



بررسی خصوصیات ساختاری جریان الکترواسموتیک شکل گرفته در یک نانوکanal به روش دینامیک مولکولی

مجید رضایی^۱، احمدرضا عظیمیان^۲ و داود طغرایبی^{۳*}

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان
^۲ استاد دانشکده مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر
^۳ استادیار، دانشکده مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر

چکیده

در این مقاله جریان الکترواسموتیک در یک محلول الکتروولیت و در مجاورت دو دیواره باردار موازی شبیه‌سازی شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهند که جریان الکترواسموتیک به صورت یک جریانیکینواخت با شرط عدم لغزش بر روی دیواره‌ها عمل می‌کند، یعنی سرعت جریان از مقدار صفر بر روی دو دیواره شروع شده و در ناحیه دوگانه الکتریکی با شیب نسبتاً زیادی افزایش می‌یابد تا به یک مقدار ثابت در توده سیال برسد. در پژوهش حاضر، نمک‌های تک‌ظرفیتی کلرید سدیم و کلرید پتاسیم و نمک‌های دو و سه ظرفیتی کلرید منیزیم و کلرید لانتانوم به صورت جداگانه به محلول الکتروولیت اضافه شده‌اند. با بررسی نتایج به دست آمده درمی‌یابیم که در نمک‌های تک ظرفیتی جریان قوی‌تری در توده سیال ایجاد می‌شود. این نتایج نشان می‌دهند که در محلول‌های حاوی دو نمک چندظرفیتی مورد بررسی، بلافاصله پس از ناحیه دوگانه الکتریکی افت شدیدی در سرعت جریان ایجاد می‌شود. همچنین بررسی تغییرات چگالی بار الکتریکی در نزدیکی دیواره برای هر کدام از این محلول‌ها نشان می‌دهد که با افزایش ظرفیت کاتیون‌های نمک، میزان بار الکتریکی جذب شده در زیرلایه فشرده افزایش می‌یابد و همین امر سبب کاهش چگالی بار الکتریکی در زیرلایه دیفیوز می‌شود.

کلمات کلیدی: جریان الکترواسموتیک؛ محلول الکتروولیت؛ ناحیه دوگانه الکتریکی؛ سرعت الکترواسموتیک؛ دینامیک مولکولی.

Molecular dynamics study of structural properties of electro-osmotic flow in a nanochannel

M. Rezaei¹, A. R. Azimian² and D. Toghraei^{3,*}

¹ M.Sc, Mech. Eng., Isfahan University of Technology., Isfahan, Iran

² Prof., Mech. Eng., Islamic Azad Univ., Khomeinishahr, Iran

³ Assoc. Prof., Mech. Eng., Islamic Azad Univ., Khomeinishahr, Iran

Abstract

Electro-osmotic flow of an aqueous solution between two parallel silicon walls was studied by molecular dynamics simulation. Effects of the electrolyte solution on flow properties were examined by varying type of the salt. To achieve this goal, two monovalent salts (NaCl & KCl), a divalent salt (MgCl₂), and a trivalent salt (LaCl₃) were simulated. The unique point of this study is that the flow behaviour is analyzed by investigating the changes made in the electrical double layer (EDL) properties. It was found that flow velocity rises from zero to a larger value in the EDL, while it remains constant in the bulk flow. Results showed that the electro-osmotic flow formed by a mono-valent salt is stronger than that formed by multivalent salts. Also it was observed that the flow velocity suddenly decreases, immediately after the EDL's boundaries in the solutions containing multivalent salts. By increasing the valence of the salt, the number of cations attracted in the stern layer increases and so the ability of the EDL to form the electro-osmotic flow decreases. In addition, it was observed that physical properties of the driving ions like the ionic diameter affect on the electro-osmotic flow properties.

Keywords: Electro-osmotic; Electrolyte; Electrical double layer; Electro-osmotic velocity; Molecular dynamics.

۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسائلی که در کارهای مهندسی با آن مواجه هستیم مسئله انتقال سیال است. به‌طور کلی سه روش برای انتقال سیال از یک نقطه به نقطه دیگر وجود دارد. این روش‌ها عبارتند از انتقال سیال بر پایه سه عامل اختلاف فشار، اختلاف دما و میدان خارجی. متداول‌ترین روش موجود، انتقال سیال بر پایه ایجاد اختلاف فشار بین نقاط ورودی و خروجی است که استفاده از آن در مسائل با ابعاد ماکروسکوپی بسیار متداول است. اما در ابعاد میکرو و نانو استفاده از این روش با مشکلاتی همراه است. در اکثر سیستم‌هایی که بر پایه اختلاف فشار استوار هستند وجود اجزای متحرک ضروری است و این مسئله در ابعاد میکرو و به خصوص نانومحدودیت‌های زیادی ایجاد می‌کند. چرا که ساخت و مونتاژ این اجزا در مقیاس نانو دشوار و هزینه‌بر بوده و کارایی آن‌ها نیز در این ابعاد بسیار کاهش می‌یابد. روش دوم بر پایه ایجاد اختلاف دما و خزش گرمایی^۱ است. اگرچه روش خزش گرمایی نیازی به اجزای متحرک ندارد و این یک حسن در مقیاس میکرو و نانو به حساب می‌آید اما این روش تنها در کانال‌های با سطح مقطع بسیار کوچک کارایی دارد. اما در روش سوم از یک میدان خارجی برای به حرکت در آوردن سیال استفاده می‌کنیم. در این روش نیازی به نصب و کارکرد اجزای متحرک وجود ندارد و کنترل جریان در این روش به سادگی امکان پذیر است. به این صورت که برای کنترل جریان در میکرو و نانوکانال‌های با هندسه پیچیده می‌توان نیروهای الکتروکینتیک را به صورت انتخابی به کار برد یا با استفاده از میدان‌های الکتریکی محلی و یا با اصلاح پتانسیل سطح به کنترل جریان پرداخت. بنابراین می‌توان گفت مناسب‌ترین راه ایجاد جریان در میکرو و نانو کانال‌ها اعمال یک میدان خارجی در طول کانال است. این روش بر پایه پدیده الکتروکینتیک^۲ در یک جریان ابداع شده است. به طور کلی به خانواده ای از آثار الکتروشیمیایی^۳ ناشی از اعمال یک میدان خارجی روی سیالات ناهمگون حاوی ذرات معلق جامد، مایع و یا حباب‌های گاز در ابعاد میکرو و نانو، و یا

سیالات مجاور دیواره‌های متخلخل، خانواده آثار الکتروکینتیک گویند. منشاء مشترک تمامی این آثار، ایجاد یک ناحیه دوگانه میانی^۴ در مجاورت یک سطح و نتیجه این آثار ایجاد جریان سیال در راستای نیروی خارجی اعمال شده است. از جمله کاربردهای جریان‌های الکترواسموتیک و الکتروفورتیک در صنایع غیرپزشکی می‌توان به استفاده به عنوان پمپ برای تزریق سوخت در سیستم‌های پیشرانس در صنایع هوافضا، استفاده در ریزکولرها برای خنک‌کاری میکروپردازشگرهای کامپیوتر، جداسازی مایع کروماتوگرافی، استفاده به عنوان پمپ در سیستم میکروکنترلر آب تولیدی در کاتد سلول سوختی، استفاده در فرایند جداسازی مواد شیمیایی در تکنولوژی ساخت تسلیحات شیمیایی و ... اشاره کرد. دانشمندان از سال‌ها پیش اطلاعات اندکی در مورد پدیده الکتروکینتیک داشتند. نخستین بار رییس^۵ نشان داد که می‌توان با اعمال یک ولتاژ الکتریکی، آب را در یک مجرا از خاک رس به جریان درآورد [۱]. اما این موضوع سال‌ها از توجه محققین دور ماند تا سرانجام اسمولچوواکی^۶ [۲] نخستین حل تحلیلی را برای پدیده الکتروکینتیک در جریان الکترواسموتیک در یک کانال ساده و در حضور سیال نیوتنی ارائه نمود. پاتانکار^۷ و هیو^۸ [۳] نیز یک حل عددی برای جریان الکترواسموتیک در هندسه‌های پیچیده با استفاده از روش دینامیک سیالات محاسباتی ارائه نمودند. لوین^۹ و همکاران [۴] این پدیده را که پیش از این برای یک ذره بررسی می‌شد، برای مجموعه‌ای از ذرات مورد بررسی قرار دادند و در ضمن نتایج به دست آمده را برای جریان الکتروفورتیک نیز تعمیم دادند. آن‌ها برای این کار همه ذرات را به صورت اتم‌های کروی با ابعاد یکسان در نظر گرفتند. آرنولد^{۱۰} و همکاران [۵] جریان الکترواسموتیک را در یک کانال سه‌بعدی با استفاده از روش المان محدود شبیه‌سازی کردند. آن‌ها برای این کار میدان حل را با یک شبکه بی-سازمان پوشش دادند. در این پژوهش برای یافتن توزیع

⁴Interfacial Double Layer⁵ Reuss⁶ Smoluchowski⁷ Patankar⁸ Hu⁹ Levine¹⁰ Arnold¹Thermal Creep²Electrokinetic Phenomena³Electrochemical Effects

