



عوامل مؤثر بر ترابرد آب در اتصالات نانولوله‌های کربنی

فاطمه ابراهیمی*، نسرین ترابی، غلامرضا مکتب داران

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهند که ترابرد آب در نانولوله‌های کربنی بسیار سریع است. یکی از مهمترین دلایل برای این پدیده، هموار بودن نمودار انرژی برهم‌کنش آب با دیواره‌ی نانولوله‌ی کربنی است. نانولوله‌های کربنی در عمل ممکن است کامل هموار نباشند. این ویژگی می‌تواند به دلیل بروز نواقص ساختاری در هنگام ساخت و یا به صورت عمدی برای تهیه نانوکناال‌هایی با کاربردهای خاص ایجاد شود. در این پژوهش، ما با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به بررسی سیستماتیک اثر زبری و میزان ترشوندگی دیواره بر ترابرد آب در نانولوله‌های کربنی ناهموار پرداختیم. در مدل ما نانولوله‌ی کربنی آر‌مچیر (۱۰ و ۱۰) به عنوان مرجع انتخاب شده و به نانولوله‌هایی با قطر بزرگتر ولی با طول یکسان متصل می‌شود و این الگو به تناوب و به دفعات دلخواه تکرار می‌شود. افزون بر اثر زبری دیواره، میزان ترشوندگی نانولوله نیز عامل مهمی است که با تغییر پارامتر برهم‌کنش شاره-دیواره قابل تنظیم است. نتایج ما نشان می‌دهد که ضریب اصطکاک شاره-دیواره در نانولوله‌های ناهموار نسبت به نانولوله‌های هموار افزایش می‌یابد و همچنین، با افزایش زبری در نانولوله‌ها (افزایش دامنه یا کاهش طول موج) ضریب اصطکاک نیز روندی افزایشی را نشان می‌دهد، در حالی که طول لغزش کاهش پیدا می‌کند. افزون بر این، مشاهده کردیم که با کاهش پارامترهای برهم‌کنشی و در نتیجه آب‌گریز شدن نانولوله‌ها ضریب اصطکاک شاره-دیواره در مقایسه با حالت آب‌دوست کاهش می‌یابد. سرانجام، از بررسی اطلاعات بدست آمده از شبیه‌سازی‌های انجام شده، بینش مفیدی از ساختار تعادلی آب و وابستگی کمیت‌هایی چون ضریب اصطکاک شاره-دیواره، گرانیوی آب و بالاخره طول لغزش، به میزان ترشوندگی و زبری نانولوله کربنی بدست آورده‌ایم. ضمن آن که بررسی نتایج مربوط به مرحله نخست، یعنی پر شدن نانولوله، به دانش قبلی ما در زمینه اثر موینگی در نانولوله‌های ناهموار عمق بیشتری می‌بخشد.

واژگان کلیدی: نانولوله‌ی کربنی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، زبری، گرانیوی، ضریب اصطکاک.

*f_brahim@birjand.ac.ir

۱- مقدمه

های مصنوعی برای انتقال آب را فراهم کرده است [۴-۶]. در بین نانوکناال‌های ساخت بشر، نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن ویژگی فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند. برای مثال، شواهد تجربی نشان می‌دهند که نانولوله‌های کربنی می‌توانند وارد سلول‌های زنده شده و مواد متفاوت را در غشاهای سلولی منتقل کنند و بنابراین، راه جدیدی برای تحویل دارو و درمان سرطان را پیش‌روی پژوهشگران

ترابرد آب در نانوکناال‌ها پدیده بسیار جالبی است که کاربردهای متنوع و مهمی، هم در طبیعت و هم در حوزه دانش و فناوریهای نوین دارد و در سال‌های اخیر، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله کاربردهای این پدیده می‌توان به انتقال آب در سلول‌های زنده به وسیله‌ی نانوکناال‌ها یعنی آکوپورین‌ها اشاره کرد [۱-۳]. پیشرفت علم و فن‌آوری نیز ساخت نانوکناال

می‌گشایند [۳]. همچنین، پیش‌بینی می‌شود که نانوکاتال‌ها در فناوریهای سبز مانند نمک زدایی از آب‌های شور [۷۸] و ذخیره انرژی [۹] کاربردهای فراوانی داشته باشند.

در سال‌های اخیر، مطالعات تجربی و نظری بسیاری برای بررسی جریان آب در کانال‌های باریک انجام شده است [۱۰-۱۳]. نتایج پژوهش‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های عددی نشان می‌دهد که ترابرد آب در نانوکاتال‌های کربنی شگفت‌انگیز است. در نانولوله‌های کربنی سرعت جریان آب چندین مرتبه‌ی بزرگی بیشتر از مقادیر پیش‌بینی شده با نظریه هیدرودینامیک پیوستار (معادلات ناویه-استوکس) است [۱۴]. اگرچه این پدیده در دهه‌های اخیر به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته است، اما هنوز هم یک موضوع باز و قابل‌بحث است [۱۵]. اما همه فعالان این رشته بر این واقعیت تأکید دارند که سطح اتمی صاف و هموار و ساختار مولکولی منظم نانولوله‌های کربنی، ترابرد آب با کمترین اتلاف انرژی را از داخل آن‌ها میسر کرده است [۱۶-۱۸].

اگرچه نانولوله‌های مستقیم و یکنواخت به عنوان مدل‌های مناسبی برای مطالعه‌ی شار بسیار بزرگ آب محبوس‌شده به کار می‌روند [۱۹]، اما نانولوله‌هایی که به صورت آزمایشگاهی و تجربی تولید می‌شوند اغلب دارای نقص‌ها، تهی‌جاها و اعوجاج ساختاری هستند [۲۰ و ۲۱]. افزون بر این ممکن است گروه‌های عاملی جذب شده روی سطح لوله، در ورودی آن قرار بگیرند و یا حتی تحت فشار با هم ترکیب شده و بهم بپیوندند. همه‌ی این عوامل باعث تغییر شکل‌های ساختاری می‌شوند [۲۲ و ۲۳]، که به نوبه‌ی خود می‌توانند بر خواص غیرعادی آب محبوس‌شده تأثیر بگذارند. از این گذشته پیشرفت‌های جدید در زمینه نانوفن‌آوری امکان ساخت کانال‌های ترکیبی را فراهم کرده است [۲۴]. این موضوع بویژه از آن جهت اهمیت دارد که ساخت کانال‌هایی با شکل و هندسه‌ی دلخواه می‌تواند به توانایی بشر در کنترل پدیده ترابرد شار در نانومقیاس و بهره‌وری از آن در جهت دلخواه کمک کند. به عنوان مثال، پژوهش‌های اخیر نشان داده است که بازده برخی نانوکاتال‌های ترکیبی در فرایند نمک‌زدایی از آب شور از بازده نانوکاتال‌های مستقیم بیشتر است [۷۸].

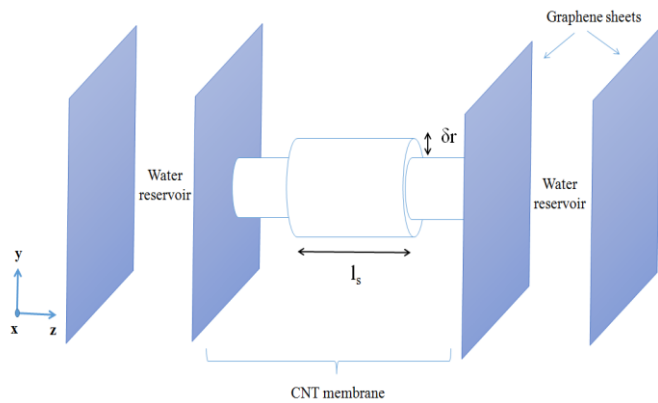
تا کنون مطالعات محدودی بر روی اثر زبری بر ضرایب ترابرد شارها در نانوکاتال‌های ناهموار انجام شده است. برای مثال

نشان داده شده است که سرعت جریان آب و سرعت جریان به انعطاف‌پذیری لوله [۲۵]؛ و تنش برشی مؤثر و گرانیوی به زبری نانولوله بستگی دارند و نانولوله‌های کوچکتر را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهند [۲۶]. این مشاهدات همچنین توسط آزمایش‌های نشان‌دهنده‌ی وابستگی شعاعی لغزش سطحی در نانولوله‌ها [۱۰]، و با شبیه‌سازی‌های مربوط به ارتباط شکل نانولوله با دینامیک آب محدود شده با تأثیر زیاد بر جریان و ساختار آن تأیید می‌شوند [۲۷]. جوزف و همکارانش، نیز با اتصال نانولوله‌های (۱۶ و ۱۸) و (۱۸ و ۱۸) اثر زبری نانولوله را بر انتقال جریان شبیه‌سازی کرده‌اند و نشان دادند که یک شبکه‌ی پیوند هیدروژنی قوی نزدیک به دیواره‌ی زبر لوله تشکیل می‌شود ولی در این نانولوله‌های زبر هیچگونه افزایش جریان قابل توجهی حاصل نمی‌شود [۵]. مطالعه‌ی پدیده‌ی پخش در کانال‌های ناهموار نشان داده است که برای آب محدود شده در نانولوله‌ی باریک (۶) مکانیسم پخش به شدت به مقدار زبری بستگی دارد و افزایش مقدار زبری باعث گذار از مکانیسم پخش بالیستیک به فیکس^۱ و سپس، تک‌ستون می‌شود [۲۸ و ۲۹]. شبیه‌سازی‌های عددی بر روی کانال‌های به شکل ساعت شنی یا به شکل آکواپورین‌ها ساخته شده از گرافن لایه‌ای یا ترکیب نانولوله‌ها و نانومخروطها برای درک بهتر هدایت آب و مکانیسم آن انجام شده است [۳۰ و ۴].

