

بررسی فرایند اعمال فشار هیدرواستاتیک در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای تصفیه آب

سید مصطفی حسینی^۱، جعفر عظمت^{۲*}، حمید عرفان نیا^{۱*}

^۱ دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران

^۲ دانشکده علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش، از غشاء گرافن عامل‌دار شده با هیدروژن در فرایند نم‌زدایی به روش اسمز معکوس با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی منطقه اعمال فشار هیدرواستاتیک در جعبه شبیه‌سازی استفاده شده است. غشاء گرافن در وسط جعبه شبیه‌سازی قرار گرفت و جعبه شبیه‌سازی شامل آب و یون‌های سدیم و کلر ایجاد شد. گستره اعمال نیرو با بررسی نتایج ضریب تراوایی و مقدار جداسازی و آنالیز فشار سامانه‌ها همراه با مقایسه با نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با روش اعمال فشار با پیستون و داده‌های آزمایشگاهی در شرایط یکسان، مشخص و ثابت شد که این گستره کمیتی دلخواه نیست و مناسب‌ترین گستره اعمال نیرو ۵-۱۵٪ از جعبه شبیه‌سازی را شامل می‌شود. براساس اهمیت انتخاب صحیح گستره اعمال نیرو و نیز یکسان سازی این گستره در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی فرایندهای غشایی، امکان مقایسه صحیح داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی فراهم می‌شود.

واژه‌های کلیدی: دینامیک مولکولی، فرایندهای غشایی، گرافن نانومتخلخل، ناحیه اعمال نیرو، نم‌زدایی.

j.azamat@cfu.ac.ir, herfan@tabrizu.ac.ir

ایمیل نویسنده مسئول:

دینامیک مولکولی^۱ (MD) و نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT)، بررسی دقیق این غشاها و کارایی آنها را تسهیل کرده است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در بررسی ساختارهای جدید غشاها، در کاربردهای متفاوت همچون تصفیه آب، فرایندهای دارورسانی و غشاهای زیستی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۳-۵] که این امر موجب کاهش اتلاف وقت و هزینه در بررسی کارایی غشاها شده است. به صورت واضح‌تر می‌توان گفت از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی دقیق عبور مواد و انطباق آن با تئوری‌های انتقال جرم و بهبود آن و چگونگی کارایی غشاها در ابعاد نانو و مطالعه شرایط عملیاتی خاص که در آزمایشگاه‌ها به صورت عملی امکان‌پذیر نیست یا ساختارهایی که هنوز به صورت آزمایشگاهی تولید نشده‌اند، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲, ۶, ۷].

۱- مقدمه

امروزه غشاها و فرایندهای غشایی به واسطه بازدهی و قابلیت بالا در جداسازی، کاربردهای بسیار گسترده‌ای یافته‌اند. بخش بزرگی از غشاها از فشار به‌عنوان نیروی محرکه برای جداسازی استفاده می‌کنند. فرایندهای غشایی که با نیروی محرکه فشار عملیاتی می‌شوند، در زمینه‌های متفاوتی همچون تصفیه و نم‌زدایی از آب (جداسازی یون‌های تک‌ظرفیتی و چندظرفیتی، ویروس‌ها، باکتری‌ها، رسوبات، خاک رس، شن و...) دارورسانی و صنایع غذایی کاربرد دارند [۱, ۲]. همچنین، در زمینه پزشکی برخی از غشاهای زیستی نیز از فشار به‌عنوان نیروی محرکه برای انتقال جرم استفاده می‌کنند. بهبود و کنترل کمی و کیفی تراوایی و مقدار جداسازی به عنوان پارامترهای تعیین‌کننده مقدار کارایی غشاء، از اهداف مهم پیشرفت و توسعه این نوع غشاها به شمار می‌رود. از این‌رو، با پیشرفت کامپیوترها و تکامل روش‌های محاسباتی مانند

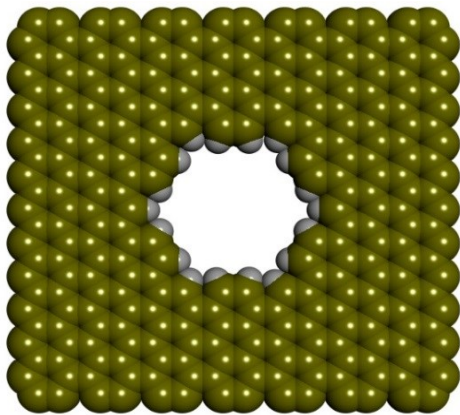
1. Molecular Dynamics
2. Density functional theory

در بخش بعدی، با تغییر منطقه اعمال نیرو برای رسیدن به فشار هیدرواستاتیک معادل آن نیرو و مقایسه نتایج شبیه‌سازی‌ها با شبیه‌سازی‌های اعمال فشار به روش پیستون متحرک و نتایج داده‌های آزمایشگاهی، گستره مناسب اعمال فشار معین می‌شود.