یون‌ها از رابطه توزیع بولتزمن استفاده شده‌است. بالدساری^۱ [۶] جریان الکترواسموتیک داخل یک نانوکanal را برای حالتی بررسی کرد که نواحی دوگانه الکتريکی تشکیل شده روی دو دیواره با یکدیگر هم‌پوشانی دارند. نتایج این کار نشان داد که جواب‌های به دست آمده از حل معادلات، کاملاً تحت تاثیر شرط مرزی اعمال شده برای پتانسیل الکتريکی بر روی دیواره است. به صورتی که جواب‌های به دست آمده در دو حالت اعمال شرط مرزی برای پتانسیل یون‌های موجود بر روی دیواره و یا پتانسیل دیواره، با یکدیگر متفاوت می‌شوند. هر^۲ و همکاران [۷] اثر توزیع بار الکتريکی غیریکنواخت روی دیواره‌های یک کانال استوانه‌ای را بر روی رفتار جریان الکترواسموتیک بررسی کردند. نتایج کار آن‌ها وجود آشفته‌گی‌هایی را در جریان الکترواسموتیک نشان می‌دهد. این آشفته‌گی‌ها به خاطر گرادیان فشار القایی حاصل از تغییر بار محوری در دیواره کانال روی می‌دهند. وانگ^۳ و همکاران [۸] اثر زبری و تخلخل دیواره را بر جریان الکترواسموتیک شکل گرفته در میکروکانال‌ها بررسی کردند. آن‌ها برای این کار از روش شبکه پواسون-بولتزمن استفاده کردند. نتایج این کار نشان داد که نرخ جریان الکترواسموتیک با تغییر در ارتفاع زبری‌ها و فاصله بین زبری‌ها به صورت غیریکنواخت تغییر می‌کند. آن‌ها دریافتند که با افزایش فاصله بین دو زبری، نرخ جریان الکترواسموتیک ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. یانگ^۴ و لیو^۵ [۹] نیز جریان الکترواسموتیک را در میکروکانال‌های زبر و این بار با در نظر گرفتن زبری‌های سینوسی شبیه‌سازی کردند. آن‌ها جریان الکترواسموتیک را بین دو دیواره زبر با استفاده از روش المان محدود شبیه‌سازی نمودند و اثر ارتفاع زبری‌ها را بر رفتار جریان بررسی کردند. نتایج این کار نشان داد که وقتی ارتفاع نسبی زبری‌ها بسیار کوچک یا بسیار بزرگ است، با افزایش ارتفاع زبری‌ها نرخ حجمی جریان و سرعت الکترواسموتیک به کندی کاهش می‌یابند. کینا^۶ و آلو^۷ [۱۰] ضمن بررسی جریان

الکترواسموتیک بین دو صفحه موازی پدیده وارونگی بار الکتريکی و جریان برگشتی^۸ را در کانال‌هایی که دیواره آن‌ها با بار الکتريکی بسیار زیادی باردار شده بود مشاهده کردند. بر^۹ و همکاران [۱۱] به بررسی جریان ترکیبی فشارمبنا و الکترواسموتیک پرداختند و انتقال جرم حاصل را در میکروکانال‌ها بررسی کردند. هدف این پژوهش بررسی آثار گرادیان فشار اعمالی بر انتقال الکتروکینتیک در محلول الکتروولیت بود. آن‌ها از یک روش عددی بر مبنای معادلات کوپل شده پواسون، نرنست-پلانک و معادلات تراکم‌ناپذیر ناویر-استوکس استفاده کردند. در این پژوهش میزان وابستگی جریان به عدد رینولدز برای دو حالت بررسی شد. رایس^{۱۰} و همکاران [۱۲] میزان اثرگذاری شعاع کانال را بر پدیده الکترواسموتیک به صورت نیمه تحلیلی بررسی نمودند. سانتیاگو^{۱۱} [۱۳] اثر تغییرناگهانی را در میدان الکتريکی اعمال شده روی یک کانال دوبعدی بر رفتار جریان الکترواسموتیک بررسی کرد. وی با استفاده از روابط نیمه تحلیلی، پاسخ جریان به پالس میدان الکتريکی را به دست آورد. فرزین‌پور و دربندی [۱۴] با حل معادلات حاکم بر جریان و با در نظر گرفتن اثرات مخازن در دو سوی کانال، یک بسته نرم‌افزاری برای تحلیل جریان الکترواسموتیک درون میکروکانال‌ها ارائه کردند. آن‌ها برای این کار از روش ترکیبی حجم محدود-المان محدود استفاده کردند. چاکرابورتی^{۱۲} و روی^{۱۳} [۱۵] انتقال الکترواسموتیک نانوذرات در یک میکروکانال را بررسی نمودند. آن‌ها توانستند یک تحلیل نظری برای ارزیابی تاثیر نانوذرات در یک انتقال الکترواسموتیک توسعه یافته هیدرودینامیکی و در حال توسعه حرارتی در یک میکروکانال بین دو صفحه موازی ارائه کنند. آن‌ها گرمایش حجمی ناشی از جریان‌های هدایتی در جریان را با استفاده از قانون اهم مدل کرده و از جمله‌های لزج در معادله انرژی صرف نظر کردند. کیم^{۱۴} و دارو^{۱۵} [۱۶] ضمن بررسی جریان‌های الکترواسموتیک با قدرت یونی بالا در نانوکanal‌های شارژ نشده