هدف ما در این پژوهش، استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی برای بررسی سیستماتیک اثر زبری و میزان ترشوندگی دیواره بر ترابرد آب محبوس‌شده در نانولوله‌های کربنی ناهموار است. نانولوله‌ی مدلی که در اینجا در نظر گرفتیم را می‌توان به صورت اتصالات متناوب نانولوله‌های با شعاع متفاوت یا نانولوله‌ی زبر در نظر گرفت که نه تنها مدل مناسبی برای بررسی سیستماتیک مسأله است، بلکه امکان تحقق تجربی آن نیز کمابیش وجود دارد [۳۱]. همچنین، با تنظیم برهم‌کنش‌های آب-نانولوله اثر آبریزی یا آبدوستی کانال را بر ترابرد آب بررسی کرده‌ایم. روشی که برای کار انتخاب کرده‌ایم نیز به ما اجازه می‌دهد که از یک سو اثر موینگی و جذب خودبخودی آب در نانولوله‌های زبر را مطالعه کنیم و از سوی دیگر اصطکاک شار-دیواره و سایر ضرایب ترابرد را که بویژه در شارش تحت فشار آب

^۱ Fikian

مولکول‌های آب توسط الگوریتم شیک^۳ [۳۸] به صورت صلب در نظر گرفته شده‌اند. برهم‌کنش‌های بلندبرد کولنی با استفاده از روش ذره-ذره-ذره-شبکه [۳۹ و ۴۰] با شعاع قطع ۱ nm تخمین زده شده‌اند.



شکل ۱: نمایی از سیستم شبیه‌سازی شارش آب تحت فشار در نانولوله‌های کربنی. دو صفحه‌ی گرافنی بیرونی به عنوان پیستون عمل کرده و برای ایجاد فشار در مخزن‌ها استفاده می‌شوند.

برهم‌کنش آب-نانولوله کربنی معمولاً با یک برهم‌کنش جفتی استاندارد لنارد-جونز^۴ بین کربن و اتم‌های اکسیژن مولکول‌های آب مدل‌سازی می‌شود:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon_{CO} \left[\left(\frac{\sigma_{CO}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{CO}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

عمق چاه ϵ_{CO} و طول مشخصه مربوط به آن σ_{CO} در پتانسیل لنارد-جونز بین اتم‌های نانولوله و اتم‌های اکسیژن آب برای دیواره‌ی آب دوست برابر با ۰/۱۱۴۴ kcal/mol و ۰/۳۲۷۵۱ nm در نظر گرفته شده است [۴۱].

ما در این پژوهش، با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی انتقال آب از طریق نانولوله‌های کربنی ناهمواری را بررسی کرده ایم که از اتصال بین دو یا چند نانولوله کربنی با شعاع متفاوت بدست آمده است. در ابتدا یک نانولوله‌ی کربنی مرکب شامل اتصال سه نانولوله در نظر گرفته شده است. نانولوله‌های با شعاع کوچکتر یعنی نانولوله‌ی (۱۰ و ۱۰) به صفحات گرافنی متصل شده است. در قسمت وسط یک نانولوله‌ی بزرگتر قرار گرفته است که شعاع آن از ۶/۷۸ تا ۹/۴۹ آنگستروم تغییر می‌کند. به طور ساده‌تر

نقش اساسی را ایفا می‌کنند به شکل کمی بررسی کنیم. به این صورت که شبیه‌سازی همه نمونه‌ها در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول نانولوله به روش جذب خودبخودی و یا در صورت نیاز با اعمال فشار به مخازن متصل شده به انتهای آن‌ها، در فشار و دمای مورد نظر پر می‌شوند. سپس نانولوله‌های پر شده از آب از مخازن جدا شده و با اعمال روش دینامیک مولکولی تعادلی، کمیت‌های مورد نظر از جمله ضریب اصطکاک شاره در چارچوب فرمول‌بندی پاسخ خطی (گرین-کوبو) [۳۲] مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

طرح اجمالی مقاله به صورت زیر است: ابتدا مقدمه‌ای در مورد خواص تراپردی آب در نانولوله‌های کربنی و اهمیت شبیه‌سازی آن ذکر شد. سپس، در ادامه و در بخش دوم، مدل و جزئیات شبیه‌سازی را توضیح خواهیم داد. در بخش سوم اطلاعات بدست آمده را تحلیل خواهیم کرد و از آن‌ها اثر مویبندی در نانوکanal-های زبر، ساختار تعادلی آب در این کانال‌ها و همچنین ضریب اصطکاک شاره-دیواره، ضریب چسبندگی شاره و طول لغزش در نانولوله‌های یکنواخت و ناهموار با دو ترشوندگی متفاوت را بدست می‌آوریم. در بخش آخر نتیجه‌گیری و نتایج اصلی حاصل از این کار را شرح داده‌ایم.

۲- مدل و جزئیات شبیه‌سازی

سیستم شبیه‌سازی موردنظر ما در این بخش شامل دو مخزن آب است که توسط یک نانولوله کربنی آرمچیر مطابق شکل ۱ به هم متصل شده‌اند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌کنید دو صفحه‌ی گرافن به عنوان غشا و دو صفحه گرافنی دیگر به عنوان پیستون در انتهای مخزن‌ها برای ایجاد فشار مطلوب استفاده شده است. شرایط مرزی تناوبی در همه‌ی جهت‌ها برقرار است. برای اطمینان از عدم برهم‌کنش تصاویر آینه‌ای، ابعاد جعبه شبیه‌سازی در راستای z به اندازه کافی بزرگ انتخاب شده است. مولکول‌های آب که با ساختار TIP3P [۳۴] مدل‌سازی شده‌اند، در ابتدا با توزیعی یکنواخت بر روی یک شبکه مکعبی ساده با چگالی تعادلی آرایش یافته‌اند. دمای مولکول‌های آب موجود در مخزن‌ها با استفاده از ترموستات نوز-هوور^۲ [۳۵-۳۷] در ۳۰۰K ثابت نگه‌داشته شده است. مکان اتم‌های کربن ثابت فرض شده و

³ SHAKE algorithm

⁴⁴ Lennard-Jones

² Nosé-Hoover

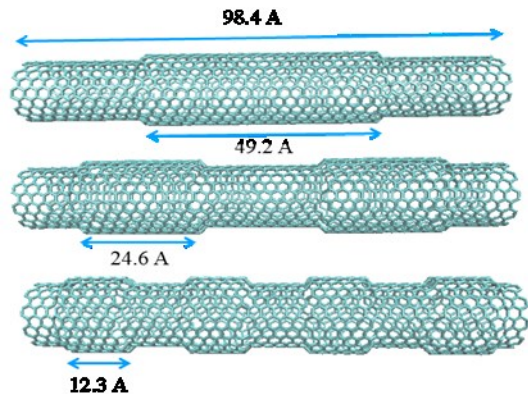
شبه‌سازی به مدت ۱۴ نانوثانیه‌ی دیگر برای جمع‌آوری داده و آنالیز ویژگی‌های تراپردی ادامه می‌یابد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سینماتیک پرشدن نانولوله‌های زبر