۲- مدل‌سازی

۲-۱- ساختار اتمی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در این پژوهش از غشاء گرافن نانومتخلخل با گروه عاملی هیدروژن در لبه آن با اندازه منفذ به شعاع تقریبی ۴/۵ انگستروم استفاده شد. ساختار اتمی غشاء گرافن نانومتخلخل مورد نظر با محاسبات DFT بهینه شد. بارهای جزئی و طول پیوند و زوایای اتم‌ها در سطح و لبه منفذ غشاء به دست آمد. در شکل ۱ طرحواره‌ای از غشاء گرافن نانومتخلخل (NPG) با گروه عاملی هیدروژن نشان داده شده است. محاسبات DFT در سطح B3LYP و بر پایه 6-311G و با استفاده از نرم‌افزار GAMESS انجام شد [۱۰]. سپس، از ساختار بهینه حاصل از محاسبات DFT، در شبیه‌سازی‌ها و ایجاد جعبه شبیه‌سازی استفاده شد.



شکل ۱: ساختار غشاء گرافن نانومتخلخل (NPG) با گروه عاملی هیدروژن و شعاع منفذ ۴/۵ انگستروم

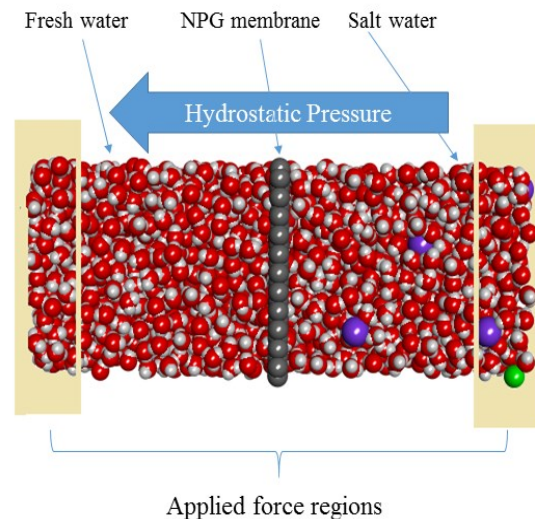
همان‌طوری که در شکل ۲ نشان داده شده، ابعاد جعبه شبیه‌سازی $30 \times 30 \times 80 \text{ \AA}^3$ و ابعاد غشاء گرافن نیز $30 \times 30 \text{ \AA}^2$ است. غشاء مورد نظر در وسط جعبه شبیه‌سازی قرار گرفته است. همچنین، جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۱ یون از هر یک از یون‌های Na^+ و Cl^- با غلظت معادل با غلظت آب دریا (۰/۶ مولار) بود که به یک سمت جعبه

اعمال فشار به سامانه‌های شبیه‌سازی شده فرایندهای غشایی به دو صورت اعمال می‌شود. در روش نخست، فشار هیدرواستاتیک به صورت یک نیروی خارجی به مولکول‌های آب در جعبه شبیه‌سازی اعمال می‌شود [۹، ۸]. در روش دوم، فشار هیدرواستاتیک اعمالی با پیستون متحرک است که این روش در فرایند نم‌زدایی برای بررسی کارایی نانوموادهای متفاوت به عنوان غشاء استفاده شده است [۳]. در این روش، چون تعداد مولکول‌های آب و یون در قسمت خوراک محدود هستند و امکان ورود مولکول‌های آب و یون به ابتدای جعبه شبیه‌سازی وجود ندارد. بنابراین، برای محاسبات با زمان شبیه‌سازی بالا مناسب نیستند، زیرا به واسطه حرکت پیستون پس از مدت کوتاه شبیه‌سازی تمام منطقه خوراک به مرور تخلیه می‌شود و امکان سنجش نم‌زدایی و انتخاب‌پذیری غشاء برای زمان‌های شبیه‌سازی بالا ممکن نیست.

