



شبیه سازی دینامیک مولکولی اثر طول نانولوله کربنی بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی

سید حسین گنجیانی¹، علیرضا حسین نژاد^{2*}

1-دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

2-دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

*زاهدان، صندوق پستی 98155-987، nezhadd@hamoon.usb.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 30 خرداد 1395

پذیرش: 02 شهریور 1395

ارائه در سایت: 03 مهر 1395

کلید واژگان:

فشار نفوذ

کشش سطحی

زاویه تماس

تبدیل انرژی

چکیده

در این کار، اثر طول نانولوله کربنی بر یک سیستم جذب انرژی نانوسیالی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی بررسی شده است. برای این منظور 6 طول 5، 6، 7، 8، 9 و 10 nm برای هر یک از چهار نانولوله کربنی صندلی تک جداره صلب (8,8)، (10,10)، (12,12) و (14,14) انتخاب شده است. نتایج شبیه سازی ها نشان می دهد که در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی، سطح نانولوله کربنی بدون اصطکاک است که باعث می شود بعد از اعمال یک سیکل بارگذاری-باربرداری بر سیستم، مولکول های آب بطور کامل از نانولوله کربنی خارج شوند. زاویه تماس که متناظر با شدت آب گریزی سطح نانولوله کربنی است، با افزایش طول و قطر نانولوله کربنی بطور متوسط به ترتیب 4 و 2 درصد کاهش می یابد؛ در نتیجه، فشار نفوذ مولکول های آب به درون نانولوله کربنی بطور متوسط به ترتیب 30 و 15 درصد کاهش می یابد. بعلاوه، با افزایش قطر و طول نانولوله کربنی جرم و اندازه آن افزایش یافته و باعث کاهش چگالی و بازده جذب انرژی در سیستم جذب انرژی نانوسیالی می شود. همچنین چگالی شعاعی مولکول های آب در نانولوله کربنی برخلاف توده فاز مایع غیریکنواخت بوده و با افزایش طول نانولوله کربنی مقدار آن در هر دو پوسته کاهش یافته و در فاصله میان آنها افزایش می یابد.

Molecular dynamics simulation of the effects of the carbon nanotube length on the nanofluidic energy absorption system

Sayed Hossein Ganjani, Alireza Hossein Nezhad*

Department of Mechanical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

*P.O.B. 98155-987 Zahedan, Iran, nezhadd@hamoon.usb.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 19 June 2016

Accepted 23 August 2016

Available Online 24 September 2016

Keywords:

Infiltration pressure

Surface tension

Contact angle

Energy conversion

ABSTRACT

In this work the effect of carbon nanotube length on the nanofluidic energy absorption system is investigated by using molecular dynamic simulation. For this purpose, four armchair rigid carbon nanotubes (8,8), (10,10), (12,12) and (14,14), and six lengths (5, 6, 7, 8, 9 and 10) for each one are studied. Results of simulations show that the surface of carbon nanotube is frictionless at all lengths and diameters, causing water molecules to be defiltrated from carbon nanotubes after applying the loading-unloading cycle on the system. Contact angle, which represents hydrophobic intensity of carbon nanotube, is decreased on average 4 % and 2 % by increasing length and diameter of carbon nanotube, respectively; therefore, infiltration pressure of water molecules through carbon nanotube is decreased an average of 30 % and 15 %, respectively. Moreover, the mass and size of carbon nanotube increase by increasing length and diameter of carbon nanotube, leading to the reduction of energy absorption density and efficiency. Also, density of water molecules in carbon nanotube unlike the bulk of liquid phase is non uniform and decreases at the first and second shells. In addition, it increases along the distance between these shells by increasing length of carbon nanotube.

1- مقدمه

نانولوله های کربنی، با قطری در ابعاد نانو و سطوح مولکولی صاف و آب گریز، در سیستم های نانوسیالی¹ کاربرد فراوانی دارند. در کارهای تجربی و شبیه سازی مختلفی خصوصیات سیال و مشخصات جریان مولکول های مایع و گاز درون نانولوله های کربنی بررسی شده است. مشخصات جریان در مقیاس نانو با مقیاس ماکرو متفاوت هستند. به عنوان مثال نرخ جریان جرمی مولکول های آب درون نانولوله کربنی خیلی بیشتر از مقداری است که توسط تئوری جریان

پیوستگی پیش بینی می شود [1-2].

یکی از سیستم های نانوسیالی که به خاطر بازده بسیار بالای آن مورد توجه قرار گرفته است، سیستم جذب انرژی نانوسیالی² است. در این سیستم تعداد زیادی از ذرات مواد نانومتخلخل با سطوح آب گریز در یک مایع کاربردی مخلوط شده اند [3]. در این سیستم در ابتدا مولکول های مایع به خاطر آب گریزی سطوح نانوسوراخ های مواد نانومتخلخل وارد نانوسوراخ ها نمی شوند. در واقع یک سد انرژی ناشی از اثرات کشش سطحی مانع از نفوذ

² Nanofluidic energy absorption system¹ Nanofluidic

مولکول‌های مایع به درون نانوسوراخ‌ها می‌شود. اگر مخلوط مایع-ذرات نانومتخلخل تحت فشار قرار گیرد، بعد از رسیدن فشار سیستم به یک فشار آستانه (فشار نفوذ¹) تعداد زیادی از مولکول‌های مایع وارد نانوسوراخ‌ها می‌شوند. در واقع مولکول‌های مایع انرژی لازم برای غلبه بر سد انرژی را کسب می‌کنند و وارد نانوسوراخ‌ها می‌شوند. به خاطر سطح مقطع ویژه بزرگ مواد نانومتخلخل، چگالی جذب انرژی این سیستم نسبت به سایر سیستم‌های جذب انرژی رایج (مثل فوم‌ها، آلیاژهای حافظه‌دار و غیره) بسیار بیشتر است. در سیستم جذب انرژی نانوسیالی یک تبدیل انرژی از طریق سطح مشترک جامد-مایع در نانوسوراخ‌ها صورت می‌گیرد. برخلاف سیستم‌های جذب انرژی رایج که انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی تبدیل می‌شود، در سیستم جذب انرژی نانوسیالی، انرژی مکانیکی به صورت انرژی کشش سطحی جامد-مایع جذب می‌شود [3]. از جمله کاربردهای سیستم جذب انرژی نانوسیالی می‌توان به استفاده در میرایی²، سپر خودرو³، زره بدن⁴ و غیره اشاره کرد. مواد نانومتخلخل نانولوله کربنی⁵ یکی از پر کاربردترین نوع مواد نانومتخلخل می‌باشد که در سیستم جذب انرژی نانوسیالی بسیار مورد استفاده قرار گرفته است.