در ابتدا سیستمی را بررسی می‌کنیم که شامل دو اتصال نانولوله-ای است: نانولوله همواری با کایرالیتهی (m,m) به طول $49/2 \text{ \AA}$ توسط دو نانولوله دیگر با کایرالیتهی (۱۰و۱۰) هر کدام با طول $24/6 \text{ \AA}$ آنگستروم به غشاهای گرافنی متصل شده است (شکل ۲ را ببینید). در شکل ۳ تعداد مولکول‌های آب در چین کانالی بر حسب زمان برای چهار مقدار متفاوت ۱۴ و ۱۳ و ۱۲ و ۱۱ $m=$ به ترتیب متناظر با $2/8 \text{ \AA}$ و $2/1$ و $1/4$ و $0/7$ برای δr دامنه زبری رسم شده است. همان‌طور که از شکل ۳ معلوم می‌شود همه این منحنی‌ها شامل سه مرحله‌ی متفاوت هستند که بویژه در مورد زبرترین حالت محسوس‌تر است. در مرحله اول شاره از دو مخزن به صورت به نسبت پیوسته‌ای وارد کانال می‌شود. این پدیده در فشار یک اتمسفر همان جذب خودبخودی یا اثر مویبندی است که هم در نانوکنال‌های هموار و هم در نانوکنال‌های واگرا و همگرا پیشتر بررسی شده است [۴۳ و ۴۱]. برای وقوع چنین پدیده‌ای خاصیت ترشوندگی دیواره‌ی کانال باید از مقدار آستانه‌ای بیشتر باشد [۴۴]، در غیر این صورت برای غلبه بر فشار لاپلاس منفی در کانال‌هایی با خاصیت آب‌گریزی بایستی فشار اضافی لازم در مخزن ایجاد شود. همان‌طور که در بخش پیش اشاره شد، در محاسبات منتهی به شکل ۳ پارامترهای برهم‌کنش آب با کربن مقدار $(\text{kcal/mol}) 0/1144$ و $0/32751 \text{ nm}$ در نظر گرفته شده که متناظر با زاویه تماس 57 درجه [۴۵] روی سطح گرافن است که باعث ایجاد یک فشار لاپلاس مثبت در کانال و در نتیجه جذب خودبخودی آب در نانولوله‌های هموار می‌شود [۴۳]. پس از پر شدن نانولوله‌های مستقیم که به مخزن‌ها متصل شده‌اند، در مرحله دوم شاهد توقف موقتی روند پر شدن کانال هستیم. در این زمان، میخکوبی خط تماس سه‌گانه در محل اتصال نانولوله‌ها مانع حرکت آن [۴۹ و ۴۸ و ۴۷] در نانوکنال شده و ما فقط شاهد افت و خیز ضعیفی در تعداد مولکول‌های آب وارد شده به کانال هستیم. اما در نهایت افت و خیزهای گرمایی، انرژی لازم را برای حرکت خط تماس تأمین کرده و مرحله سوم یعنی پیش‌روی مجدد شاره در کانال آغاز می‌شود. اما سرعت این

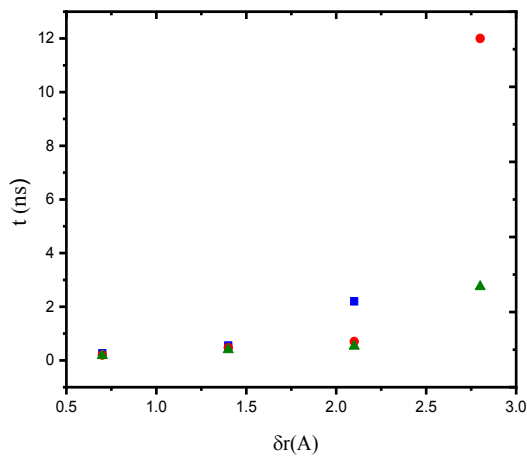
می‌توان گفت که نانولوله‌ی (۱۰و۱۰) با شعاع $6/78 \text{ \AA}$ به عنوان مرجع انتخاب شده و به نانولوله‌های با قطر بزرگتر (یعنی از نانولوله‌ی (۱۱و۱۱) تا (۱۴و۱۴)) متصل می‌شود. شعاع این نانولوله‌ها به ترتیب عبارتند از: $7/45 \text{ \AA}$ و $8/13 \text{ \AA}$ و $8/81 \text{ \AA}$ و $9/49 \text{ \AA}$. براساس زبری بدون بعد مشخصه در لوله‌ها، زبری نسبی توسط دو پارامتر بدون بعد $\delta r/r_s$ و $2l_s/r_s$ بیان می‌شود که r_s شعاع مؤثر نانولوله‌ی مرجع و برابر با $5/14 \text{ \AA}$ است (شکل ۱) و l_s متفاوت برای این نانولوله‌های زبر تناوبی در نظر گرفته شده است (مقادیر زبری‌ها و نانولوله‌های زبر در شکل ۲ به صورت کامل نشان داده شده‌اند). یادآوری می‌شود که در این نوع اتصالات حجم نانولوله‌ی زبر با تغییر توزیع l_s تغییر نمی‌کند و مقدار آن فقط تابعی از δr است.



شکل ۲: نمایی از مدل نانولوله‌های مورد بررسی. در این حالت ارتفاع زبری ثابت است و طول موج آن تغییر می‌کند. تعداد اتصالات نانوله‌ها در نمونه‌ی بالا ۲، وسط ۴ و در پایین‌ترین نمونه ۸ است.

شبه‌سازی‌ها با استفاده از بسته شبیه‌سازی دینامیک مولکولی لمپس [۴۲] با گام زمانی ۲ fs در چارچوب فرمول-بندی مجموعه‌ی آماری NVT اجرا شده است. ابتدا، سیستم‌ها در فشار ۱ atm به تعادل رسیده، سپس، مخزن‌ها حذف شده و شرایط مرزی تناوبی در امتداد محور نانولوله اعمال می‌شود. در ادامه از این نانولوله تناوبی برای محاسبه‌ی ویژگی‌های تراپردی آب استفاده می‌شود. زمان پر شدن نانوله‌ها به زبری آن‌ها بستگی دارد. پس از پر شدن نانوکنال و حذف مخزن‌ها، سیستم نانولوله‌ی تناوبی جدید ابتدا در مدت زمان ۱۴ نانوثانیه به تعادل می‌رسد و سپس

شدن یک اتصال نانویی بستگی به ساختار هندسی هریک از بخش‌های آن دارد.

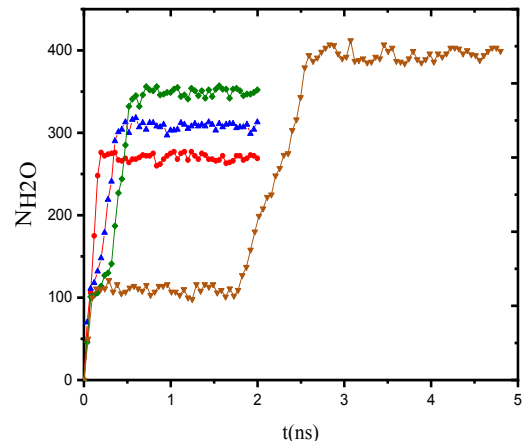


شکل ۴: زمان پر شدن نانولوله‌ها بر حسب دامنه‌ی زبری برای طول موج‌های متفاوت: $l_g = 12.3 \text{ \AA}$ (مربع چین آبی)، $l_g = 24.6 \text{ \AA}$ (دایره چین قرمز)، $l_g = 49.2 \text{ \AA}$ (مثلث چین سبز).

۳-۲- توزیع تعادلی جرم آب

اگرچه نشان داده شده است که ساختار هندسی آب در نانولوله‌هایی با قطر بیشتر از $1/39$ نانومتر (که شامل تمام نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش می‌شود) مشابه ساختار آب در حالت بالک است [۵۰]، اما به هر حال محدودشدگی در مقیاس‌های طولی قابل مقایسه با ابعاد مولکولی شاره می‌تواند پیامدهای ملموسی داشته باشد. مشاهدات ما نشان می‌دهند که یک نمونه مهم از این پیامدها رابطه بین حجم و جرم در نانوکanal‌های زیر است که در شکل ۵-الف نمایش داده شده است که توصیف اطلاعات موجود در آن با محاسبه میانگین شعاع چرخش^۵ در راستای عمود بر محور [۵۱] در شکل ۵-ب تکمیل شده است. تانسور چرخش در واقع نشان دهنده‌ی شکل کلی جسم دوران کننده است و شعاع چرخش که از روی ویژه مقادیر این تانسور بدست می‌آید در واقع نشان دهنده‌ی چگونگی توزیع زنجیره‌ی مولکول‌های آب حول محور نانولوله است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که شعاع چرخش نشان دهنده‌ی تراکم و شکل هندسی توزیع جرم می‌باشد. از شکل ۵ پیداست که حتی برای δr ثابت، با افزایش اتصالات (کوتاه شدن طول موج زبری) مقدار

پیش‌روی (شیب نمودار) به دلیل اتلاف انرژی (اصطکاک) در محل اتصالات و افت فشار لاپلاس در نانولوله با شعاع بزرگتر، کمتر از مرحله‌ی نخست است. در نهایت، نانوکanal پر شده و تعداد مولکول‌های آب حول مقدار متوسطی افت و خیز کوچکی نشان می‌دهند.



شکل ۳: تحول زمانی تعداد مولکول‌های آب در نانولوله‌های زیر برای $l_g = 49.2 \text{ \AA}$: دایره چین قرمز $\delta r = 0.7 \text{ \AA}$ ، مثلث‌های روبه بالای آبی $\delta r = 1.4 \text{ \AA}$ ، لوزی چین سبز $\delta r = 2.1 \text{ \AA}$ و مثلث‌های رو به پایین قهوه‌ای رنگ $\delta r = 2.8 \text{ \AA}$.