روش نخست، کاربردهای گسترده‌ای در شبیه‌سازی‌های بررسی مقدار تراوایی غشاء نسبت به آب و حلال‌های دیگر دارد و نسبت به روش دوم مرسوم‌تر است. این روش برای نخستین بار توسط ژو و همکارانش [۸] بررسی شده است. مسئله مهم و کلیدی که در اثبات روند شبیه‌سازی و اعمال فشار و دقت نتایج وجود دارد، انتخاب مناسب منطقه اعمال فشار در جعبه شبیه‌سازی است. به عبارتی ساده‌تر، مناطق اعمال نیرو باید چه کسری از جعبه شبیه‌سازی باشد تا دقیق‌ترین نتایج حاصل شود، زیرا پیش از این عقیده بر این بوده است که تغییر گستره اعمال نیرو در ایجاد فشار هیدرواستاتیک معادل آن نیرو و مقدار تراوایی بی‌تأثیر است.

در این پژوهش، از گرافن نانومتخلخل با گروه عاملی هیدروژن برای فرایند نم‌زدایی به روش اسمز معکوس برای پاسخ به پرسش اصلی پژوهش استفاده شده است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کاربرد گسترده‌ای در فرایند نم‌زدایی دارد و ساختار گرافن به واسطه تک‌لایه و منظم بودن نسبت به غشاهای بسیاری و پروتئینی و... که ساختاری نامنظم دارند، گزینه مناسب‌تری برای یافتن گستره اعمال نیرو است. زیرا ساختارهای نامنظم بر تراوایی غشاء تأثیر می‌گذارد و از سوی دیگر، بایستی پارامترهای تأثیرگذار در پژوهش به حداقل برسد تا تنها پارامتر تأثیرگذار تغییر منطقه اعمال فشار باشد [۹].

افزوده شد. در طرف دیگر، غشاء گرافن آب خالص افزوده شد. تعداد مولکول‌های آب در کل جعبه شبیه‌سازی ۲۱۷۰ مولکول بود. همچنین، مدل آب استفاده شده در این پژوهش TIP3P است [۱۱].



شکل ۲: تصویری از جعبه شبیه‌سازی شده که شامل غشاء گرافن نانومتخلخل، آب و یون‌های Na^+ و Cl^- است. غشاء گرافن نانومتخلخل در وسط جعبه شبیه‌سازی است و یون‌ها به یک طرف افزوده شده‌اند. قسمت رنگی شده در جعبه شبیه‌سازی منطقه اعمال نیرو است.

از پتانسیل اتمی لنارد-جونز برای برهم‌کنش‌های گونه‌های اتمی متفاوت استفاده شد. پارامترهای لنارد-جونز استفاده شده در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- پارامترهای لنارد-جونز استفاده شده در شبیه‌سازی‌ها

منابع	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	گونه اتمی
[۱۲]	3.399	0.086	C (sp^2)
[۱۳]	2.420	0.030	H_{CH}
[۱۳]	2.985	0.046	C_{CH}
[۱۴]	0.000	0.000	H_{W}
[۱۴]	3.154	0.152	O_{W}
[۱۵]	5.165	0.012	Cl^-
[۱۵]	2.259	0.168	Na^+

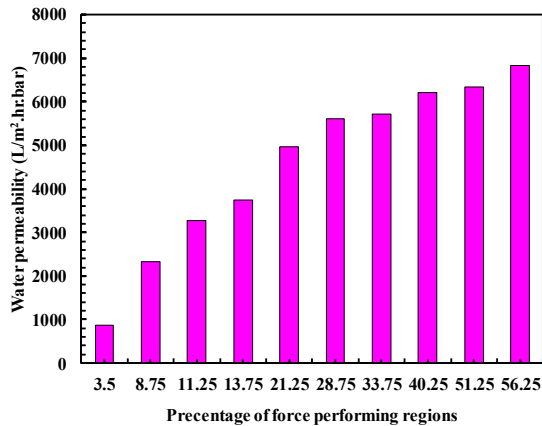
شعاع منفذ ایجاد شده در گرافن به دلیل شکل دایره ای منفذ از رابطه $r = \sqrt{A/\pi}$ محاسبه شد [۱۶]. در این پژوهش، از گام زمانی 1 fs و شعاع قطع ۱۲ انگستروم برای برهم‌کنش‌های وان‌در‌والسی و همچنین، از روش PME برای نیروهای بلندبرد استفاده شد [۱۷]. در تمامی شبیه‌سازی‌ها ابتدا سامانه‌ها به تعادل رسیده و سپس، به وسیله ترموستات لانژوین دمای آن به ۲۹۸ کلوین رسید [۱۸] و در نهایت، تمامی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در مدت زمان ۵ نانوثانیه انجام شد. تمامی اتم‌های غشاء در طول شبیه‌سازی ثابت شده بودند، در حالی که، مولکول‌های آب و یون‌ها اجازه حرکت آزادانه را داشتند.