⁸Flow Reversal⁹Bera¹⁰Rice¹¹Santiago¹²Chakraborty¹³Roy¹⁴Kim¹⁵Darve¹Baldessari²Herr³Wang⁴Yang⁵Liu⁶Qiao⁷Aluru

۲- تعاریف مورد استفاده

اگر یک محلول الکترولیت حاوی یون‌های مثبت و منفی را در مجاورت یک دیواره باردار قرار دهیم، نیروی الکترواستاتیک بین سطح دیواره و یون‌های موجود در محلول سبب جذب یون‌های ناهم‌نام و دفع یون‌های هم‌نام توسط دیواره می‌شود. در نتیجه ناحیه‌ای در نزدیکی دیواره شکل می‌گیرد که در آن غلظت یون‌های ناهم‌نام دیواره بیشتر از یون‌های هم‌نام دیواره است. این ناحیه را ناحیه دوگانه الکتریکی^۴ می‌نامیم. ناحیه دوگانه الکتریکی خود از دو زیرلایه فشرده^۵ و دیفیوز^۶ تشکیل شده است. در زیرلایه فشرده که چسبیده به سطح دیواره باردار شکل می‌گیرد، غلظت یون‌های دارای بار هم‌نام دیواره صفر است و این زیرلایه تنها از یون‌های دارای بار الکتریکی ناهم‌نام دیواره تشکیل شده است. ذرات موجود در زیرلایه فشرده کاملاً تحت تاثیر نیروی جاذبه دیواره قرار دارند و نمی‌توانند از جای خود حرکت کنند. در زیرلایه دیفیوز اگرچه همچنان غلظت یون‌های دارای بار الکتریکی ناهم‌نام با دیواره بیشتر است، اما تعدادی از یون‌های هم‌نام دیواره نیز در این زیرلایه حضور دارند. در صورتی که بار الکتریکی دیواره به حد کافی زیاد باشد، ناحیه کوچکی بین این دو زیرلایه ایجاد می‌شود که در آن غلظت یون‌های هم‌نام دیواره بیشتر از یون‌های ناهم‌نام دیواره است. این ناحیه را ناحیه میانی می‌نامیم. ذرات موجود در ناحیه دوگانه الکتریکی تحت تاثیر دو نیروی عمده قرار دارند. یکی نیروی پیشران الکتریکی و دیگری نیروی مقاوم الکتریکی. نیروی پیشران الکتریکی، نیرویی است که توسط میدان الکتریکی به ذرات باردار موجود در محلول الکترولیت وارد می‌شود و این ذرات را در راستای میدان به حرکت درمی‌آورد. در واقع این نیرو عامل اصلی ایجاد جریان الکترواسموتیک است. اما نیروی مقاوم الکتریکی همان نیروی جاذبه بین دیواره و یون‌های ناهم‌نام است. این نیرو اگرچه نقش بسیار مهمی در شکل‌گیری ناحیه دوگانه الکتریکی ایفا می‌کند، اما در مقابل حرکت ذرات تحت اثر نیروی پیشران مقاومت می‌کند و از این رو نیروی مقاوم الکتریکی نامیده می‌شود. یکی از مهم‌ترین