در کارهای تجربی مختلفی که سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی شده است، معمولاً مخلوط مایع-ذرات نانومتخلخل در یک مخزن متشکل از یک سیلندر-پیستون قرار می‌گیرد. در این سیستم، از طریق یک حرکت رفت و برگشتی پیستون، یک سیکل بارگذاری-باربرداری اعمال می‌شود [4]. در طی این آزمایش، آب درون نانوسوراخ‌ها نفوذ کرده است ولی بعد از پایان فرایند باربرداری مولکول‌های آب از نانوسوراخ‌ها خارج نمی‌شوند و سیکل بارگذاری-باربرداری قابل تکرار نمی‌باشد. دمای سیستم در طی فرایند نفوذ تغییر نمی‌کند و بنابراین فرایند نفوذ گرمازا نیست. هان و همکارانش [5] از طریق یک اندازه‌گیری کالریمتریک، مشخصات تولید گرما در سیستم جذب انرژی نانوسیالی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که تغییرات دما درون سیستم با افزایش جرم مواد نانومتخلخل و نرخ بارگذاری افزایش می‌یابد و تغییرات دما شامل یک قسمت برگشت‌پذیر و یک قسمت برگشت‌ناپذیر می‌باشد. اما ماکزیمم افزایش دما در سیستم در حدود 1.6 C می‌باشد و تغییرات دمای باقی‌مانده در سیستم در حدود 30 تا 60 درصد بیشینه افزایش دمای سیستم است. برای بهبود عملکرد سیستم جذب انرژی نانوسیالی از محلول آبدار کلرید سدیم نیز استفاده شده است [6]. افزایش غلظت کلرید سدیم در اولین سیکل بارگذاری-باربرداری فقط باعث مقدار کمی افزایش در فشار نفوذ و راندمان جذب انرژی می‌شود. اما با افزایش غلظت کلرید سدیم از صفر تا 25.9 درصد وزنی، قابلیت استفاده مجدد از سیستم در سیکل‌های بعدی حدود سه برابر افزایش می‌یابد. همچنین عملکرد سیستم جذب انرژی نانوسیالی تحت بار ضربه‌ای بررسی شده است [7]. در بارگذاری دینامیکی نسبت به بارگذاری شبه‌استاتیکی راندمان جذب انرژی سیستم بسیار بیشتر است.

علاوه بر کارهای تجربی، در کارهای مختلفی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی شده است. در اکثر کارهای شبیه‌سازی از نانولوله کربنی به عنوان یک نانوسوراخ⁶ استفاده شده است. اثر دو پارامتر دما و قطر نانولوله کربنی بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی

توسط لیو و همکارانش [8] بررسی شده است. این بررسی نشان داد که با افزایش دمای سیستم و قطر نانولوله کربنی، فشار نفوذ کاهش می‌یابد و همچنین با افزایش قطر نانولوله کربنی، پروفایل چگالی شعاعی مولکول‌های آب درون نانولوله کربنی یکنواخت‌تر می‌شود. لیو و همکارانش [9] مکانیزم نفوذ آب درون نانوسوراخ‌های مخروطی شکل را بررسی کردند. آنها نشان دادند که وقتی زاویه راس نانومخروط کربنی⁷ به اندازه کافی کوچک باشد، یک فشار خارجی برای شروع نفوذ مولکول‌های آب درون نانومخروط نیاز است و برای پیشرفت بیشتر مولکول‌های آب درون نانومخروط فشار خارجی باید در حال افزایش نگه داشته شود. با افزایش زاویه راس، فشار لازم برای نگه داشتن نفوذ می‌تواند بطور موثری کاهش یابد. اما اگر زاویه راس به اندازه کافی بزرگ باشد، تحت شرایط محیطی، مولکول‌های آب می‌تواند بطور خودبه‌خودی تا یک عمق مشخص از نانومخروط نفوذ کنند و بعد از آن برای نفوذ بیشتر مولکول‌های آب به یک فشار خارجی نیاز است. سیستم جذب انرژی نانوسیالی تحت بارگذاری دینامیکی نیز شبیه‌سازی شده است [12-10]. در این شبیه‌سازی‌ها نرخ بارگذاری از مرتبه 100 m/s تا 1000 m/s است. در بارگذاری دینامیکی به خاطر نرخ بالای بارگذاری یک موج مکانیکی در مولکول‌های آب ایجاد می‌شود که تا انتهای نانولوله کربنی پیش می‌رود و سپس برمی‌گردد. در مرحله پیشروی موج مکانیکی، رفتار جریان به شدت به سرعت برخورد وابسته است، بطوری که با افزایش نرخ بارگذاری، فشار نفوذ و سرعت انتقال جریان آب در نانولوله کربنی افزایش می‌یابد و همچنین چگالی کمتر و برهم‌کنش آب-نانولوله کربنی ضعیف‌تر می‌شود. اما در مرحله بازگشت موج مکانیکی، به خاطر اثرات فشار ضربه، ساختار آب بطور قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند و رفتار جریان کمتر به سرعت ضربه حساس است ولی به اندازه (قطر) نانولوله کربنی بیشتر حساس می‌باشد. کار انجام شده توسط بار ضربه‌ای به سه قسمت تبدیل می‌شود: 1) تغییر پتانسیل مولکول‌های آب، 2) انرژی برهم‌کنش جامد-مایع و 3) گرمای اتلاف شده توسط اصطکاک سطح جامد-مایع. در یک نانولوله کربنی با اندازه کوچک‌تر، قسمت سوم سهم اصلی در جذب انرژی را دارد و با افزایش اندازه نانولوله کربنی، سهم این قسمت به سرعت کاهش می‌یابد و قسمت اول سهم اصلی در جذب انرژی را کسب می‌کند. در یک بارگذاری دینامیکی علاوه بر دما و اندازه نانولوله کربنی، اثر نرخ بارگذاری نیز بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی شده است [13]. در بارگذاری دینامیکی نیز با افزایش قطر نانولوله کربنی فشار نفوذ کاهش می‌یابد ولی با افزایش نرخ بارگذاری فشار نفوذ افزایش می‌یابد. برای بررسی بیشتر اثر دما بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی یک میدان نیرو برای برهم‌کنش‌های بین اتم‌های کربن در نانولوله کربنی در نظر گرفته شده است (در این حالت نانولوله کربنی به صورت انعطاف‌پذیر در نظر گرفته می‌شود). وابستگی فرایند نفوذ به دما به دو علت می‌باشد: یکی نوسانات شعاعی که به خاطر حرارت به اتم‌های کربن القا شده است و دیگری تغییرات خصوصیات فیزیکی در سطح مولکولی است که شامل برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی نیز می‌باشد. همچنین فشار نفوذ در یک نانولوله کربنی انعطاف‌پذیر اندکی کمتر از یک نانولوله کربنی صلب می‌باشد. در بارگذاری دینامیکی اثر تغییر نوع سیال بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی نیز بررسی شده است [14]. در این بررسی سیال کاری یک محلول آب-گلیسرول با غلظت‌های متفاوت در نظر گرفته شده است. مشاهده شد که چگالی جذب انرژی سیستم با افزایش غلظت گلیسرول بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. بطوریکه زمانی که مایع از آب