۲-۲- اعمال فشار

نیروی F در جهت محور z سیستم به منطقه انتخاب شده در شکل ۲ اعمال می‌شود. این منطقه در شبیه‌سازی‌ها، متغیر در نظر گرفته شده است. هدف از این پژوهش، پیدا کردن بهترین منطقه اعمال نیرو و اعمال فشار در بررسی تراوایی و انتخاب‌پذیری غشاء است. رابطه ۱ بیان‌کننده رابطه میان نیروی اعمالی، منطقه اعمال نیرو و فشار هیدرواستاتیک متناظر است:

$$F = \frac{\Delta P \times A}{n} \quad (1)$$

در این رابطه F مقدار نیروی اعمالی به هر مولکول آب، ΔP (MPa) فشار هیدرواستاتیک جعبه شبیه‌سازی، A (m^2) مساحت سطح، n تعداد مولکول‌های موجود در منطقه اعمال فشار است [۹]. در این روش، نیرو به اتم اکسیژن هر مولکول آب اعمال می‌شود. فشار اعمال شده در تمامی شبیه‌سازی‌ها ۱۰ مگاپاسکال و نزدیک به فشار اعمال شده در واحدهای صنعتی اسمز معکوس بود. منطقه اعمال نیرو به ترتیب برابر با ۱/۵، ۳/۵، ۴/۵، ۵/۵، ۸/۵، ۱۱/۵، ۱۳/۵، ۱۶/۵، ۲۰/۵، ۲۲/۵ انگستروم از انتها و ابتدای جعبه شبیه‌سازی را شامل می‌شود. به عبارتی ساده تر، با توجه به ابعاد سلول شبیه‌سازی گستره ۳/۵ انگستروم، ۸/۷۵٪ از کل سلول شبیه‌سازی را شامل می‌شود. لازم به ذکر است تمامی شبیه‌سازی‌ها ۳-۵ بار تکرار شده‌اند و نتایج نمودارها حاصل از میانگین نتایج شبیه‌سازی‌ها است.



شکل ۴- نمودار تراوایی آب با تغییر منطقه اعمال نیرو در فشار ثابت ۱۰ مگاپاسکال برای غشاء گرافن نانومتخلخل با گروه عاملی هیدروژن.

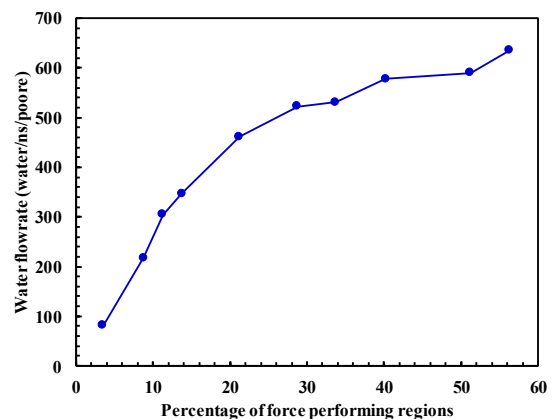
ضریب تراوایی غشاء یک پارامتر ثابت است و فقط به جنس غشاء و مایع حلال بستگی دارد [۱۹] و با تغییر این گستره بر خلاف عقیده پیشین مقدار تراوایی آب تغییر می‌کند [۹]. برای این که بتوان فهمید که کدامیک از این گستره‌ها می‌تواند جواب نهایی و صحیح شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به این روش باشد، نتایج حاصل شده در شکل ۴ با نتایج داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کوهن تانوجی و گروسمن [۲۰] و داده‌های آزمایشگاهی که توسط سورواده و همکاران [۲۱] حاصل شده است، مقایسه شد. لازم به ذکر است این مقایسه در شرایط عملیاتی یکسان صورت گرفت. به عبارتی غشاء گروه عاملی و اندازه منفذ یکسان در نظر گرفته شده است.