با دیواره آب گریز متوجه شدند روش GCS^۱ برای لایه‌های یونی با استحکام کم و متوسط موفق است، اما این روش در تشریح پدیده الکتروکینتیک برای لایه‌های با استحکام یونی بالا با شکست روبرو می‌شود. آن‌ها دریافتند که روش GCS پیش‌بینی می‌کند که افزایش استحکام یونی سبب فروریختن ناحیه EDL و سرکوب پدیده الکتروکینتیک می‌شود. کالرو^۲ و همکاران [۱۷] به شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جریان الکترواسموتیک با محلول آبی متمرکز پرداختند. آن‌ها برای بررسی تاثیرات تغییر در شبکه یونی، جریان را برای دو شبکه یونی KCl و MgCl₂ شبیه‌سازی کردند. در ضمن آن‌ها در این پژوهش اثر تغییر در اندازه میدان را نیز برای هر کدام از دو جریان بررسی کردند. وانگ^۳ و همکاران [۱۸] به شبیه‌سازی سازی دینامیک مولکولی غیر تعادلی اثرات الکتروکینتیک بر روی انتقال یون‌های ناهمگون در نانوکanal پرداختند. آن‌ها برای بررسی خواص انتقالی یون‌های ناهمگون بر اثر پدیده الکتروکینتیک ناشی از ناحیه دوگانه الکتریکی، از روش دینامیک مولکولی غیر تعادلی استفاده کردند. در ضمن در این پژوهش علاوه بر استفاده از پتانسیل لنارد-جونز در تقابل بین ذرات و نیروی کولمب، برهم‌کنش میان ذرات باردار و مولکول‌های آب نیز در نظر گرفته شده است. در مقاله پیش رو قصد داریم جریان مبتنی بر پدیده الکتروکینتیک، یعنی جریان الکترواسموتیک را به روش دینامیک مولکولی و در ابعاد نانو شبیه‌سازی و بررسی نماییم. روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نسبت به روش‌های مشابه خود از فرض‌های ساده شونده کمتری استفاده می‌کند و به همین دلیل دارای نتایج دقیق‌تری است. در این پژوهش رفتار جریان الکترواسموتیک را با توجه به خصوصیات ساختاری ناحیه دوگانه الکتریکی تشکیل شده در مجاورت دیواره‌ها تحلیل نموده و تاثیر نوع و ظرفیت نمک مورد استفاده در محلول الکترولیت را بر رفتار جریان بررسی می‌نماییم. آنچه پژوهش حاضر را از پژوهش‌های مشابه خود متمایز می‌نماید تحلیل رفتار جریان بر پایه تغییرات ایجاد شده در ناحیه دوگانه الکتریکی، و نیز تنوع نمک‌های شبیه‌سازی شده در محلول الکترولیت است.

^۴Electrical Double Layer (EDL)

^۵Stern Sublayer

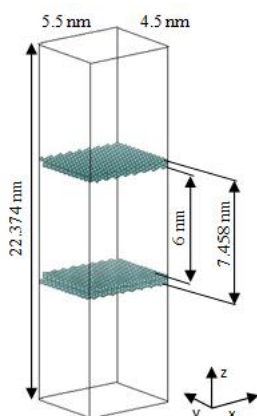
^۶Diffuse Sublayer

^۱Gouy-Chapman-Stern

^۲Calero

^۳Wang

است که مطابق با داده‌های تجربی انتخاب شده است. در هر دیواره ۱۹۲ اتم در سطح داخلی دیواره قرار دارند که این ذرات دارای بار الکتریکی بوده و سایر ذرات دیواره از نظر الکتریکی خنثی می‌باشند. در مدل پایه بار الکتریکی هر اتم در لایه داخلی دیواره کانال برابر است با $-0.143e$ که در مجموع بار الکتریکی $-55e$ را روی کل سیستم ایجاد می‌کند.



شکل ۱- شکل شماتیک کانال و جعبه شبیه‌سازی مورد استفاده در این پژوهش

۵- محلول الکترولیت

در مدل پایه این شبیه‌سازی از محلول الکترولیت آب و نمک NaCl به عنوان سیال استفاده شده است. در پژوهش حاضر، به دلیل تاثیر زیادی که بار جزئی اتم‌های آب بر نتایج شبیه‌سازی می‌گذارد، مولکول‌های آب به صورت صریح و با استفاده از مدل SPC^۲ شبیه‌سازی شده‌اند. برای این منظور مدل مبنا فضای بین دو دیواره با 4639 مولکول آب به صورت رندوم پر شده و 315 یون مثبت و منفی نمک در میان مولکول‌های آب جانمایی شده‌اند. تعداد مولکول‌های آب و نمک NaCl در غلظت محلول آب و نمک 300 K انتخاب شده است. همان‌طور که ذکر شد، در مدل مبنا در مجموع بار الکتریکی $-55e$ روی دو دیواره اعمال شده است. از آن‌جا که سیستم شبیه‌سازی از نظر بار الکتریکی خنثی است، محلول الکترولیت دارای بار $+55e$ می‌باشد. بنابراین تعداد 185 یون Na^+ و 130 یون Cl^-

تعریفی که در این مقاله از آن استفاده می‌کنیم، چگالی بار الکتریکی است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho_e = e \cdot \Sigma (z^+ n^+ - z^- n^-) \quad (1)$$

در این رابطه Z عدد ولانس^۱ هر یون، n تعداد یون‌ها، e بار الکتریکی یک الکترون، علامت Σ جمع پارامترهای مربوط به کلیه یون‌های موجود در محلول، و علامت $+$ و $-$ در بالانویس، یون‌های مثبت و منفی را نمایش می‌دهد.