¹ Infiltration pressure² Damping³ Car bumper⁴ Body armor⁵ Nanoporous carbon nanotube⁶ Nanopore⁷ Carbon nanotube

شده است. برای بررسی اثر طول نانولوله کربنی بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی شش طول متفاوت 5، 6، 7، 8، 9 و 10 nm برای هر چهار نانولوله کربنی انتخاب شده است. ابعاد مخزن $3.443 \times 3.479 \times 2.497$ nm است. یک هزار مولکول آب درون مخزن قرار گرفته است تا چگالی مولکول‌های آب درون مخزن 1 g/cm^3 باشد و با چگالی توده آب در فشار 1 atm و دمای 300 K یکسان باشد.

2-2- روش حل

برای مدل‌سازی برهم‌کنش‌های غیرپیوندی بین مولکولی وان‌دروالس و الکترواستاتیکی به ترتیب از پتانسیل‌های لئارد-جونز و کولن استفاده شده است [19]:

$$V(r_{ij}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (1)$$

که در آن r_{ij} فاصله میان دو اتم i و j ، q بار الکتریکی اتم و ϵ و σ به ترتیب پارامترهای انرژی و فاصله در پتانسیل لئارد-جونز می‌باشند. برهم‌کنش‌های درون مولکولی کشش پیوندی² و خمش زاویه‌ای³ در مولکول‌های آب توسط پتانسیل‌های هارمونیک مدل شده‌اند [19]:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\text{bonds}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k'_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 \quad (2)$$

که در آن k_i و k'_i به ترتیب ضرایب پتانسیل‌های کشش پیوندی و خمش زاویه‌ای می‌باشند. $l_{i,0}$ طول اولیه پیوند O-H و $\theta_{i,0}$ مقدار اولیه زاویه H-O-H در مولکول آب می‌باشند. از آنجایی که انعطاف‌پذیری نانولوله کربنی تأثیر چندانی بر مشخصات سیستم جذب انرژی نانوسیالی ندارد [20]، نانولوله کربنی به صورت صلب فرض شده است، بنابراین از برهم‌کنش‌های درون مولکولی میان اتم‌های کربن در نانولوله کربنی صرف‌نظر شده است. مولکول آب توسط پتانسیل بین مولکولی انتقال‌پذیر سه نقطه‌ای⁴ (TIP3P) مدل شده است. پارامترهای برهم‌کنش کربن-آب و کربن-کربن به ترتیب $e_{\text{co}} = 0.06461 \text{ kcal/mol}$ و $s_{\text{co}} = 3.4138 \text{ \AA}$ و $e_{\text{cc}} = 0.086 \text{ kcal/mol}$ و $s_{\text{cc}} = 3.40 \text{ \AA}$ هستند [2].

برای اینکه یک سیستم جذب انرژی نانوسیالی واقعی شبیه‌سازی شود بر چهار صفحه جانبی سلول محاسبات شرط مرزی پرپودیک اعمال شده است. ابتدا ورودی نانولوله کربنی توسط یک درپوش بسته نگه داشته شده است و سیستم به مدت 50 ps به حالت تعادل اولیه می‌رسد، سپس درپوش برداشته می‌شود و سیستم مجدداً به مدت 50 ps دیگر تحت این شرایط به حالت تعادل می‌رسد. بعد از به تعادل رسیدن سیستم، پیستون مطابق یک روش گام به گام حرکت می‌کند. بعد از هر گام جابه‌جایی، پیستون به مدت 50 ps ثابت نگه داشته می‌شود تا سیستم به حالت تعادل برسد. مقدار جابه‌جایی پیستون در هر گام 0.01 nm و مقدار نهایی جابه‌جایی پیستون 1.0 nm می‌باشد. بعد از رسیدن پیستون به جابه‌جایی نهایی، با همان شیوه به مکان اولیه خود بازمی‌گردد تا بر سیستم یک سیکل بارگذاری-باربرداری اعمال شود.

با استفاده از روش دینامیک مولکولی مدل محاسباتی در نظر گرفته شده برای سیستم جذب انرژی نانوسیالی شبیه‌سازی شده است [21]. برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از کد لمپس⁵ [22] استفاده شده است. در همه

خالص به گلیسرول خالص تغییر می‌کند، چگالی جذب انرژی بیشتر از سه برابر افزایش می‌یابد. کائو و همکارانش [15] هر دو نوع بارگذاری شبه‌استاتیکی و دینامیکی را بررسی کردند. در بارگذاری شبه‌استاتیکی، فرایند نفوذ توسط اختلاف انرژی آزاد میان مولکول‌های آب درون و بیرون نانولوله کربنی بوجود می‌آید، در حالی که در بارگذاری دینامیکی، نفوذ مولکول‌های آب در نانولوله کربنی توسط کار خارجی صورت می‌گیرد.

لیو و همکارانش [16] اثر بارهای الکتریکی را بر نفوذ آب در یک نانولوله کربنی بررسی کردند. آنها دوازده بار الکتریکی به مقدار $2e$ در یک حلقه متصل به قسمت پائینی نانولوله کربنی به فاصله شعاعی $0.8 \text{ \AA}$ از مرز نانولوله کربنی قرار دادند. علامت بارهای الکتریکی کنار هم مخالف در نظر گرفته شد تا سیستم از لحاظ الکتریکی خنثی باشد. مشاهده شد با بکارگیری بارهای الکتریکی، درجه آب‌گریزی نانولوله کربنی افزایش می‌یابد و در نتیجه راندمان سیستم جذب انرژی بهبود می‌یابد. ژو و همکارانش [17] اثر یک میدان الکتریکی را بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی کردند. مشاهده شد که آب‌گریزی موثر یک نانولوله کربنی با افزایش شدت میدان الکتریکی کاهش می‌یابد و در نتیجه با افزایش شدت میدان الکتریکی فشار نفوذ کاهش می‌یابد. همچنین رفتار سیستم نسبت به جهت میدان الکتریکی نامتقارن می‌شود، بطوریکه فشار نفوذ زمانی که جهت میدان الکتریکی منفی است بیشتر از زمانی است که جهت میدان الکتریکی مثبت می‌باشد.