کوهن تانوجی و همکاران [۳] برای غشاء گرافن نانومتخلخل با گروه عاملی هیدروژن با اندازه منفذ یکسان ضریب تراوایی آب را در حدود $2550 L/(m^2 hr bar)$ به وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و با اعمال فشار توسط پیستون متحرک بدست آورده‌اند و سورواده و همکاران [۲۵] در حالت آزمایشگاهی و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد ضریب تراوایی آب را برای همین غشاء $2520 L/(m^2 hr bar)$ بدست آورده‌اند. با مقایسه این نتایج و شکل ۴ که مقایسه تراوایی آب را نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که گستره (۱۳/۷۵-۳/۷۵٪) گستره مناسبی برای اعمال نیرو به سامانه است. با توجه به اینکه جعبه شبیه‌سازی متناوب است، یعنی آب در جعبه شبیه‌سازی بعد از عبور از غشاء به سمت دیگر غشاء یعنی ناحیه آب تصفیه‌شده وارد می‌شود و با توجه به ثابت بودن

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

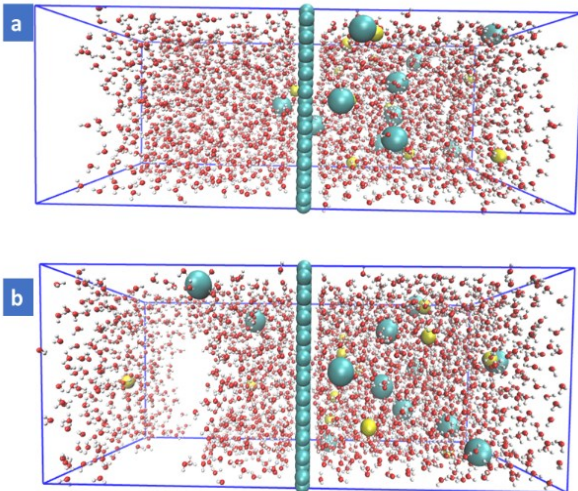
۳-۱- ضریب تراوایی آب

هدف از انجام شبیه‌سازی‌ها به‌دست آوردن دقیق‌ترین منطقه اعمال نیرو برای به‌دست آوردن به فشار هیدرواستاتیک معادل آن نیرو در سایر مناطق جعبه شبیه‌سازی است. مشخص کردن دقیق این گستره می‌تواند به متحد کردن و قابل مقایسه کردن نتایج شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای فرایندهای غشایی که با نیروی محرکه فشار کار می‌کنند، منجر شود. سامانه‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در ۱۰ گستره متفاوت مورد بررسی قرار گرفت که به ترتیب در شبیه‌سازی‌های متفاوت ۳/۵٪، ۸/۷۵٪، ۱۱/۲۵٪، ۱۳/۷۵٪، ۲۱/۲۵٪، ۲۸/۷۵٪، ۳۳/۷۵٪، ۴۰/۲۵٪، ۵۱/۲۵٪ و ۵۶/۲۵٪ از جعبه شبیه‌سازی را شامل می‌شود. شکل ۳ مقدار عبور مولکول‌های آب با اعمال گستره‌های ذکر شده در فشار هیدرواستاتیک ۱۰ مگاپاسکال نشان می‌دهد.



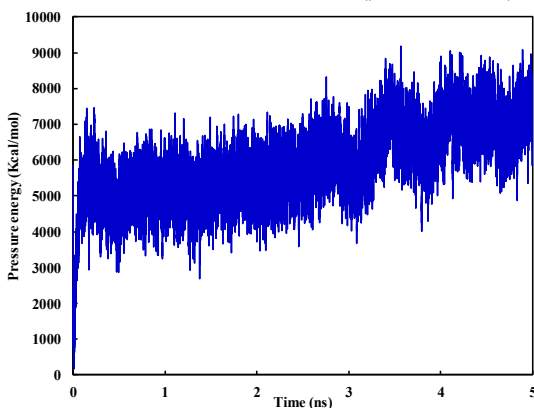
شکل ۳- نمودار مقدار عبور آب با تغییر منطقه اعمال نیرو در فشار ثابت ۱۰ مگاپاسکال برای غشاء گرافن نانومتخلخل با گروه عاملی هیدروژن.

مقدار تراوایی آب به ازای چگالی منافذ 1×10^{16} منفذ به ازای یک متر مربع از سطح غشاء با تغییر ضخامت گستره اعمال نیرو تغییر می‌کند که این امر به دلیل افزایش عبور آب به‌ازای افزایش گستره اعمال نیرو حاصل شده و نتایج متفاوتی به‌دست آمد. این نتایج در شکل ۴ خلاصه شده‌اند؛ همان‌طوری که مشاهده می‌شود با افزایش ضخامت گستره با اینکه نیروی اعمال شده در شبیه‌سازی به همان اندازه کم شده است و در فشار ثابت ۱۰ مگاپاسکال، مقدار تراوایی افزایش پیدا کرده است.