۳- مشخصات هندسی کانال و جعبه شبیه‌سازی

هدف از این پژوهش بررسی جریان در یک کانال شکافی است. عرض کانال مورد نظر برابر با 6 nm در نظر گرفته شده و از یک جعبه شبیه‌سازی با ابعاد $5.5\text{nm} \times 4.5\text{nm} \times 22.374\text{nm}$ به عنوان قلمرو حل استفاده شده است. در دو راستای x و y شرایط مرزی پرپودیک برقرار است و این یعنی در این دو راستا سیستم مورد بررسی تا بی-نهایت ادامه دارد. ابعاد جعبه شبیه‌سازی در این دو راستا به صورتی انتخاب شده‌اند که جواب‌های به دست آمده از دقت مناسبی برخوردار باشند. یعنی اگر طول و عرض جعبه را افزایش دهیم، تغییر چندانی در جواب‌ها ایجاد نمی‌شود. در راستای z طول جعبه شبیه‌سازی حدود سه برابر فاصله سطوح خارجی دیواره‌های کانال در نظر گرفته شده است. این امر سبب می‌شود بین سیستم و نزدیک‌ترین تصویرهای پرپودیک آن در راستای عرض کانال فاصله‌ای به اندازه عرض کل سیستم ایجاد شود و بنابراین ارتباطی بین سیستم و تصویرهای پرپودیک آن در این راستا وجود نداشته باشد. شکل ۱ کانال و جعبه شبیه‌سازی مورد استفاده در این پژوهش را به صورت شماتیک نمایش می‌دهد.

۴- دیواره‌های کانال

در این سیستم از دو دیواره موازی سیلیکونی به ضخامت 0.729 nm استفاده شده است. هر دیواره از 804 اتم سیلیکون تشکیل شده که در چهار لایه با شبکه کریستالی Diamond و جهت‌گیری $\langle 111 \rangle$ قرار گرفته‌اند. پارامتر شبکه برای این دیواره‌ها برابر با 0.543095 nm در نظر گرفته شده

²Simple Point Charge Model

¹Valence Number

ذرات باردار بکار رفته است. پتانسیل کلاسیک لنارد-جونز بین ذرات i و j با رابطه ۱ تعریف می‌شود:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad r < r_{cut} \quad (4)$$

در این رابطه ϵ_{ij} عمق چاه پتانسیل، و σ_{ij} حداقل فاصله بین دو ذره است که مقدار پتانسیل بین آن دو ذره صفر می‌شود. مقادیر این دو پارامتر برای ذرات موجود در این شبیه‌سازی در جدول آمده است. این پارامترها برای ذرات هیدروژن و اکسیژن با توجه به مدل SPC و برای سایر ذرات از پکیج GROMACS استخراج شده‌اند [۲۰]. در ضمن شعاع قطع در این شبیه‌سازی برابر با 11Å در نظر گرفته شده است.

جدول ۱- ضرایب مورد استفاده در پتانسیل لنارد-جونز

i-i	H-H	O-O	Na ⁺ -Na ⁺	Cl ⁻ -Cl ⁻	Si-Si
ϵ_{ij} (cal/mol)	0	155	14.8	106	584
(Å σ_{ij})	0	3.17	2.58	4.45	3.39

در جدول ۲ مقادیر σ و ϵ برای برهم‌کنش دو ذره هم-جنس بیان شده است. مقادیر مورد نیاز برای برهم‌کنش ذرات غیرهم‌جنس را از میانگین هندسی مقادیر فوق به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (5)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}} \quad (6)$$

مقدار این ضرایب برای ذرات غیرهم‌جنس در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- ضرایب لنارد-جونز برای ذرات غیرهم‌جنس

i-j	H-all	O-Na	O-Cl	O-Si	Na-Cl	Na-Si	Cl-Si
ϵ_{ij} (cal/mol)	0	47.9	129	301	39.6	92.9	249
(Å σ_{ij})	0	2.86	3.75	3.27	3.38	2.95	3.88

اما برای شبیه‌سازی برهم‌کنش الکترواستاتیک ذرات باردار از پتانسیل بلند برد کولمب به فرم زیر استفاده شده است.

$$V_{Coulomb}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r} \quad (7)$$

در این رابطه q_i و q_j بار الکتریکی ذرات i و j ، r فاصله بین دو ذره، و ϵ_0 گذردهی الکتریکی محیط می‌باشد. از آن-

سیستم قرار داده شده است. در پیکربندی اولیه محلول کمترین فاصله بین مولکول‌های آب و سایر ذرات برابر با 2\AA در نظر گرفته شده تا از تداخل ذرات با یکدیگر جلوگیری شود. همچنین در این پیکربندی کمترین فاصله میان یون‌های Na^+ و Cl^- برابر با 5\AA انتخاب شده تا از بالا رفتن انرژی اولیه سیستم به دلیل نزدیکی ذرات باردار به یکدیگر جلوگیری شود.