به دلیل آنچه که در بالا گفته شده است، افزایش تعداد اتصالات، یعنی کاهش طول موج زبری، به طور کلی باعث افزایش زمان پر شدن نانوکanal می‌شود اما این اثر به دامنه زبری نیز بستگی دارد. خلاصه‌ی نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی‌ها که در شکل ۴ آمده است، نشانگر آن است که برای دامنه‌های زبری کوچکتر زمان پر شدن نانولوله توسط آب برای همه‌ی طول‌موج‌ها تقریباً بهم نزدیک هستند، اما در مورد دامنه‌های زبری بزرگتر (یعنی مقادیر $2/1$ و $2/8$ آنگستروم) زمان پر شدن برای طول‌موج‌های کوچکتر یعنی زبری بزرگتر طولانی‌تر می‌شود تا جایی که برای زبرترین حالت ($\delta r = 2/8 \text{ \AA}$ و $l_g = 12/3 \text{ \AA}$) در شبیه‌سازی تعادلی تا زمان حدود 12 نانوثانیه این نانولوله با آب پر نمی‌شود و به همین دلیل برای پر کردن نانولوله در این موارد از شبیه‌سازی تحت فشار استفاده کرده‌ایم. در شبیه‌سازی تحت فشار انجام شده برای زبرترین نانولوله که در بالا ذکر شد از فشار 100 مگاپاسکال استفاده شده و مشاهده شد که در این حالت زمان پر شدن بسیار کاهش یافته و به حدود $1/5$ نانوثانیه می‌رسد. بنابراین، همان‌طور که پیشتر هم اشاره شد، می‌توان گفت که در حالت کلی زمان پر

⁵Gyration Radius

سرعت شاره نزدیک به دیواره به عنوان سرعت لغزش در نظر گرفته می‌شود.

در حالت دوم یعنی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی از رابطه‌ی گرین-کوبو^۶ برای محاسبه‌ی ضریب اصطکاک استفاده می‌شود [۳۲]:

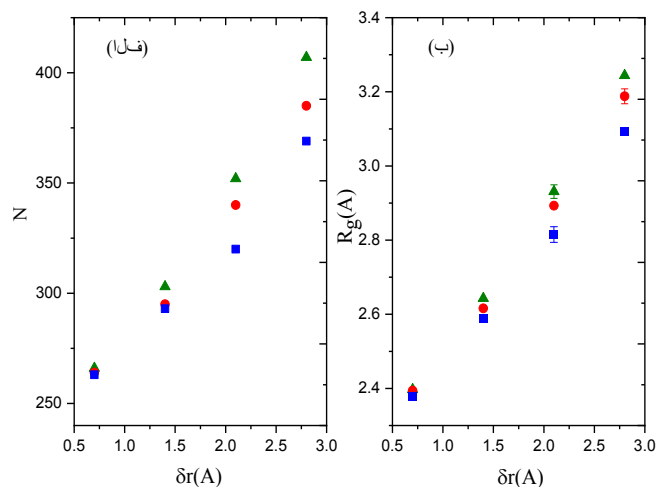
$$\lambda = \frac{1}{Ak_B T} \int_0^\infty \langle F(t)F(0) \rangle_{\text{equ}} dt \quad (3)$$

در رابطه‌ی ۳، $F(t)$ نیروی مماسی کلی است که در جهت محور روی سطحی با مساحت A عمل می‌کند، و k_B و T به ترتیب ثابت بولتزمن و دمای سیستم هستند. این رابطه ضریب اصطکاک را به نوسانات نیروی تعادلی ربط می‌دهد، بدین منظور که بتوان ضریب اصطکاک را از شبیه‌سازی‌های تعادلی بدون اعمال هیچ نیرو محرکه‌ی خارجی استخراج کرد.

نیروی تعادلی در رابطه‌ی ۳ هر ۲ fs در کل مدت زمان شبیه‌سازی محاسبه می‌شود. تابع خودهمبستگی نیرو و انتگرال زمانی آن برای $t < 2$ ps برای نانولوله‌های مورد بررسی محاسبه شده‌اند. ضریب اصطکاک از قسمت مسطح و پایای تابع خود همبستگی نیروی انتگرال‌گیری شده در بازه‌ی $1 \text{ ps} < t < 0.5$ بدست می‌آید. باید توجه شود که در مقیاس‌های زمانی بزرگتر به دلیل اثرات اندازه‌ی محدود این انتگرال به سمت صفر می‌رود. لازم به ذکر است که مساحت نانولوله‌های زبر در رابطه‌ی ۳ از مجموع مساحت تک‌تک اتصالات در نانولوله‌ی موردنظر محاسبه شده است.

در شکل ۶، ضریب اصطکاک شاره-دیواره محاسبه شده برای نانولوله‌های کربنی یکنواخت رسم شده است که مقادیر ضریب اصطکاک با نتایج مطالعات قبلی انجام شده توسط فالک^۷ و همکاران در توافق است [۱۷ و ۱۸] و افزایش تقریباً یکنواخت ضریب اصطکاک با شعاع نانولوله را نشان می‌دهد.

جرم و میانگین شعاع چرخش در نانولوله کاهش می‌یابند و این کاهش برای δr های بزرگتر بیشتر است، حال آن‌که با ثابت ماندن δr حجم کل نانوکanal ثابت می‌ماند. کاهش شعاع چرخش با کاهش طول موج زبری نشان دهنده‌ی این است که توزیع جرم در نانولوله‌ها متراکم‌تر شده است. ارزش جنبه‌ی عملی این نکته از آن جهت حائز اهمیت است که سرعت ترابرد شاره در نانوکanal نه تنها به سرعت آن بلکه به مقدار ماده درون کانال نیز بستگی دارد.



شکل ۵: (الف) تعداد کل مولکول‌های آب در نانولوله‌های زبر و (ب) شعاع چرخش عرضی میانگین برای نانولوله‌های زبر بر حسب دامنه‌ی زبری برای طول موج‌های متفاوت: $l_g = 12.3$ A (مربع‌های آبی)، $l_g = 24.6$ A (دایره‌های قرمز)، $l_g = 49.2$ A (مثلث‌های سبز). ارور بارها نشان دهنده‌ی خطای استاندارد هستند.

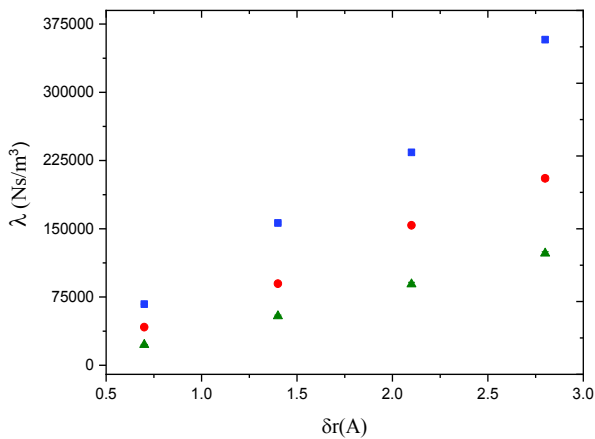
۳-۳- اصطکاک شاره با دیواره

همانطور که در مقدمه متذکر شدیم، در بیشتر مطالعاتی که تاکنون انجام شده است تمرکز اصلی بر نانولوله‌های مستقیم بوده است. در این مطالعات برای اندازه‌گیری ضریب اصطکاک دو روش مستقل شامل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی و تعادلی استفاده شده است [۲۵ و ۱۸ و ۱۷]. در حالت اول یعنی جریان با اعمال فشار، اصطکاک جامد/مایع به صورت نسبت بین نیروی اصطکاک آب روی سطح و سرعت لغزش محاسبه می‌شود:

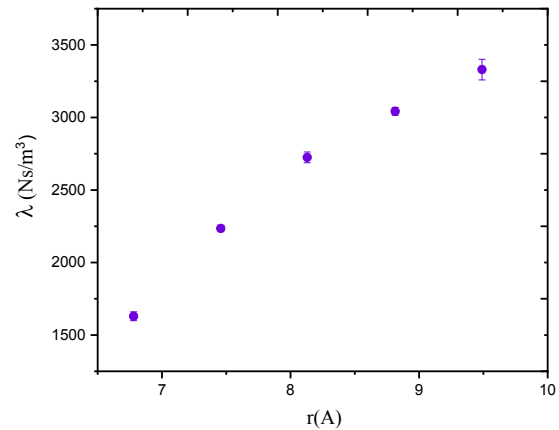
$$\lambda = - \frac{F}{Av_{slip}} \quad (2)$$

^۶Green-kubo

^۷Falk



شکل ۷: ضریب اصطکاک برای آب در نانولوله های زبر بر حسب دامنه‌ی زبری برای طول موج‌های متفاوت: $l_s = 12.3 \text{ \AA}$ (مربع چین آبی)، $l_s = 24.6 \text{ \AA}$ (دایره چین قرمز)، $l_s = 49.2 \text{ \AA}$ (مثلث چین سبز). ارور بارها نشان دهنده‌ی خطای استاندارد هستند.