در کار قبلی نویسندگان، اثر پارامترهای برهم‌کنش کربن-آب (پارامترهای انرژی (e) و فاصله (s) در پتانسیل لئارد-جونز¹) بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی شده است [18]. این پارامترها قدرت برهم‌کنش‌ها میان مولکول‌های آب و نانولوله کربنی را نشان می‌دهند. شش مقدار برای هر یک از پارامترها انتخاب شده است تا بطور سیستماتیک اثر این پارامترها بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی شود. شدت آب‌گریزی نانولوله کربنی با افزایش هر یک از پارامترها کاهش می‌یابد. زمانی که سطح نانولوله کربنی آب‌گریز می‌باشد، زاویه تماس، فشار نفوذ و چگالی انرژی جذب شده با افزایش هریک از پارامترهای برهم‌کنش، کاهش می‌یابد.

در کارهای تجربی و شبیه‌سازی، تأثیر عوامل مختلفی مانند دما، اندازه (قطر) نانولوله کربنی، نوع بارگذاری، نوع سیال، میدان الکتریکی و غیره بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی شده است. اما بر اساس مرور تحقیقات پیشین، تاکنون اثر طول نانولوله کربنی بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی نشده است. بنابراین در این کار اثر طول نانولوله کربنی در قطرهای مختلف آن بر مشخصه‌های عملکرد یک سیستم جذب انرژی نانوسیالی مانند فشار نفوذ، پروفایل چگالی شعاعی، چگالی و راندمان جذب انرژی بررسی می‌شود.

2- مدل و روش حل

2-1- مدل محاسباتی

مدل محاسباتی شامل یک قطعه صلب از یک نانولوله کربنی یک جداره و یک مخزن مستطیل شکل است (شکل 1). مخزن توسط دو صفحه صلب گرافن در بالا و پائین محدود شده است. صفحه صلب بالایی ثابت و صفحه صلب پائینی قابل حرکت است تا شبیه به یک پیستون عمل کند. نانولوله کربنی به صفحه صلب بالایی متصل است و انتهای آن توسط یک درپوش گرافنی بسته شده است. چهار نانولوله کربنی صندلی (8,8)، (10,10)، (12,12) و (14,14) با قطرهای به ترتیب 1.085، 1.356، 1.627 و 1.898 nm در نظر گرفته

² Bond stretching

³ Angle bending

⁴ Transferable Intermolecular Potential 3 Points (TIP3P)

⁵ Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)

¹ Lennard-Jones potential

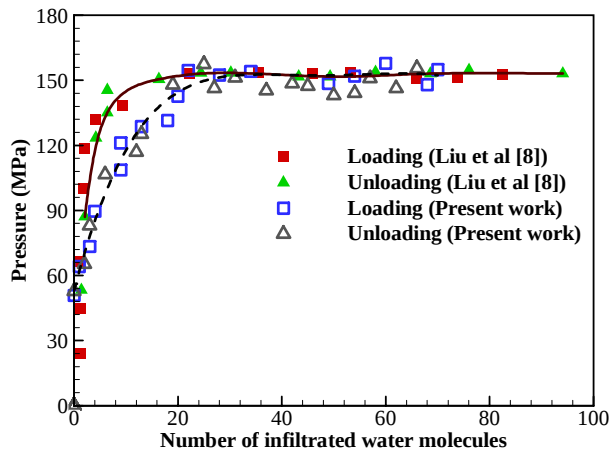


Fig. 2 Comparison of the infiltration curve obtained from the present work with that of Liu et al [8]

شکل 2 مقایسه منحنی نفوذ بدست آمده از کار حاضر با نتایج حاصل از مرجع [8]

3- نتایج

24 شبیه‌سازی با قطر و طول‌های مختلف نانولوله کربنی انجام شده است که در آنها تعداد و موقعیت اولیه مولکول‌های آب، تابع‌های انرژی پتانسیل و شرایط اولیه محیطی (دمای 300 K و فشار 1 atm) یکسان است. در ادامه اثر طول نانولوله کربنی در قطرهای مختلف آن بر فشار نفوذ، پروفایل چگالی شعاعی، چگالی و راندمان جذب انرژی بررسی می‌شود.

3-1- فشار نفوذ

در شکل 3 منحنی نفوذ برای یک نانولوله کربنی (10,10) به طول 5 nm نشان داده شده است.

فرایند بارگذاری در منحنی نفوذ شامل سه قسمت می‌باشد: در ابتدا مولکول‌های آب درون مخزن فشرده می‌شوند که در قسمت اولیه منحنی نفوذ مشاهده می‌شود. بعد از اینکه فشار درون مخزن به یک فشار آستانه می‌رسد مولکول‌های آب وارد نانولوله کربنی می‌شوند. به این فشار آستانه، فشار نفوذ گفته می‌شود. مولکول‌های آب درون نانولوله کربنی نفوذ می‌کنند تا اینکه به انتهای نانولوله کربنی برسند. این مرحله که در قسمت میانی منحنی نفوذ ظاهر می‌شود، فلات نفوذ⁴ نامیده می‌شود. قسمت نهایی فرایند نفوذ، فشرده