۶- شرایط کلی حاکم بر مدل مینا

در مدل مینا، سیستم در دمای 300K شبیه‌سازی شده و اختلاف پتانسیل الکتریکی 0.55 V/nm در راستای طول کانال بر سیستم شبیه‌سازی اعمال شده است. در کلیه شبیه‌سازی‌های پیش رو از الگوریتم سرعت ولت استفاده شده است. در این الگوریتم مکان و سرعت ذرات به صورت هم‌فاز و با استفاده از معادلات ۲ و ۳ محاسبه می‌شوند.

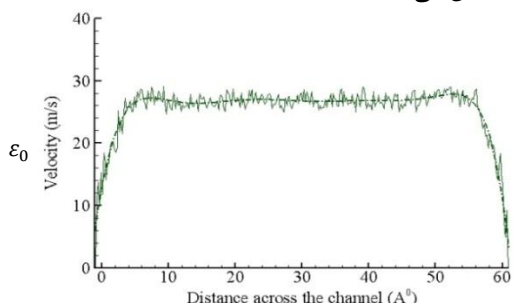
$$r(t+\delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{F(t)}{m} \frac{\delta t^2}{2} \quad (2)$$

$$v(t+\delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \left[\frac{F(t) + F(t+\delta t)}{m} \right] \delta t \quad (3)$$

که در این معادلات r مختصات هر ذره، v سرعت ذرات، F نیروی وارد بر هر ذره، m جرم ذره، و δt گام زمانی مورد استفاده در شبیه‌سازی را نشان می‌دهد. همچنین برای ثابت نگاه داشتن دمای شبیه‌سازی از همسانگرد کانونیکال (NVT) استفاده شده است. این همسانگرد از نوع نوز-هورو [۱۹] است و با تنظیم سرعت ذرات در هر مرحله، دمای شبیه‌سازی را کنترل می‌کند. برای حل دینامیک مولکولی از گام زمانی 2fs استفاده شده است. در ابتدا برای به تعادل رساندن سیستم، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را به مدت 2ns و در غیاب میدان الکتریکی انجام داده و سپس با اعمال میدان به سیستم این شبیه‌سازی را تا همگرایی نتایج ادامه داده‌ایم. در تمام شبیه‌سازی‌ها، برای اطمینان از همگرایی نتایج، حل را تا زمان 30ns ادامه داده‌ایم. در پژوهش حاضر برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مسئله از پکیج منبع باز LAMMPS استفاده شده است. در این پژوهش پتانسیل کلاسیک لنارد-جونز برای شبیه‌سازی برخورد و تقابل میان ذرات، و پتانسیل بلند برد کولمب برای شبیه‌سازی برهم‌کنش الکترواستاتیک

۸- بررسی نتایج به دست آمده بای مدل پایه

شکل ۳ پروفیل سرعت جریان الکترواسموتیک را برای مدل پایه نمایش می‌دهد.



شکل ۳- پروفیل سرعت شکل گرفته در عرض کانال در جریان الکترواسموتیک ایجاد شده در مدل مبنا

همان‌طور که در این شکل مشخص است، روی دو دیواره کانال سرعت جریان برابر با صفر است و شرط عدم لغزش برقرار است. این مسئله به خاطر شکل‌گیری زیرلایه فشرده در مجاورت دیواره رخ می‌دهد. نیروی جاذبه بین دیواره باردار و ذرات زیرلایه فشرده به عنوان یک نیروی مقاوم الکتریکی مانع از حرکت ذرات در این زیرلایه می‌شود. بنابراین سرعت جریان از مقدار صفر بر روی دو دیواره شروع شده و با شیب نسبتاً زیادی تا یک مقدار ثابت افزایش می‌یابد و پروفیل جریان یکنواخت در توده سیال ایجاد می‌شود.

شکل ۴ پروفیل سرعت را به تفکیک ذرات موجود در سیال، برای مولکول‌های آب و یون‌های Na^+ و Cl^- نمایش می‌دهد. پروفیل سرعت نمایش داده شده برای مولکول‌های آب کاملاً با پروفیل سرعت محلول الکترولیت در شکل ۳ مطابقت دارد. این امر از آن‌جا ناشی می‌شود که اکثر ذرات سیال را مولکول‌های آب تشکیل می‌دهند و تعداد یون‌های حل‌شونده نسبت به مولکول‌های حلال بسیار اندک است. بنابراین طبیعی است که رفتار محلول الکترولیت کاملاً متأثر از رفتار مولکول‌های آب باشد.