شکل ۶: ضریب اصطکاک فصل مشترکی جریان آب برای نانولوله های کربنی یکنواخت بر حسب شعاع نانولوله. ارور بارها نشان دهنده‌ی خطای استاندارد هستند.

در مورد نانوکanal‌های زبر در این پژوهش، همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش زبری نسبی در نانولوله، ضریب اصطکاک نیز افزایش می‌یابد (شکل ۷). برای یک طول موج زبری ثابت، $2l_s/r_s$ ، با افزایش مقدار دامنه‌ی زبری یعنی $\delta r/r_s$ ضریب اصطکاک آب-نانولوله افزایش می‌یابد. همچنین برای یک دامنه-ی زبری ثابت، $\delta r/r_s$ ، با کاهش طول موج $2l_s/r_s$ و به دنبال آن

افزایش زبری، باز هم ضریب اصطکاک یک روند افزایشی را نشان می‌دهد. می‌توان گفت که با افزایش زبری، مولکول‌های آب در ناهمواری‌های سطحی درون نانولوله گیر افتاده و بنابراین جریان آب کاهش می‌یابد. مقایسه‌ی مقادیر ضریب اصطکاک برای نانولوله‌های زبر با مقادیر مربوط به نانولوله‌های صاف نشان می‌دهد که ضریب اصطکاک برای ساختارهای زبر بسیار بزرگ بوده و با یک فاکتور به بزرگی ۲۰۰ افزایش می‌یابد (برای مقایسه به شکل‌های ۶ و ۷ توجه کنید).

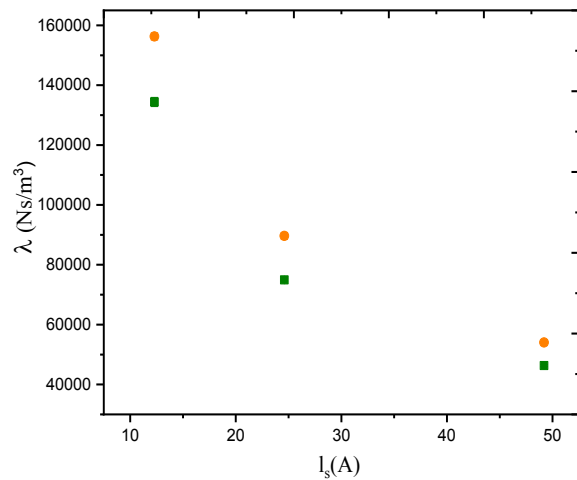
نتایج مطالعات پیشین حاکی از آن است که مقاومت هیدرودینامیکی نانولوله‌ها با افزایش خاصیت ترشوندگی آن‌ها افزایش می‌یابد [۴۱]. خوشبختانه اثر میزان ترشوندگی دیواره بر اصطکاک شاره-دیواره را می‌توان به سادگی در چارچوب فعلی مطالعه کرد. در واقع میزان ترشوندگی نانوکanal را می‌توان با تغییر قدرت برهم‌کنش بین مولکول‌های آب و دیواره‌ی حفره که توسط عمق چاه پتانسیل لنارد-جونز تعیین می‌شود تغییر داد. در شکل ۸ نتایج محاسبات ضریب اصطکاک برای دو حالت آب-دوست $\epsilon_{CO} = 0.1144 \text{ kcal/mol}$ و آب‌گریز $\epsilon_{CO} = 0.093645 \text{ kcal/mol}$ با هم مقایسه شده‌اند. همانگونه که انتظار می‌رفت با کاهش پارامترهای برهم‌کنشی و بنابراین ضعیف شدن قدرت برهم‌کنش بین مولکول‌های آب و سطح کربن، ضریب اصطکاک نیز در نانولوله‌های زبر کاهش می‌یابد و این اثر برای نانولوله زبرتر شدیدتر است. به این ترتیب نتیجه می‌گیریم که همان عاملی که سرعت جذب خودبخود را در پرشدن نانوکanal بالا می‌برد (شدت ترشوندگی دیواره) باعث کاهش آن در هنگام جریان واداشته تحت عوامل خارجی (مثل اختلاف فشار در دو مخزن) خواهد شد.

که در این رابطه V حجم سیستم مورد نظر، k_B ثابت بولتزمن، T دمای سیستم و $P_{\alpha\beta}$ نشان دهنده‌ی عناصر غیرقطری تانسور فشار است.

$$P_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{1}{V} \left(\sum_i \frac{P_{i\alpha} P_{i\beta}}{m_i} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij\alpha} F_{ij\beta} \right) \right\rangle \quad (5)$$

در رابطه‌ی $P_{i\alpha}$ و $P_{i\beta}$ نشان دهنده‌ی مؤلفه‌های α و β تکانه-ی ذره‌ی i و $r_{ij\alpha}$ مؤلفه‌ی α فاصله‌ی بین ذرات i و j و $F_{ij\beta}$ مؤلفه‌ی β نیروی برهم‌کنشی بین آن‌ها است.

در دهه‌های اخیر شبیه‌سازی‌های متفاوتی برای بررسی اثر عوامل متفاوت بر گرانشی آب محبوس شده در نانولوله‌های کربنی انجام شده است. به عنوان مثال لیو⁹ و همکاران با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی به مطالعه‌ی اثر قطر نانولوله، چگالی آب و دما بر روی توزیع مولکولی و ویژگی‌های تراوردی آب محبوس شده در نانولوله‌ها پرداختند. آن‌ها دریافتند که گرانشی آب محبوس شده از گرانشی آب در حالت بالک بزرگتر است و همچنین، با کاهش قطر نانولوله کربنی، افزایش می‌یابد [54]. اما این نتایج برخلاف یافته‌های توماس¹⁰ و همکاران [55] است. آن‌ها به مطالعه‌ی آب تحت فشار در نانولوله‌های کربنی پرداختند و نشان دادند که گرانشی آب در نانولوله‌ها از حالت بالک کوچکتر است و با کاهش قطر نانولوله نیز کاهش می‌یابد. دلیل این تفاوت به این خاطر است که لیو و همکارانش شبیه‌سازی را با چگالی آب ثابت در نانولوله‌ها انجام داده‌اند که در این حالت چگالی خیلی بزرگتر از حالتی است که در آن مولکول‌های آب به صورت آزادانه از یک حمام خارجی وارد نانولوله می‌شوند. در نتیجه هنگامی که چگالی بیشتر است حرکت مولکول‌های آب در نانولوله کمتر است. دلیل این تفاوت‌ها به فاکتورهای فیزیکی از جمله چگالی آب محبوس شده نسبت داده می‌شود که در کار کوهرلر¹¹ و همکارانش [56] اثر چگالی آب محبوس شده بر گرانشی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. آن‌ها مشاهده کردند که یک وابستگی قوی بین این دو کمیت یعنی چگالی و گرانشی وجود دارد و با افزایش چگالی، گرانشی نیز افزایش می‌یابد. در یک شماره‌ی همگن، خطای آماری به‌وسیله‌ی



شکل ۸: ضریب اصطکاک آب-دیواره در نانولوله‌ی با دامنه‌ی زبری $\delta r = 1.4 \text{ \AA}$ به صورت تابعی از طول موج زبری برای مورد آب دوست (دایره-چین نارنجی) و آب گریز (مربع چین سبز).

۳-۴- گرانشی آب محبوس شده

گرانشی خاصیتی از شماره است که در برابر جریان‌های برشی مقاومت ایجاد می‌کند. این جریان‌ها در جایی به وجود می‌آیند که لایه‌های شماره با سرعت‌های متفاوتی نسبت به هم حرکت می‌کنند. به مقدار مقاومت لایه‌های شماره در برابر لغزش روی یکدیگر گرانشی شماره می‌گویند. برای محاسبه‌ی گرانشی شماره در مقیاس نانو چندین روش وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش گرین-کوبو (EMD)، معادله‌ی استوکس-اینشتین^۸، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی و ... اشاره کرد [52].