شکل ۵: تصویر جعبه شبیه‌سازی و وقتی گستره اعمال نیرو به ترتیب (الف) ۱۳/۷۵٪ و (ب) ۴۰/۲۵٪ است.

آنالیزهای انرژی فشار سامانه در شکل ۶ نشان می‌دهد به ازای گستره اعمال نیرو بیشتر از ۱۳/۷۵٪ انرژی فشار سامانه روند تعادلی نداشته و در طول زمان شبیه‌سازی در حال افزایش خواهند بود. همچنین، با افزایش ضخامت، شیب نمودار انرژی بر حسب زمان شبیه‌سازی تندتر می‌شود و سامانه بیشتر به سمت اعمال فشار نامتعادل می‌رود. شکل ۷ آنالیز انرژی فشاری سامانه را به ازای گستره اعمال نیروی ۱۳/۷۵٪ نشان می‌دهد که در آن انرژی فشاری سامانه در طول زمان شبیه‌سازی به تعادل می‌رسد.



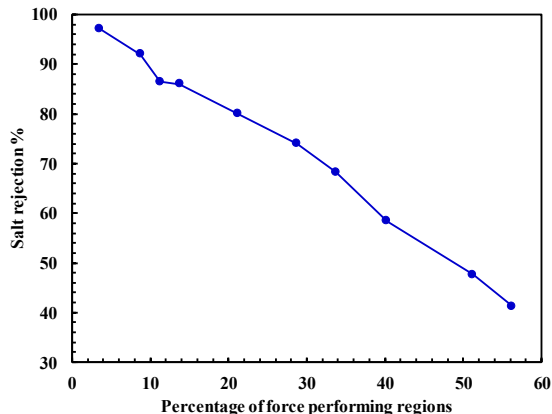
شکل ۶: آنالیز انرژی فشاری سامانه در انتهای شبیه‌سازی (۵ نانوثانیه) در هنگامی که گستره اعمال نیرو بزرگتر از ۱۳/۷۵٪ است.

۲-۳- نمک‌زدایی

یکی دیگر از پارامترهایی که می‌توان بر اساس نتایج آن به گستره اعمال نیرو مناسب دست یافت، مقدار جداسازی غشاء است. نرخ بازیابی غشاهای

چگالی آب، مولکول‌های آب از انتهای جعبه شبیه‌سازی دوباره وارد قسمت آب شور می‌شوند، به عبارتی دیگر لبه انتهای جعبه شبیه‌سازی همان لبه ابتدای جعبه شبیه‌سازی است. این خاصیت تناوبی شبیه‌سازی باعث کاهش افت فشار در جعبه شبیه‌سازی می‌شود زیرا اگر آب در ناحیه اعمال نیرو تخلیه شود سامانه دچار افت فشار شده و سرعت عبور مولکول‌های آب نیز کاهش می‌یابد و روندی ثابت نخواهد داشت. از طرفی این خاصیت موجب می‌گردد تا با ابعاد کوچک جعبه شبیه‌سازی یعنی با تعداد مولکول‌های آب کمتر در جعبه شبیه‌سازی نتایج دقیق حاصل گردد. زیرا با متناوب بودن سلول شبیه‌سازی مولکول‌های آب دیگر تحت تاثیر سطح جعبه شبیه‌سازی قرار نمی‌گیرند و به صورت متناوب این جعبه شبیه‌سازی در جهت‌های x ، y و z تکرار می‌گردد.