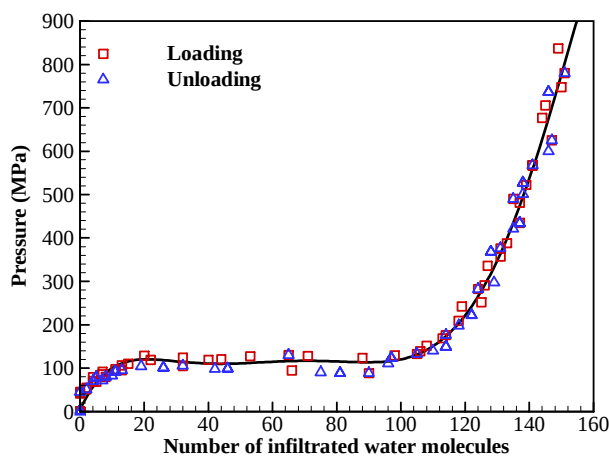


Fig. 3 Infiltration curve in carbon nanotube (10,10) with a length of 5 nm

شکل 3 منحنی نفوذ در نانولوله کربنی (10,10) به طول 5 nm

⁴ Infiltration plateau

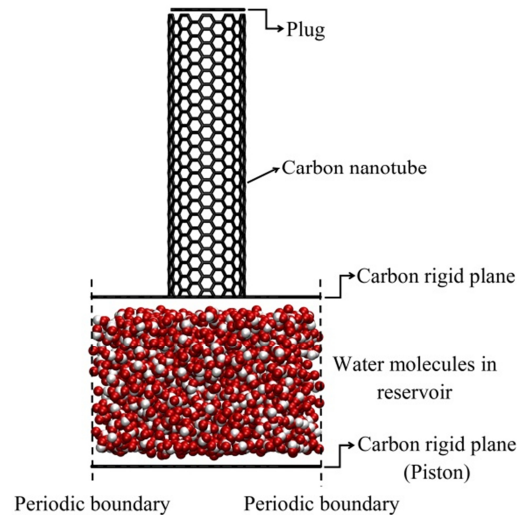


Fig. 1 Computational cell: rectangular reservoir and carbon nanotube

شکل 1 سلول محاسباتی: یک مخزن مستطیلی و یک نانولوله کربنی

شبیه‌سازی‌ها از هنگرد کانونی (NVT) و برای ثابت نگه داشتن دمای سیستم در 300 K از ترموستات نوز-هوفر¹ استفاده شده است. شعاع قطع برای پتانسیل لنارد-جونز برابر 10 Å در نظر گرفته و از روش ذره-ذره-شبهه² با دقت 10⁻⁴ برای برهم‌کنش‌های برد بلند کولنی استفاده شده است. گام زمانی برای همه شبیه‌سازی‌ها 1 fs است.

فشار مولکول‌های آب درون مخزن با استفاده از معادله حالت بر حسب چگالی بدست می‌آید [15]:

$$P = P_0 + 298 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{7.15} - 1 \right] \quad (3)$$

که در آن ρ چگالی، P_0 و ρ_0 به ترتیب چگالی و فشار اولیه هستند و مقادیر آنها به ترتیب 1 g/cm³ و 0.1 MPa می‌باشد. با جابه‌جایی پیستون، حجم مخزن و تعداد مولکول‌های آب درون مخزن تغییر خواهند کرد، در نتیجه فشار درون مخزن نیز تغییر خواهد کرد.

3-2- اعتبارسازی شبیه‌سازی

قبل از بررسی اثر طول نانولوله کربنی بر سیستم جذب انرژی نانوسیالی یک شبیه‌سازی با داده‌های برگرفته از مرجع [8] جهت اعتبارسازی انجام شده است. در این شبیه‌سازی از نانولوله کربنی (10,10) به طول 5 nm و از مدل آب بار نقطه‌ای ساده گسترش یافته³ (SPC/E) برای ثابت‌ها و ضرایب برهم‌کنش‌ها در مولکول‌های آب استفاده شده است. مقدار جابه‌جایی پیستون در هر گام 0.005 nm است. حداکثر جابه‌جایی پیستون 0.6 nm می‌باشد. پارامترهای برهم‌کنش کربن-آب $e_{co} = 0.07471$ kcal/mol و $s_{co} = 3.194$ Å هستند [23]. سایر مشخصات در مدل و روش حل این شبیه‌سازی با آنچه در بخش‌های 1-2 و 2-2 آورده شده است یکسان است. برای اعتبارسازی، تغییرات فشار درون مخزن بر حسب تعداد مولکول‌های آب نفوذ کرده در نانولوله کربنی (منحنی نفوذ) در هر دو کار در شکل 2 مقایسه شده‌اند. همان‌طور که از شکل 2 مشاهده می‌شود نتایج حاصل از این شبیه‌سازی با داده‌های مرجع [8] در تطابق بسیار عالی هستند. حداکثر اختلاف بین فشارهای نفوذ 0.1 درصد است.

¹ Nose-Hoover Thermostat

² Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM)

³ Extended Simple Point Charge (SPC/E)

می‌یابد. با افزایش قطر نانولوله کربنی، دهانه ورودی نانولوله کربنی (نانوسوراخ‌ها در نانوذرات مواد نانومتخلخل) افزایش می‌یابد و مولکول‌های آب بیشتری در ورودی نانولوله کربنی قرار می‌گیرند. همچنین با افزایش طول نانولوله کربنی، اندازه نانوذرات در مواد نانومتخلخل بیشتر می‌شود و مولکول‌های آب بیشتری در نزدیکی سطح جامد قرار می‌گیرند. در هر دو حالت تعداد بیشتری از مولکول‌های آب توانایی غلبه بر سد انرژی ناشی از کشش سطحی جامد-مایع دارند و در نتیجه بر اثر فشار نفوذ کمتری به درون نانولوله کربنی نفوذ می‌کنند.

2-3- پروفیل چگالی شعاعی

پروفیل چگالی شعاعی توسط تابع توزیع شعاعی g_r تعریف می‌شود:

$$g_r = \frac{n_r}{2\pi r \Delta r n_{in}} \quad (4)$$

که در آن n_r تعداد مولکول‌های توزیع شده در یک پوسته استوانه‌ای حلقوی به شعاع داخلی r و به ضخامت Δr می‌باشد و n_{in} تعداد کل مولکول‌های نفوذ کرده در نانولوله کربنی می‌باشد. در حقیقت تابع g_r احتمال وجود مولکول‌های آب در یک استوانه حلقوی است که برای بررسی پیکربندی مولکول‌های آب درون نانولوله کربنی استفاده می‌شود. در شکل 6 پروفیل چگالی شعاعی برای طول‌های مختلف نانولوله کربنی (10,10) نشان داده شده است. داده‌ها، زمانی که پیستون از 0.8 تا 1.0 nm جابه‌جا می‌شود، میانگین‌گیری شده است. همان‌طور که از شکل 6 مشاهده می‌شود چگالی شعاعی برخلاف توده فاز مایع، در نانولوله کربنی غیریکنواخت است و شامل دو پوسته می‌باشد: پوسته اول در نزدیکی دیوار نانولوله کربنی و پوسته دوم در نزدیکی مرکز نانولوله کربنی. مقدار چگالی شعاعی در پوسته دوم از پوسته اول بیشتر می‌باشد. دلیل آن به این خاطر است که برهم‌کنش میان مولکول‌های آب درون نانولوله کربنی از برهم‌کنش میان مولکول‌های آب و نانولوله کربنی قوی‌تر می‌باشد. بنابراین مولکول‌های آب در نانولوله کربنی بیشتر تمایل دارند در نزدیکی مرکز نانولوله کربنی قرار بگیرند. با افزایش طول نانولوله کربنی مقدار چگالی شعاعی در هر دو پوسته کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش طول نانولوله کربنی مقدار چگالی شعاعی در فاصله میان دو پوسته افزایش می‌یابد و بدان معنی است که تعداد مولکول آب بیشتری در فاصله میان دو پوسته قرار می‌گیرد. دلیل آن به خاطر اینست که با افزایش طول نانولوله کربنی تعداد مولکول آب بیشتری در نانولوله کربنی نفوذ می‌کند.