در مطالعه‌ی حاضر، برای محاسبه‌ی گرانشی شماره نیز همانند اصطکاک از رابطه‌ی گرین-کوبو استفاده می‌شود. بر اساس این رابطه هر نوع ضریب تراوردی مانند رسانندگی گرمایی یا گرانشی را می‌توان به ترتیب مرتبط با تابع خودهمبستگی شار یا تانسور فشار دانست. رابطه‌ی گرین-کوبو گرانشی یک شماره را به عناصر غیرقطری تانسور فشار در دماهای متفاوت به صورت زیر مربوط می‌سازد [53]:

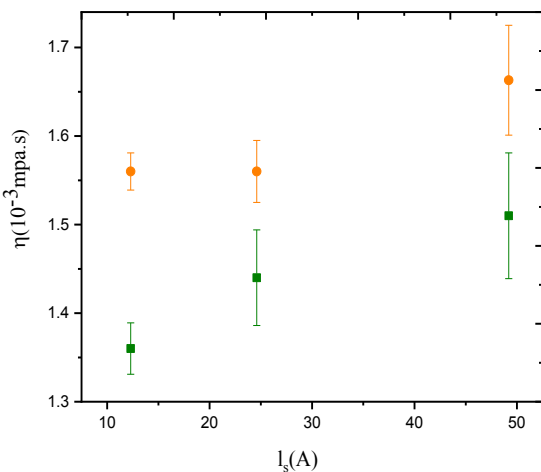
$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(t_0) P_{\alpha\beta}(t_0 + t) \rangle_{t_0} dt \quad (4)$$

⁹Liu
¹⁰ Thomas
¹¹ Kohler

⁸ Stokes-Einstein

شکل ۹: تأثیر زبری دیواره‌ی نانولوله بر گرانروی محوری مولکول‌های آب:
 $l_g = 12.3 A$ (مثلث چین سبز)، $l_g = 24.6 A$ (دایره چین
 آبی)، $l_g = 49.2 A$ (مربع چین قرمز). ارور بارها نشان دهنده‌ی خطای استاندارد
 هستند.

همچنین، با کاهش پارامترهای برهم‌کنشی، گرانروی آب در
 نانولوله هم برای نانولوله‌های صاف و هم برای نانولوله‌های زبر
 کاهش می‌یابد. نتایج مربوط به گرانروی محوری برای یک مورد
 از نانولوله‌های زبر برای دو حالت دیواره‌ی آب‌دوست و آب‌گریز در
 شکل ۱۰ نشان داده شده است. دلیل کاهش گرانروی با کاهش
 قدرت برهم‌کنش آب-نانولوله را می‌توان به این صورت توضیح
 داد که هنگامی که سطح نانولوله آب‌گریز می‌شود، تعداد
 پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب کاهش یافته و بنابراین،
 درجات آزادی هر مولکول آب افزایش می‌یابد که این موضوع
 منجر به کاهش گرانروی می‌شود.



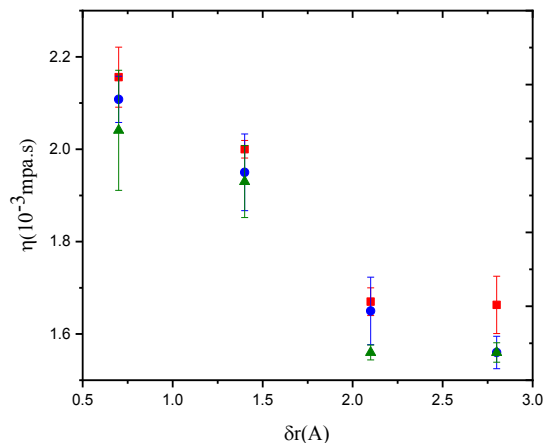
شکل ۱۰: گرانروی محوری مولکول‌های آب در نانولوله‌ی با دامنه‌ی زبری
 $\delta r = 2.8 A$ به صورت تابعی از طول موج زبری برای مورد آب‌دوست (دایره-
 چین نارنجی) و آب‌گریز (مربع چین سبز).

۳-۵- طول لغزش

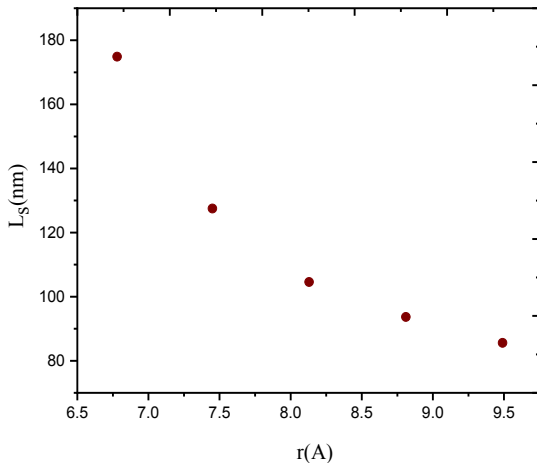
برای شاره‌های محدود شده در مقیاس نانو، نظریه
 هیدرودینامیک پیوستار با فرض سرعت شاره‌ی نسبی صفر
 در فصل مشترک جامد/شاره (یعنی شرط مرزی شارش
 بدون لغزش) برقرار نیست [۵۸]. در این مقیاس‌ها، جریان
 شاره به وسیله‌ی سرعت لغزش و یا معادل با آن، طول لغزش
 مشخص می‌شود. طول لغزش فاصله‌ای از دیواره است که در

میانگین‌گیری روی همه‌ی مؤلفه‌های گرانروی کاهش داده می-
 شود. اما محبوس شدن در نانولوله (جهت‌های X و Y) از سر
 خوردن لایه‌ها روی همدیگر که برای جریان‌های برشی ضروری
 است، جلوگیری می‌کند [۵۷]. ما برای تحلیل و بررسی رفتار این
 مؤلفه‌ها گرانروی شعاعی (ناشی از p_{yz} و p_{xz}) و گرانروی
 محوری (ناشی از p_{xy}) را در نظر می‌گیریم، که به ترتیب مربوط
 به برش در جهت‌های شعاعی و محوری هستند.

همان‌طور که در بالا هم اشاره شد، برای بررسی اثر زبری ساختار
 نانولوله‌ی کربنی بر گرانروی آب محبوس شده در اتصالات
 متناوب نانولوله‌های کربنی از روش گرین-کوبو که در شبیه-
 سازی‌های دینامیک مولکولی تعادلی کاربرد دارد استفاده شده
 است. برای محاسبه‌ی حجم نانولوله‌های زبر در رابطه‌ی ۴
 مجموع حجم بخش‌های متصل شده را در نظر گرفته‌ایم. نتایج
 گرانروی محوری محاسبه شده برای نانولوله‌های زبر مورد مطالعه
 در شکل ۹ آمده است. با افزایش دامنه‌ی زبری یا کاهش طول
 موج، مشاهده می‌شود که گرانروی روندی کاهشی را نشان می-
 دهد. می‌توان گفت که با افزایش زبری در دیواره‌ی نانولوله،
 جریان محوری یکنواخت مولکول‌های آب در نانولوله کاهش
 یافته و حرکت شعاعی آن‌ها نزدیک به دیواره‌ی نانولوله بیشتر
 می‌شود و بنابراین، احتمال برخورد مولکول‌های آب با دیواره‌های
 کربنی افزایش می‌یابد و همین موضوع باعث می‌شود که با
 افزایش زبری، گرانروی محوری مولکول‌های آب در نانولوله
 کاهش یابد.

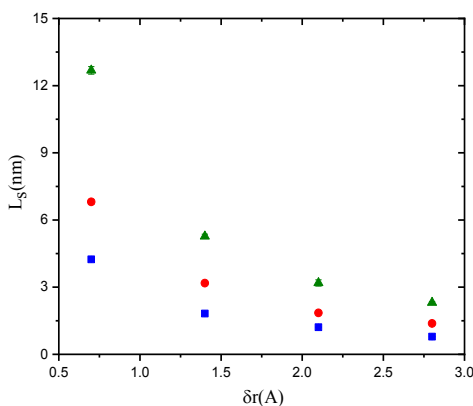


نانولوله‌ها در مقالات متفاوت نیز چندین مرتبه‌ی بزرگی با هم تفاوت دارند و این به دلیل استفاده از روش‌های متفاوت، مدل‌های آب متفاوت و همچنین، پارامترهای برهم‌کنشی متفاوت آب-کربن است.



شکل ۱۱: طول لغزش برای نانولوله‌های صاف به صورت تابعی از شعاع نانولوله.

همانطور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌کنید با افزایش زبری (افزایش δr یا کاهش L_s) طول لغزش آب/نانولوله کاهش می‌یابد. با افزایش دامنه‌ی زبری اثر پارامتر طول موج زبری بر طول لغزش کمتر می‌شود، به طوری که در $\delta r = 2/8 \text{ \AA}$ مقادیر طول لغزش برای هر سه طول موج بسیار به هم نزدیک می‌شوند. طول لغزش‌های بزرگ در نانولوله‌ها را می‌توان به اصطکاک کمتر آب بر سطح لوله نسبت داد.



شکل ۱۲: طول لغزش آب در نانولوله‌های زبر بر حسب دامنه‌ی زبری برای طول موج‌های متفاوت: $L_s = 12.3 \text{ \AA}$ (مربع چین آبی)، $L_s = 24.6 \text{ \AA}$ (دایره چین قرمز)، $L_s = 49.2 \text{ \AA}$ (مثلث چین سبز). ارور بارها نشان دهنده‌ی خطای استاندارد هستند.