در گستره‌های بزرگتر از ۲۱/۲۵٪ چند فمتوثانیه بعد از شروع شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ساختار شرایط تعادلی خود را از دست داده و بسیاری از مولکول‌های آب از انتهای جعبه شبیه‌سازی به ابتدای جعبه فشرده می‌شوند و در برخی موارد حفرات و فضایی بزرگی بدون مولکول آب و به شکل خلاء در ناحیه آب نفوذ یافته بوجود می‌آید، که این پدیده باعث می‌شود که فشار اعمالی در سامانه منظم نبوده و سامانه مولکولی مدلی صحیح از حالت ماکروسکوپیکی نباشد. در شکل ۵ به وضوح مشخص است که در دو سامانه شبیه‌سازی با فشار اعمالی یکسان، با افزایش گستره اعمال نیرو سامانه از حالت تعادلی خارج می‌شود. همچنین با بررسی آنالیزهای مربوط به انرژی فشار سامانه، با بزرگتر شدن لایه اعمال نیرو، انرژی حاصل از اعمال فشار در سامانه افزایش می‌یابد و در طول شبیه‌سازی روندی صعودی را دنبال می‌کند که این پدیده بدان معناست که در طول زمان شبیه‌سازی فشار سامانه ثابت نمی‌ماند و فشار اعمال شده در سامانه از حالت تعادل خارج می‌گردد. انرژی فشاری بالا در سامانه موجب می‌شود در غشاهایی با منفذ بسیار کوچک تراوایی بسیار بالاتر از حد انتظار حاصل شود و به موجب کوچک بودن اندازه منفذ، انتخاب‌پذیری بالایی نیز بدست آید و در نهایت منجر به گزارش داده‌های ناصحیح و غیر واقعی از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای غشاهای نسل جدید شود.



شکل ۸: مقدار نمک‌زدایی غشاء گرافن نانومتخلخل با گروه عاملی هیدروژن برحسب تغییر منطقه اعمال نیرو.

در گستره اعمال نیروی بیشتر از ۲۰٪، یون‌ها بیشتر از حالت واقعی تحت تاثیر نیرو برای عبور قرار می‌گیرند و این دلیل برای عبور آب نیز صادق است. براساس مقایسه نتایج نمک‌زدایی و تراوایی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بایستی ناحیه اعمال نیرو نسبتی کمتر از ۱۵٪ از کل غشاء را به خود اختصاص دهد تا در مابقی سلول شبیه‌سازی فشار هیدرواستاتیک معادل آن نیرو حاصل شود. در بین این گستره‌ها، بهترین گستره اعمال نیرو ۱۳/۷۵٪ است. همچنین، در گستره‌های کمتر از ۵٪، یون‌ها تحت تاثیر نیرویی کمتر از نیروی وارد بر آنها در حالت ماکروسکوپی برای عبور از غشاء هستند، زیرا انرژی فشاری سامانه در گستره‌های کمتر از ۵٪ به واسطه اعمال نیرو به تعدادی کمتری از مولکول‌های آب، بسیار پایین است.

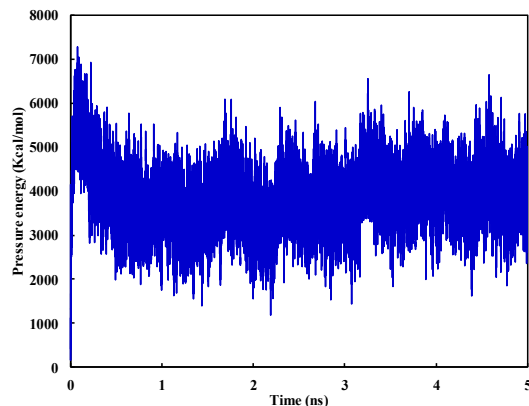
۴. نتیجه‌گیری

نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در این کار پژوهشی نشان داد که در سامانه‌های غشایی و یا فرایندهایی که مستلزم اعمال فشار در جعبه شبیه‌سازی هستند، انتخاب گستره اعمال نیرو برای به‌دست‌آوردن فشار هیدرواستاتیک معادل آن نیرو در جعبه شبیه‌سازی بر خلاف تحقیقات پیشین کمیته دلخواه نیست و با بررسی نتایج ضریب تراوایی، نمک‌زدایی و آنالیزهای مربوط به انرژی فشار در سامانه نمک‌زدایی با غشاء گرافن عامل دار شده با گروه عاملی هیدروژن ثابت شد که این گستره بایستی در گستره (۵-۱۵٪) باشد تا در (۸۵-۹۵٪) باقی‌مانده فشار ایجاد شود. طبق نتایج، بهترین گستره اعمال نیرو ۱۳/۷۵٪ از جعبه شبیه‌سازی است. استفاده از این نسبت موجب می‌شود تا تمامی