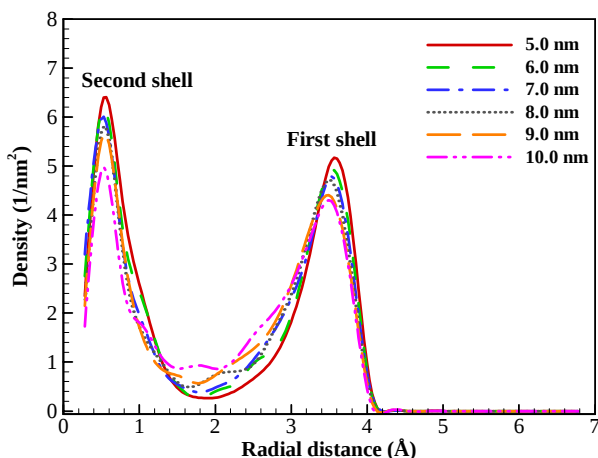


Fig. 6 Radial density profile at different lengths of the carbon nanotube (10,10)

شکل 6 پروفیل چگالی شعاعی در طول‌های مختلف نانولوله کربنی (10,10)

شدن مولکول‌های آب درون مخزن و نانولوله کربنی می‌باشد که بعد از پر شدن نانولوله کربنی از مولکول‌های آب شروع می‌شود و در بخش نهایی منحنی نفوذ نمایان می‌شود. در منحنی نفوذ فرایند باربرداری بر فرایند بارگذاری منطبق است و بعد از پایان باربرداری، مولکول‌های آب از نانولوله کربنی خارج شده‌اند. منحنی نفوذ برای سایر نانولوله‌های کربنی شبیه به شکل 3 است.

در شکل 4 موقعیت مولکول‌های آب در لحظه ورود و پر شدن در نانولوله کربنی (12,12) به طول 6 nm نشان داده شده است.

یکی از پارامترهای بسیار مهم در سیستم جذب انرژی نانوسیالی فشار نفوذ می‌باشد. در شکل 5 مقادیر فشار نفوذ در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی نشان داده شده است.

همان‌طور که از شکل 5 مشخص است با افزایش طول و قطر نانولوله کربنی فشار نفوذ بطور متوسط به ترتیب 30 و 15 درصد کاهش

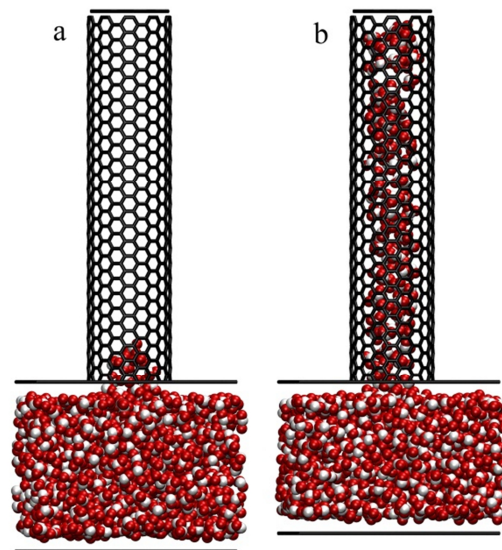


Fig. 4 Positions of water molecules at the beginning of infiltration (a) and at the end of filling (b) of carbon nanotube (12,12) with a length of 6 nm

شکل 4 موقعیت مولکول‌های آب در لحظه شروع نفوذ (a) و در پایان پر شدن (b) نانولوله کربنی (12,12) به طول 6 nm

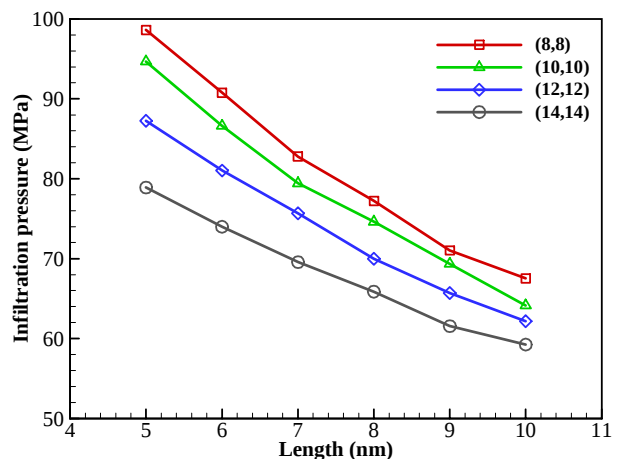


Fig. 5 Infiltration pressure at different diameters and lengths of the carbon nanotube

شکل 5 فشار نفوذ در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی

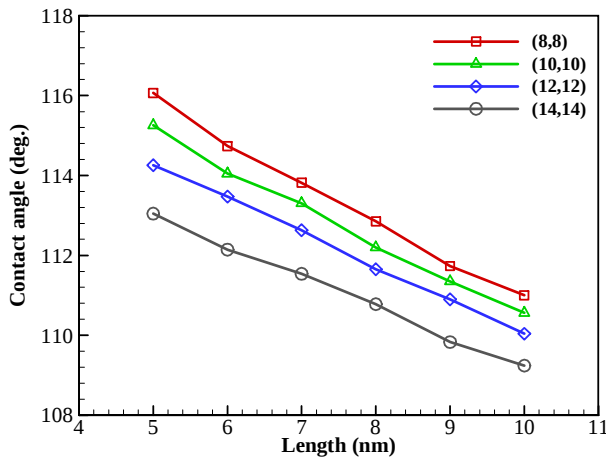


Fig. 7 Contact angle at different diameters and lengths of the carbon nanotube

شکل 7 زاویه تماس در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی

سیستم کاهش می‌یابد.

در سیستم جذب انرژی نانوسیالی که سطح نانولوله کربنی آب‌گریز می‌باشد، انرژی لازم برای چسباندن مولکول‌های آب به سطح داخلی نانولوله کربنی بوسیله کار خارجی ناشی از حرکت پیستون تامین می‌شود؛ از آنجایی که سطح نانولوله کربنی بدون اصطکاک می‌باشد، در واقع انرژی مکانیکی ناشی از حرکت پیستون به انرژی کشش سطحی تبدیل می‌شود. بنابراین A_{SL} معادل با کار مکانیکی ورودی به سیستم می‌باشد. بازده سیستم جذب انرژی نانوسیالی از رابطه (8) بدست می‌آید:

$$\eta = \frac{|\Delta\gamma|}{A_{SL}} \quad (8)$$

در شکل 9 مقادیر بازده جذب انرژی در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل 9 مشاهده می‌شود در سیستم جذب انرژی نانوسیالی می‌توان به بازده جذب انرژی بسیار بزرگی دست یافت. با افزایش طول و قطر نانولوله کربنی راندمان جذب انرژی در سیستم جذب انرژی نانوسیالی کاهش می‌یابد. با افزایش قطر و طول نانولوله کربنی سطح دیواره نانولوله کربنی افزایش می‌یابد، در نتیجه انرژی بیشتری برای چسباندن مولکول‌های آب به سطح داخلی نانولوله کربنی نیاز است و یا به عبارتی دیگر انرژی بیشتری باید صرف شود تا فضای داخل

