۱۰۰۰۰ گام زمانی) محاسبه گردید. در این برنامه، تعداد مولکول‌های آب از طریق شمارش اتم‌های اکسیژن در هر قاب مشخص می‌شود. این داده‌ها در طی زمان، میانگین‌گیری شده و در جدول (۱) گزارش شده‌اند.

1. Stiles, Ch

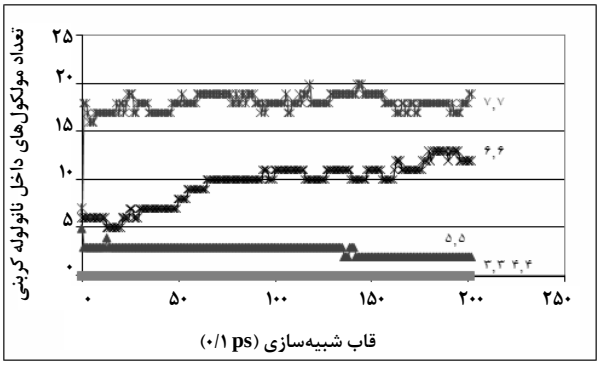
جدول ۱- میانگین تعداد مولکول‌های آب داخل نانو لوله‌ها در دمای K ۳۰۰ و حجم $(nm)^3$ ۳۰

نانولوله کربنی	قطر (A°)	تعداد متوسط مولکول‌ها داخل نانولولهٔ کربنی
(۳و۳)	۴/۰۷	۰
(۴و۴)	۵/۴۲	۰
(۵و۵)	۶/۷۸	۲/۷
(۶و۶)	۸/۱۴	۹/۶
(۷و۷)	۹/۴۹	۱۸

شکل (۱) تجمع مولکول‌های آب داخل نانو لوله‌های مورد بررسی را از طریق تصویر برش طولی نمایش می‌دهد این تصویرها مربوط به انتهای شبیه سازی (۲۰ps) می‌باشند.



شکل ۱- برش طولی نانو لوله‌ها و نمایش مولکول‌های آب داخل آنها



شکل ۲- تغییرات تعداد مولکول‌های داخل نانو لوله‌های مختلف در مقابل زمان

نمودار (۱) تغییرات تعداد مولکول‌های داخل نانو لوله‌های مختلف را در مقابل زمان نشان می‌دهد. نتیجه جالب توجه حاصل از جدول (۱) و شکل‌های (۱) و (۲) این است که در نانولوله‌های کم قطر، مولکول‌های آب، قدرت عبور از دهانه و وارد شدن به کانال آن را پیدا نمی‌کنند. این موضوع با توجه به قطر سینتیکی مولکول آب (۲/۵۳ آنگستروم[۷]) و قطر دهانه نانو لوله‌های ۳،۳ و ۴،۴ که در جدول (۱) به ترتیب ۴/۰۷، ۵/۴۲ آنگستروم گزارش شده اند کاملا توجیه پذیر است. البته باید توجه داشت که قطر دهانه نانو لوله‌ها بدون احتساب ضخامت اتمهای کربن (شعاع واندر والسی کربن ۱/۷ آنگستروم[۷]) بیان شده است و با در نظر گرفتن این موضوع امکان ورود مولکولهای آب به داخل نانولوله‌های کم قطر کمتر می‌شود.

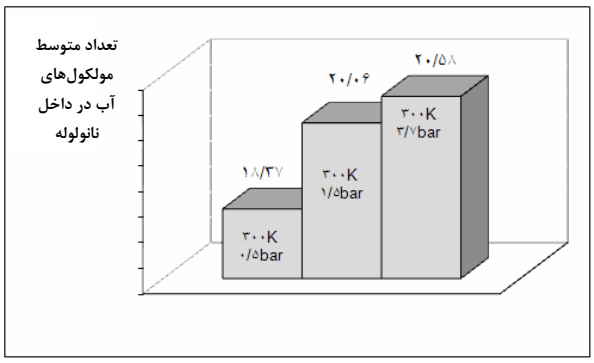
از طرفی می‌دانیم هر اتم کربن در ساختار گرافیتی دارای یک الکترون آزاد است که عامل خاصیت رسانایی گرافیت و نانو لوله کربنی است. از سوی دیگر در ساختار مولکول آب نیز دو جفت الکترون ناپیوندی وجود دارد. که به احتمال قوی خاصیت آبگریزی نانو لوله های کربنی به علت دافعه همین الکترونها می‌باشد. به نظر می‌رسد در نانو لوله های کم قطر، ابر الکترونی ناشی از الکترونهای آزاد چنان فشرده می‌شود که مولکول آب با دو جفت الکترون غیر ناپیوندی مجال عبور از کانال نانو لوله را پیدا نمی‌کند و این بدان معناست که قطر حقیقی دهانه نانولوله کاهش چشمگیری نسبت به قطر محاسبه شده از رابطهٔ (۱) نشان می‌دهد اما در نانو لوله های قطورتر، فشردگی ابر الکترونی کمتر و فضا برای عبور مولکول آب بیشتر می‌باشد.