آن سرعت لغزش مرز مایع با سرعت دیواره برابر می‌شود و طبق روابط ۶ و ۷ تعریف می‌شود:

$$u_s = u(R) = L_s \frac{\partial u(r)}{\partial r} |_{r=R} \quad (6)$$

$$L_s = \frac{\eta}{\lambda} \quad (7)$$

در این روابط، u_s سرعت لغزش، η گرانیوی برشی شماره λ و ضریب اصطکاک در فصل مشترک جامد/شماره است.

در مطالعات دینامیک مولکولی، طول لغزش به دو روش دینامیک مولکولی تعادلی (EMD) و غیرتعادلی (NEMD) تخمین زده می‌شود. در دینامیک مولکولی غیرتعادلی شماره توسط یک نیروی محرک خارجی در داخل لوله هدایت می‌شود و طول لغزش و سرعت لغزش را می‌توان مستقیماً از نمودار سرعت جریان حاصل تعیین کرد. در دینامیک مولکولی تعادلی طول لغزش از رابطه‌ی لغزش ناویر (رابطه‌ی ۷) و با محاسبه‌ی اصطکاک فصل مشترکی بدست می‌آید [۵۲ و ۵۸ و ۶۰]. یک روش دیگر، استفاده از دینامیک مولکولی تعادلی برای تعیین زمان واهلش از برازش نمایی تابع خودهمبستگی سرعت جمعی (VACF) است. سوخان^{۱۲} و کوپرک^{۱۳} برای یک کانال مسطح معادله‌ای را استخراج کردند که در آن طول لغزش مستقیماً با استفاده از زمان واهلش^{۱۴} پیش‌بینی می‌شود [۶۱ و ۶۲]. این روش‌های دینامیک مولکولی تعادلی ما را قادر می‌سازد تا طول لغزش را از یک شبیه‌سازی تعادلی منفرد پیش‌بینی کنیم. افزون بر این مزیت، در شبیه‌سازی‌های تعادلی نیازی به شناسایی رژیم خطی نیست و همچنین، مشخص شده است که روش‌های تعادلی برای تخمین طول لغزش در مقایسه با روش‌های غیرتعادلی حتی برای سیستم‌های با لغزش بالا نیز معتبرتر هستند [۶۳].

بنابراین، ما نیز در این مطالعه برای محاسبه‌ی طول لغزش از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی استفاده کرده‌ایم. همانند اکثر مطالعات انجام شده برای محاسبه‌ی طول لغزش از گرانیوی آب در حالت بالک استفاده کرده‌ایم. در ابتدا برای نانولوله‌های مستقیم تغییرات طول لغزش آب/نانولوله بر حسب شعاع نانولوله در شکل ۱۱ نشان داده شده که با نتایج پژوهش‌های قبلی در توافق است [۶۳]. طول لغزش آب/کربن با افزایش شعاع نانولوله کاهش پیدا می‌کند. مقادیر بدست آمده برای طول لغزش در

¹² Sokhan

¹³ Quirke

¹⁴ relaxation

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی به بررسی اثر زبری و میزان ترشوندگی دیواره بر ضریب اصطکاک آب-دیواره، گرانروی و طول لغزش در نانولوله‌های ناهموار پرداخته شده است. روند افزایشی ضریب اصطکاک آب-دیواره و همچنین روند کاهش گرانروی آب با افزایش زبری به صورت سیستماتیک بررسی شد و وابستگی طول لغزش هنگام شارش آب در نانوکنال‌های زیر محاسبه شد. در ضمن مشاهده شد که در نانولوله‌های آب‌گریز ضریب اصطکاک آب-دیواره نسبت به نانولوله‌های آب‌دوست کمتر می‌شود و این اثر برای کانال‌های زبرتر شدیدتر است. دینامیک پر شدن نانولوله زبر به صورت کامل بررسی شد و دلایلی برای وابستگی غیرخطی آن به پارامتر زبری پیشنهاد شد. نتایج پژوهش اخیر باعث درک بهتر رفتارهای جریان در نانوکنال‌ها شده که برای طراحی و ساخت وسایل نانوشاره‌ای آینده مانند دستگاه‌های انتقال دارو مفید خواهد بود.

سپاسگزاری

همه شبیه‌سازی‌های این پژوهش در خوشه کامپیوتری saffron دانشگاه بیرجند انجام شده است.

مراجع

- [1] M. C. Barbosa, "Tapping the incredible weirdness of water," *New Scientist*, 226, 26-27, 2015.
- [2] P. Gallo, K. Amann-Winkel, C. A. Angell, M. A. Anisimov, F. Caupin, C. Chakravarty, E. Lascaris, T. Loerting, A. Z. Panagiotopoulos, J. Russo, J. A. Sellberg, H. E. Stanley, H. Tanaka, C. Vega, L. Xu, L. G. M. Pettersson, "Water: a tale of two liquids," *Chemical Review*, 116, 7463-7500, 2016.
- [3] A. B. Farimani, N. R. Aluru, E. Tajkhorshid, "Thermodynamic insight into spontaneous hydration and rapid water permeation in

aquaporins," *Applied Physics Letters*, 105, 083702-5, 2014.

[4] S. Gravelle, L. Joly, C. Ybert and L. Bocquet, "Large permeabilities of hourglass nanopores: From hydrodynamics to single file transport," *The Journal of Chemical Physics*, 141, 18C526, 2014.

[5] S. Joseph and N. R. Aluru, "Why are carbon nanotubes fast transporters of water?," *Nano Letters*, 8(2), 452-458, 2008.

[6] M. Zhang and J. Li, "Carbon nanotube in different shapes," *Materials Today*, 12, 12-18, 2009.

[7] M. Razmkhah, A. Ahmadpour, M. T. H. Mosavian, F. Moosavi, "What is the effect of carbon nanotube shape on desalination process? A simulation approach," *Desalination*, 407, 103-115, 2017.

[8] V. P. Kurupath, S.K. Kannam, R. Hartkamp, S.P. Sathian, "Highly efficient water desalination through hourglass shaped carbon nanopores," *Desalination*, 505, 114978, 2021.

[9] H.G. Park and Y. Jung, "Carbon nanofluidics of rapid water transport for energy applications," *Chemical Society Reviews*, 43, 565, 2014.

[10] E. Secchi, S. Marbach, A. Nigues, D. Stein, A. Siria, L. Bocquet, "Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes," *Nature*, 537, 210-213, 2016.

[11] F. Ramazani, F. Ebrahimi, "Uncertainties in the capillary filling of heterogeneous water nanochannels," *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 12871-12878, 2016.

[12] N. Giovambattista, A. B. Almeida, A. M. Alencar, S. V. Buldyrev, "Validation of Capillarity Theory at the Nanometer Scale by Atomistic Computer Simulations of Water Droplets and

seeds for CNT growth: investigating strain relieving ring-openings and rearrangements,” *Chemical Science*, 7, 3681-3688, 2016.

[21] J. M. H. Kroes, F. Pietrucci, A. C. T. van Duin, W. Andreoni, “Atom Vacancies on a Carbon Nanotube: To What Extent Can We Simulate their Effects?,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11, 3393-3400, 2015.

[22] A. B. de Oliveira, H. Chacham, J. S. Soares, T. M. Manhabosco, H. F. de Resende, R. J. Batista, “Vibrational G peak splitting in laterally functionalized single wall carbon nanotubes: Theory and molecular dynamics simulations,” *Carbon* 96, 616-621, 2016.

[23] Y. Umeno, T. Kitamura, A. Kushima, “Theoretical analysis on electronic properties of zigzag-type single-walled carbon nanotubes under radial deformation,” *Computational Materials Science*, 30, 283-287, 2004.

[24] C. Jin, K. Suenaga, S. Iijima, “Plumbing carbon nanotubes,” *Nature Nanotechnology*, 3, 17-21, 2008.

[25] A. Sam, S.K. Kannam, R. Hartkamp, S.P. Sathian, “Water flow in carbon nanotubes: The effect of tube flexibility and thermostat,” *The Journal of Chemical Physics*, 146, 234701, 2017.

[26] B. Xu, Y. Li, T. Park, X. Chen, “Effect of wall roughness on fluid transport resistance in nanopores,” *The Journal of Chemical Physics*, 135, 144703, 2011.

[27] C. Belin, L. Joly, F. Detcheverry, “Optimal shape of entrances for a frictionless nanochannel,” *Physical Review Fluids*, 1, 054103, 2016.

[28] W. Cao, L. Huang, M. Ma, L. Lu, X. Lu, “Water in narrow carbon nanotubes: roughness

Bridges in Contact with Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 1597-1608, 2016.

[13] M. Khodabakhshi, A. Moosavi, “Unidirectional Transport of Water through an Asymmetrically Charged Rotating Carbon Nanotube,” *The Journal of Chemical Physics C*, 121, 23649-23658, 2017.