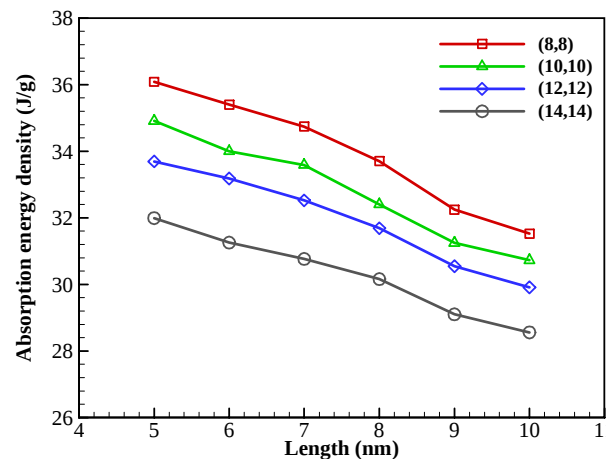


Fig. 8 Absorption energy density at different diameters and lengths of the carbon nanotube

شکل 8 چگالی جذب انرژی در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی

3-3- تبدیل انرژی

در مرحله فلات نفوذ در منحنی نفوذ، دو عامل کشش سطحی و اصطکاک بر انتقال مولکول‌های آب در نانولوله کربنی مقابله می‌کنند. از آنجایی که فشار در فلات نفوذ در همه قطرهای نانولوله کربنی، تغییر نمی‌کند؛ بنابراین در مرحله انتقال مولکول‌های آب در نانولوله کربنی برای غلبه بر اصطکاک افزایش فشاری ایجاد نشده است. در نتیجه در همه طول‌های نانولوله کربنی اصطکاک وجود ندارد. همچنین دلیل منطبق بودن فرایند باربرداری بر فرایند بارگذاری نیز عدم وجود اصطکاک در نانولوله کربنی است. انرژی لازم برای ایجاد یک سطح مشترک جامد-مایع در نانولوله کربنی از رابطه (5) بدست می‌آید [24]:

$$A_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

که در آن γ_{SV} ، γ_{LV} و γ_{SL} به ترتیب کشش‌های سطحی جامد-بخار، مایع-بخار و جامد-مایع هستند. با استفاده از قانون یانگ معادله (5) به صورت معادله (6) ساده می‌شود [24]:

$$A_{SL} - \gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

که در آن θ زاویه تماس است.

کشش سطحی مایع-بخار انرژی برهم‌کنش میان مولکول‌های آب است و چون شرایط مولکول‌های آب درون مخزن با شرایط محیطی ماکروسکوپی آب یکسان می‌باشد، بنابراین کشش سطحی مایع-بخار مولکول‌های آب درون مخزن در دمای 300 K و فشار 1 atm برابر 0.0717 J/m^2 است [25]. مقدار A_{SL} برابر انرژی برهم‌کنش میان اتم‌های کربن در نانولوله کربنی و مولکول‌های آب نفوذ کرده بر واحد سطح دیواره نانولوله کربنی است وقتی که نانولوله کربنی از مولکول‌های آب پر می‌شود. در شکل 7 زاویه تماس که معیار شدت ترشوندگی (آب‌دوستی یا آب‌گریزی) نانولوله کربنی است، در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی نشان داده شده است. مقادیر زاویه تماس در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی بیشتر از 90 درجه می‌باشد، بنابراین سطح نانولوله کربنی آب‌گریز می‌باشد، به همین خاطر تحت شرایط اولیه مولکول‌های آب وارد نانولوله کربنی نمی‌شوند و به یک فشار خارجی (فشار نفوذ) برای نفوذ نیاز دارند. با افزایش طول و قطر نانولوله کربنی زاویه تماس و در نتیجه شدت آب‌گریزی سطح نانولوله کربنی بطور متوسط به ترتیب 2 و 4 درصد کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش طول و قطر نانولوله کربنی فشار نفوذ کاهش می‌یابد.

انرژی تبدیل شده در سیستم جذب انرژی نانوسیالی از رابطه (7) بدست

می‌آید:

$$E = |\Delta\gamma| \times A \quad (7)$$

که در آن A سطح دیواره نانولوله کربنی و $\Delta\gamma = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ می‌باشد.

چگالی جذب انرژی (انرژی تبدیل شده بر واحد جرم اتم‌های کربن نانولوله کربنی) در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی در شکل 8 نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل 8 مشخص است، در کل، چگالی جذب انرژی در سیستم جذب انرژی نانوسیالی نسبت به سایر سیستم‌های جذب انرژی رایج (مانند کامپوزیت‌های انعطاف پذیر که چگالی جذب انرژی در آنها 1-10 J/g است) بسیار بیشتر می‌باشد. اما با افزایش طول و قطر نانولوله کربنی چگالی جذب انرژی در سیستم کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش قطر و طول نانولوله کربنی سطح دیواره نانولوله کربنی افزایش می‌یابد. بنابراین مطابق رابطه (7) مقدار انرژی جذب شده در سیستم افزایش می‌یابد، اما با افزایش قطر و طول نانولوله کربنی (نانوسوراخ‌ها در نانوذرات مواد نانومتخلخل) جرم نانوذرات مواد نانومتخلخل افزایش می‌یابد و در نتیجه چگالی جذب انرژی درون