مسئله حایز اهمیت دراینجا آن است که اگر بتوان نانو لوله های کربنی را در هر محیط دیگری (هیدروژن و یا محیط‌های دیگر)

شبیه سازی نمود، می‌توان میزان ذخیره سازی نانو لوله را در دما و فشار خاصی تعیین کرد.

۵- بررسی اثر فشار بر تجمع مولکول‌ها

اثر افزایش فشار دردمای ۳۰۰ کلوین برروی نانو لوله ی کربنی (۷و۷) با استفاده از الگوریتم‌های اتصال دما و فشار برندسن[1] در ۱۰۰۰۰ گام زمانی (۲۰ ps) بررسی شد.[۸]و نتایج میانگین در طی زمان شبیه‌سازی به‌صورت شکل (۳) بیان گردید.



شکل ۳– اثر افزایش فشار بر تجمع مولکولهای آب در داخل نانو لوله ی کربنی(۷و۷)

همانطور که در شکل (۳) مشخص است افزایش فشار در دمای ثابت باعث افزایش تعداد مولکولهای آب داخل نانولوله می‌گردد ولی این تاثیر در فشارهای بالا کمتر می‌شود.

علت این افزایش می‌تواند کاهش ارتعاشات مولکول‌ها به واسطهٔ افزایش فشار باشد که سبب سهولت جابجایی مولکول‌ها در داخل مجرای نانو لوله و در نتیجه افزایش تعداد مولکول‌های ورودی می‌شود.

۶- نتیجه‌گیری

در این بررسی، سیستم آب و نانو لوله های کربنی با قطرهای مختلف، توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی مورد مطالعه قرار گرفت و در نهایت تجمع مولکول‌های آب داخل نانو لوله با قطرهای مختلف برای سیستمی از آب و نانو لوله با حجم تقریبی ۳۰ نانومتر مکعب آب، در دمای ۳۰۰ درجهٔ کلوین بررسی شد و مشاهده گردید که مولکول‌های آب قابلیت ورود به نانو لوله هایی با قطر اسمی کمتر از ۶/۷۸ آنگستروم را ندارند. این مسئله که ناشی از خاصیت آبگریزی نانولوله‌های کربنی می‌باشد، بستگی به دافعه الکترونهای آزاد کربن و دو جفت الکترون ناپیوندی مولکول آب دارد. در نانو لوله‌هایی به قطرهای ۶/۷۸، ۸/۱۴ و۹/۴۹ به ترتیب و به طور میانگین تعداد ۲/۷، ۹/۶ و ۱۸ مولکول آب در آن واحد داخل نانو لوله بوده اند. همچنین نتیجه افزایش فشار بر تجمع مولکولها از طریق شبیه سازی NPT بررسی شد و مشاهده گردید که افزایش فشار در دمای ثابت، باعث افزایش تجمع مولکولهای آب در داخل نانولوله کربنی می شود به‌طوری‌که در دمای ثابت ۳۰۰K در فشارهای ۰/۵، ۱/۵و ۳/۷ بار به ترتیب و به‌طور متوسط تعداد ۱۸/۳۷، ۲۰/۰۶و ۲۰/۵۸ مولکول آب در آن واحد در داخل نانولوله (۷و۷) بوده‌اند.

مراجع

[1] http://xray.bmc.uu.se/~calle/md_phd/water_models.pdf, C. Caleman, "Water Models in Computer Simulation", (2007).

[2] A. Alexiadis, S. Kassino،" Molecular Simulation of Water in Carbon Nanotubes", Chem.Rev. 108, 5014–5034, (2008).

[3] http//turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline

[4] Ch. Stiles, Y. Xue, "Molecular Dynamics Study of Carbon Nanotube (CNT) Nanofluidics", Theoretical Nanoscience Group, CNSE, State University of New York at Albany, Albany, (2008).

[5] A. Kyani, A. Madadkar Sobhani, B. Goliae," Molecular dynamics simulation of single walled-carbon nanotubes (SWCNTs) using GROMACS: Comparison of water model Department of Bioinformatics", IBB report, University of Tehran, (2008).

[6] VMD 1.8.6, USER MANUAL, University of Illinois, (2008).

[7] http://en.wikipedia.org/

[8] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, R. van Drunen and H. J. C. Berendsen, Gromacs User Manual version 3.3". (2005).

1. berendsen