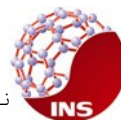
اسمز معکوس برای نمک‌زدایی آب در حدود ۵۰-۳۰ درصد است، یعنی پس از عبور ۳۰-۵۰ درصد از مولکول‌های آب ناحیه خوراک، بایستی آب شور باقی‌مانده از سامانه تصفیه آب تخلیه شود. به همین علت، مقدار نمک‌زدایی بعد از عبور ۵۰۰ مولکول آب از غشا محاسبه شد. لازم به ذکر است تعداد مولکول‌های آب در ناحیه خوراک تقریباً برابر با ۱۰۵۰ مولکول است. درصد مقدار نمک‌زدایی از رابطه شماره ۲ بدست می‌آید:

$$(1 - \frac{c_0}{c_i}) \times 100 \quad (2)$$

که در آن c_0 غلظت نمک در ناحیه تصفیه شده، و c_i غلظت نمک در ناحیه خوراک هستند. نتایج حاصل از نمک‌زدایی در شکل ۸ آورده شده است. داده‌های آزمایشگاهی برای مقدار نمک‌زدایی ۱۰۰٪ گزارش شده است. همچنین، این مقدار در شبیه‌سازی‌های پیشین در حدود ۸۴-۱۰۰٪ گزارش شده است. با مقایسه نتایج شکل ۸ و داده‌های پیشین براساس پارامتر توانایی جداسازی غشاء، باز هم می‌توان نتیجه گرفت که گستره اعمال نیرو بایستی کمتر از ۲۰ درصد باشد.



شکل ۷: آنالیز انرژی فشاری سامانه در انتهای شبیه‌سازی (۵ نانوثانیه) در هنگامی که گستره اعمال نیرو ۱۳/۷۵٪ است.



- [14] D.J. Price, C.L. Brooks, *J. Chem. Phys.*, 121, 10096-10103, (2004).
- [15] I.S. Joung, T.E. Cheatham, *J. Phys. Chem. B*, 112, 9020-9041, (2008).
- [16] M.E. Suk, N.R. Aluru, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1590-1594, (2010).
- [17] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, 98, 10089-10092, (1993).
- [18] G. Wu, D.H. Robertson, C.L. Brooks, M. Vieth, *J. Comput. Chem.*, 24, 1549-1562, (2003).
- [19] R.W. Baker, *Membrane technology*, Wiley Online Library, (2000).
- [20] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, *Nano Lett.*, 12, 3602-3608, (2012).
- [21] S.P. Surwade, S.N. Smirnov, I.V. Vlassioux, R.R. Unocic, G.M. Veith, S. Dai, S.M. Mahurin, *Nat. Nanotechnol.*, 10, 459-464, (2015).

شبیه‌سازی‌های مربوط به فرایندهای غشایی متحد شوند و نسبت به هم قابل مقایسه باشند، زیرا تا پیش از این عقیده بر این بود که تغییر گستره منجر به تغییر n یا تعداد مولکول‌های آب در رابطه ۱ می‌شود و به تناسب این تغییر می‌توان با افزایش یا کاهش نیروی F به هر مولکول آب، این تغییر را جبران کرد. در این پژوهش، اثبات شد که در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی این روند امکان‌پذیر نیست و بایستی انتخاب گستره به‌عنوان یک مساله کلیدی صحیح و مناسب انتخاب شود.

۵. منابع

- [1] M. Elimelech, W.A. Phillip, *Science*, 333, 712-717, (2011).
- [2] J.R. Werber, C.O. Osuji, M. Elimelech, *Nat. Rev. Mater.*, 1, 16018, (2016).
- [3] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, *Nano Lett.*, 12, 3602-3608, (2012).
- [4] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, *Nano Lett.*, 14, 6171-6178, (2014).
- [5] M. Heiranian, A.B. Farimani, N.R. Aluru, *Nat. Commun.*, 6, 8616, (2015).
- [6] J. Azamat, A. Khataee, *Comput. Mater. Sci*, 128, 8-14, (2017).
- [7] M. Hosseini, J. Azamat, H. Erfan-Niya, *Appl. Surf. Sci.*, 427, 1000-1008, (2018).
- [8] F. Zhu, E. Tajkhorshid, K. Schulten, *Biophys. J.*, 83, 154-160, (2002).
- [9] F. Zhu, E. Tajkhorshid, K. Schulten, *Biophys. J.*, 86, 50-57, (2004).
- [10] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, a. et, *J. Comput. Chem.*, 14, 1347-1363, (1993).
- [11] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 79, 926-935, (1983).
- [12] T.A. Beu, *J. Chem. Phys.*, 132, 164513, (2010).
- [13] F. Müller-Plathe, *Macromolecules*, 29, 4782-4791, (1996).