5- مراجع

- [1] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B. J. Hinds, Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes, *Nature*, Vol. 438, No. 7064, pp. 44-44, 2005.
- [2] G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube, *Nature*, Vol. 414, No. 6860, pp. 188-190, 2001.
- [3] X. Chen, B. Xu, L. Liu, Nanoscale fluid mechanics and energy conversion, *Applied Mechanics Review*, Vol. 66, No. 5, pp. 050803, 2014.
- [4] Y. Qiao, V. K. Punyamurtula, G. Xian, V. M. Karbhari, A. Han, Conversion of mechanical work to interfacial tension in a nanoporous silica gel, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 6, pp. 063109, 2008.
- [5] A. Han, V. K. Punyamurtula, Y. Qiao, Heat generation associated with pressure-induced infiltration in a nanoporous silica gel, *Journal of Materials Research*, Vol. 23, No. 7, pp. 1902-1906, 2008.
- [6] X. Kong, Y. Qiao, Improvement of recoverability of a nanoporous energy absorption system by using chemical admixture, *Applied Physics Letters*, Vol. 86, No. 15, pp. 151919, 2005.
- [7] F. B. Surani, X. Kong, D. B. Panchal, Y. Qiao, Energy absorption of a nanoporous system subjected to dynamic loadings, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 16, pp. 163111, 2005.
- [8] L. Liu, J. Zhao, P. J. Culligan, Y. Qiao, X. Chen, Thermally responsive fluid behaviors in hydrophobic nanopores, *Langmuir*, Vol. 25, No. 19, pp. 11862-11868, 2009.
- [9] L. Liu, J. Zhao, C. Y. Yin, P. J. Culligan, X. Chen, Mechanisms of water infiltration into conical hydrophobic nanopores, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 11, No. 30, pp. 6520-6524, 2009.
- [10] H. Liu, G. Cao, Effects of impact velocity on pressure-driven nanofluid, *The Journal of Chemistry Physics*, Vol. 139, No. 11, pp. 114701, 2013.
- [11] H. Liu, H. Cao, Interaction between mechanical wave and nanoporous energy absorption system, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 8, pp. 4245-4252, 2013.
- [12] G. Cao, Working mechanism of nanoporous energy absorption system under high speed loading, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 14, pp. 8278-8286, 2012.
- [13] J. Zhao, L. Liu, P. J. Culligan, X. Chen, Thermal effect on the dynamic infiltration of water into single-walled carbon nanotubes, *Physical Review E*, Vol. 80, No. 6, pp. 061206, 2009.
- [14] H. Liu, G. Cao, Super energy absorption system based on nanofluidic glycerol solution, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 43, pp. 25223-25233, 2014.
- [15] G. Cao, Y. Qiao, Q. Zhou, X. Chen, Water infiltration behaviours in carbon nanotubes under quasi-static and dynamic loading conditions, *Molecular Simulation*, Vol. 34, No. 10-15, pp. 1267-1274, 2008.
- [16] L. Liu, Y. Qiao, X. Chen, Pressure-driven water infiltration into carbon nanotube: the effect of applied charges, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 10, pp. 101927, 2008.
- [17] B. Xu, Y. Qiao, Q. Zhou, X. Chen, Effect of electric field on liquid infiltration into hydrophobic nanopores, *Langmuir*, Vol. 27, No. 10, pp. 6349-6357, 2011.
- [18] S. H. Ganjaini, A. Hossein Nezhad, Molecular dynamics simulation of the effects of the carbon-water interaction parameters on the nanofluidic energy absorption, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 22, pp. 11864-11870, 2016.
- [19] A. R. Leach, *Molecular modelling, principles and applications*, Second Edition, pp. 165-247, London, Prentice hall, 2011.
- [20] B. Xu, Y. Qiao, T. Park, M. Tak, Q. Zhoud, X. Chen, A conceptual thermal actuation system driven by interface tension of nanofluids, *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, No. 9, pp. 3632-3639, 2011.
- [21] G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru, *Microflows and nanoflows, fundamentals and simulation*, pp. 625-648, New York, Springer, 2005.
- [22] S. J. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, No. 1, pp. 1-19, 1995.
- [23] M. J. Bojan, W. A. Steele, Interactions of diatomic molecules with graphite, *Langmuir*, Vol. 3, No. 6, pp. 1123-1127, 1987.
- [24] A. Marchand, J. H. Weijs, J. H. Snoeijer, B. Andreotti, Why is surface tension a force parallel to the interface?, *American Journal of Physics*, Vol. 79, No. 10, pp. 999-1008, 2011.
- [25] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak, International tables of the surface tension of water, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 12, No. 3, pp. 817-820, 1983.

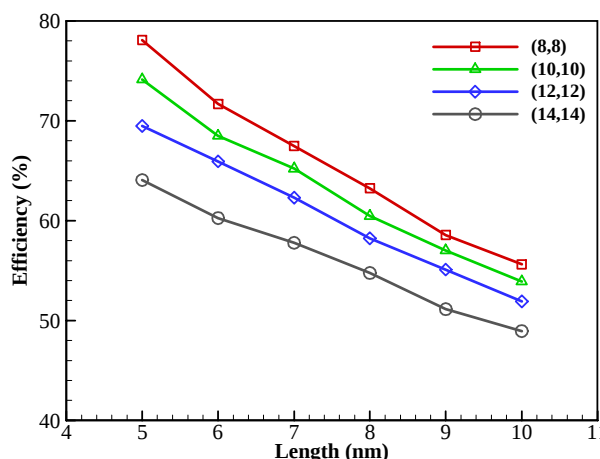


Fig. 9 Absorption energy efficiency at different diameters and lengths of the carbon nanotube

شکل 9 راندمان جذب انرژی در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی

نانولوله کربنی از مولکول‌های آب پر شود. بنابراین راندمان جذب انرژی کاهش می‌یابد.

4- نتیجه‌گیری

با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اثر طول و قطر نانولوله کربنی بر یک سیستم جذب انرژی نانوسیالی بررسی شد. برای این منظور 6 طول مختلف 5، 6، 7، 8، 9 و 10 nm برای چهار نانولوله کربنی (8,8)، (10,10)، (12,12) و (14,14) در نظر گرفته شد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که در طول و قطرهای مختلف نانولوله کربنی، سطح نانولوله کربنی بدون اصطکاک می‌باشد که باعث می‌شود بعد از اعمال یک سیکل بارگذاری-باربرداری بر سیستم، مولکول‌های آب بطور کامل از نانولوله کربنی خارج شوند. با افزایش طول در هر یک از نانولوله‌های کربنی، زاویه تماس بطور متوسط 4 درصد کاهش یافته و در نتیجه فشار نفوذ بطور متوسط 30 درصد کاهش می‌یابد. در همه نانولوله‌های کربنی، با افزایش طول نانولوله کربنی چگالی و راندمان جذب انرژی کاهش می‌یابد. زاویه تماس و فشار نفوذ در همه طول‌های نانولوله کربنی با افزایش قطر نانولوله کربنی بطور متوسط به ترتیب 2 و 15 درصد کاهش می‌یابند. همچنین در همه طول‌های نانولوله کربنی، با افزایش قطر نانولوله کربنی چگالی و راندمان جذب انرژی کاهش می‌یابد. جرم نانولوله کربنی با افزایش قطر و طول نانولوله کربنی افزایش می‌یابد و افزایش جرم نانولوله کربنی باعث کاهش چگالی انرژی جذب شده در سیستم جذب انرژی نانوسیالی می‌شود. وقتی که قطر و طول نانولوله کربنی افزایش می‌یابد، فضای داخل نانولوله کربنی افزایش می‌یابد و در نتیجه انرژی بیشتری صرف پر شدن آن از مولکول‌های آب می‌شود و باعث کاهش راندمان جذب انرژی در سیستم جذب انرژی نانوسیالی می‌شود.