[14] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B. J. Hinds, “Enhanced flow in carbon nanotubes,” *Nature*, 438, 44, 2005.

[15] A. Sam, R. Hartkamp, S. K. Kannam, J. S. Babu, S. P. Sathian, P. J. Daivis, B. D. Todd, “Fast transport of water in carbon nanotubes: a review of current accomplishments and challenges,” *Molecular Simulation*, 47, 905-924, 2020.

[16] G. Hummer, J.C. Rasaiah, J. P. Noworyta, “Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube,” *Nature*, 414, 188-190, 2001.

[17] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz and L. Bocquet, “Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: superlubricity versus curvature dependent friction,” *Nano Letters*, 10, 10, 4067-4073, 2010.

[18] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz and L. Bocquet, “Ultralow liquid/solid friction in carbon nanotubes: comprehensive theory for Alcohols, Alkanes, OMCTS, and water,” *Langmuir*, 28, 40, 14261-14272, 2012.

[19] A. B. Farimani, N. R. Aluru, “Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from fickian to ballistic motion,” *The Journal of Physical Chemistry B*, 115, 12145-12149, 2011.

[20] T. J. Sisto, L. N. Zakharov, B. M. White, R. Jasti, “Towards pi-extended cycloparaphenylenes as

- [37] D. J. Evans and B. L. Holian, "The Nose-Hoover thermostat," *The Journal of Chemical Physics*, 83, 4069, 1985.
- [38] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, "Particle mesh Ewald: An N-log(N) method for Ewald sums in large systems," *The Journal of Chemical Physics*, 98, 10089-10092, 1993.
- [39] Q. Lu and R. Luo, "A Poisson-Boltzmann dynamics method with nonperiodic boundary condition," *The Journal of Chemical Physics*, 119, 11035-11047, 2003.
- [40] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen, "Numerical integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes," *Journal of Computational Physics*, 23, 327-341, 1977.
- [41] F. Ebrahimi, F. Ramazani, and M. Sahimi, "Nanofunction Effects on Water Flow in Carbon Nanotubes," *Scientific Reports* 8, 7752, 2018.
- [42] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics*, 117 (1995); see <http://lammps.sandia.gov/> for information about the classical molecular dynamics cod LAMMPS.
- [43] L. Joly, "Capillary filling with giant liquid/solid slip: dynamics of water uptake by carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics*, 135, 214705, 2011.
- [44] F. Ebrahimi, A. Pischevar, "Dependence of the dynamics of spontaneous imbibition into carbon nanotubes on the strength of molecular interactions," *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 28389-28395, 2015.
- [45] F. Baharvand, F. Ebrahimi, S. E. Nedaaee Oskoe, H. Maleki and M Sahimi, "Wetting and Drying Transitions of Water Nanodroplets on Suspended Graphene Bilayers," *The Journal of Physical Chemistry C*, 124, 51, 28152-28158, 2020.
- promoted diffusion transition," *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 19124-19132, 2018.
- [29] B.H.S. Mendona, P. Ternes, E. Salcedo, A.B. de Oliveira, and M.C. Barbosa, "Water diffusion in rough carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics*, 152, 024708, 2020.
- [30] M. Shahbabaie, D. Kim, "Transport of water molecules through noncylindrical pores in multilayer nanoporous graphene," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 20749-20759, 2017.
- [31] H. Shima, "Buckling of Carbon Nanotubes: A State of the Art Review," *Materials*, 5, 47-84, 2012.
- [32] J. L. Barrat, L. Bocquet, "Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid-solid interface," *Faraday Discuss*, 112, 119-128, 1999.
- [33] L. Wang, R. S. Dumont, J. M. Dickson, "Nonequilibrium molecular dynamics simulation of water transport through carbon nanotube membranes at low pressure," *The Journal of Chemical Physics*, 137, 044102, 2012.
- [34] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *The Journal of Chemical Physics*, 79, 926-935, 1983.
- [35] S. Nose', "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *The Journal of Chemical Physics*, 81, 511, 1984.
- [36] W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Physical Review A*, 31, 1695-1697, 1985.

- [56] M. H. Kohler, da. Silva, "Size effects and the role of density on the viscosity of water confined in carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, 645, 38-41, 2016.
- [57] Y. Liu, Q. Wang, T. Wu, L. Zhang, "Fluid structure and transport properties of water inside carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics*, 123, 234701, 2005.
- [58] L. Bocquet and E. Charlaix, "Nanofluidics, from bulk to interfaces," *Chemical Society Reviews*, 39, 3, 1073-1095, 2010.
- [59] C. L. M. H. Navier, "sur les lois du mouvement des fluides," *Men. Acad. R. Sci. France*, 6, 389-440, 1827.
- [60] O. I. Vinogradova and A. V. Belyaev. "Wetting, roughness and hydrodynamic slip," arXiv preprint arXiv: 1012.5642, 2010.
- [61] V. P. Sokhan, D. Nicholson, and N. Quirke, "Fluid flow in nanopores: Accurate boundary conditions for carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics*, 117, 18, 8531, 2002.
- [62] V. P. Sokhan, D. Nicholson, and N. Quirke, "Fluid flow in nanopores: An examination of hydrodynamic boundary conditions," *The Journal of Chemical Physics*, 115, 8, 3878-3887, 2001.
- [63] A. Sam, S. K. Kannam, R. Hartkamp and S. P. Sathian, "Prediction of fluid slip in cylindrical nanopores using equilibrium molecular simulations," *Nanotechnology* 29, 485404, 2018.
- [46] M. Reyssat, L. Courbin, E. Reyssat, H.A. Stone, "Imbibition in geometries with axial variations," *Journal of Fluid Mechanics*, 615, 335-344, 2008.
- [47] E. Schäffer, P.-z. Wong, "Dynamics of contact line pinning in capillary rise and fall," *Physical review letters*, 80, 3069-3072, 1998.
- [48] H. Mehrabian, P. Gao, J. J. Feng, "Wicking flow through microchannels," *Physics of Fluids*, 23, 122108, 2011.
- [49] T. Ondarçuhu, A. Piednoir, "Pinning of a contact line on nanometric steps during the dewetting of a terraced substrate," *Nano letters*, 5, 1744-1750, 2005.
- [50] J. A. Thomas, A. J. McGaughey, "Water flow in carbon nanotubes: transition to subcontinuum transport," *Physical Review Letters*, 102, 184502, 2009.
- [51] F. Ebrahimi, "Invasion percolation: A computational algorithm for complex phenomena," *Computing in Science and Engineering*, 12, 84-93, 2010.
- [52] H. Zhang, Y. Hongfei, Y. Zheng and Z. Zhang, "Prediction of the viscosity of water confined in carbon nanotubes," *Microfluid Nanofluid*, 10, 403-414, 2011.
- [53] P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer simulation of liquids," Oxford University Press: Oxford, 1989.
- [54] Y. Liu, Q. Wang, "Transport behavior of water confined in carbon nanotubes," *Physical Review B*, 72, 085420, 2005.
- [55] J. A. Thomas, A. J. H. McGaughey, "Reassessing Fast Water Transport Through Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, 8, 9, 2788-2793, 2008.



Effective factors on water transport through connections of carbon nanotubes

F.Ebrahimi*, N.Torabi, Gh.Maktabdaran

Department of Physics, Faculty of Science, Birjand University, Birjand. Iran

Abstract: Recent studies have demonstrated the ultrafast water flow through smooth carbon nanotubes. Several reasons have been suggested for this phenomena, one of the most important of which is the smoothening of the potential energy landscape felt by water molecules. In practice, carbon nanotubes may not have a perfectly simple smooth geometry. This feature can be caused by any kind of defects during practical construction or deliberately created to provide nanochannels with specific applications. Molecular dynamics simulation method has been employed to study the effect of wall roughness and the rate of wettability of nanochannel's wall on the transport of water in carbon nanotubes. We start with a (10,10) carbon nanotube (CNT) as our reference channel and generate nano-junctions by attaching other CNTs with larger radius but same length to it. This pattern is repeated alternately and as many as time desired. In addition to the effect of wall roughness, another effective parameter is the wettability of nanochannel's wall that can be adjusted by varying the interaction strength between tube wall and water molecules. Our results show that the fluid-wall friction coefficient increases compared to smooth nanotubes and also friction coefficient increases with increasing roughness in nanotubes (increasing the amplitude or decreasing the wavelength of roughness), while the slip length decreases. In addition, we observed that by reducing the interaction parameters the friction coefficient decreases compared to the hydrophilic case. Finally, from the analysis of our simulations we obtain a useful insight into the equilibrium structure of water and the dependence of quantities such as friction coefficient, viscosity and slip length on wettability and roughness of carbon nanotubes. While the results of first stage, i.e the filling of nanotube with water, aid in improving our previous knowledge about the capillary effect in rough carbon nanotubes.

Keywords: Carbon nanotube, Molecular dynamics simulation, Roughness, Viscosity, Friction coefficient