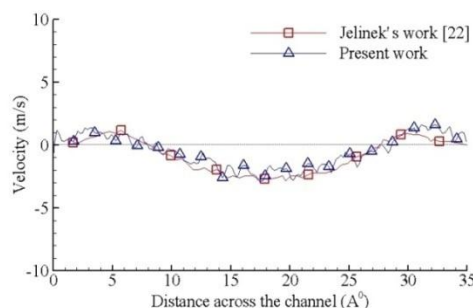
نکته قابل بحث دیگر در مورد شکل ۴، جهت حرکت یون‌های Cl^- است. می‌دانیم در حالت معمولی، یون‌های منفی خلاف جهت میدان الکتریکی حرکت می‌کنند. بنابراین از آن‌جا که در این شبیه‌سازی اختلاف پتانسیل الکتریکی در جهت مثبت مختصات اعمال شده است، انتظار اولیه آن است که یون‌های Cl^- دارای سرعت منفی باشند. اما جریانی که

جا که در این پژوهش، محیط آبی محلول به صورت صریح شبیه‌سازی شده و مولکول‌های آب مستقیماً بر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک اثر می‌گذارند، نیازی به وارد کردن گذردهی الکتریکی محیط آبی در معادله پتانسیل نیست. بنابراین در رابطه ۴، ϵ_0 برابر است با گذردهی الکتریکی خلاء. مقدار این پارامتر برابر است با:

در این مقاله برای تسریع در شبیه‌سازی برهم‌کنش‌های بلندبرد الکترواستاتیک بین ذرات از الگوریتم PPPM استفاده شده است که یک روش جمع‌والد بر مبنای سری فوریه است [۲۱].

۷- صحت سنجی نتایج به دست آمده

برای اعتبارسنجی نتایج به دست آمده در این پژوهش از مقاله بوهمیر و همکاران [۲۲] استفاده شده است. برای این منظور شرایط شبیه‌سازی این مقاله را بر سیستم خود اعمال کرده و نتایج شبیه‌سازی را با نتایج به دست آمده در این مقاله مقایسه می‌کنیم. با مشاهده شکل می‌توان پروفیل سرعت به دست آمده از این شبیه‌سازی را با نتیجه مقاله بوهمیر و همکاران مقایسه نمود. این شکل نشان می‌دهد که دو نمودار رسم شده در حد مطلوبی با یکدیگر انطباق دارند. به طوری که نتایج به دست آمده در مرکز کانال چیزی حدود ۱۵٪ با نتایج مقاله اختلاف دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روش شبیه‌سازی به درستی در کد نوشته شده اعمال شده است. در نتیجه با اعمال شرایط کاری و ساختاری متفاوت به سیستم شبیه‌سازی نیز انتظار داریم نتایج قابل اعتماد و صحیحی به دست آوریم.

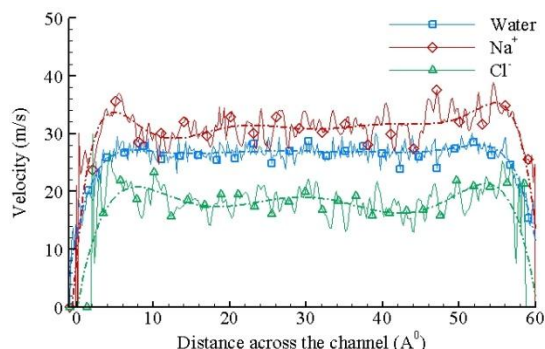


شکل ۲- صحت سنجی نتایج - پروفیل سرعت آب در کانال

توسط یون‌های مثبت در سیال ایجاد شده و به سایر ذرات منتقل می‌شود آن چنان قدرتمند است که یون‌های منفی را نیز در جهت مثبت به حرکت در می‌آورد. البته سرعت یون‌های منفی به دلیل وجود نیروی مقاوم الکترواستاتیک ناشی از میدان الکتریکی کمتر از سرعت کلی جریان است.

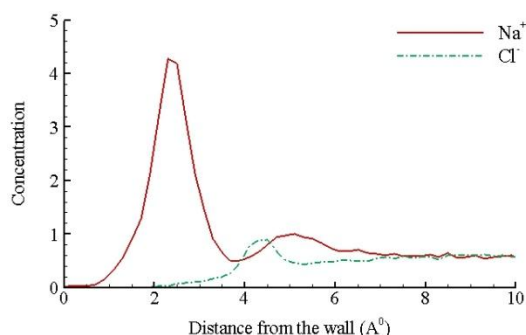
ضخامت آن برابر با قطر یون‌های ناهمنام دیواره است و در آن غلظت یون‌های همنام دیواره برابر با صفر است. از آن‌چه در شکل مشاهده شد و تعریف زیرلایه فشرده به این نتیجه می‌رسیم که قله اول در نمودار غلظت یونی Na^+ تراکم یون‌های مثبت در زیرلایه فشرده را نمایش می‌دهد. در مورد قله دومی که در نمودار غلظت یونی Na^+ ایجاد شده است نیز می‌توان گفت که این قسمت تراکم یون‌های مثبت در زیرلایه دیفیوز را نمایش می‌دهد. برای روشن‌تر شدن موضوع روند تغییرات چگالی بار الکتریکی را در نزدیکی دیواره بررسی می‌کنیم. این نمودار که در شکل ۶ نمایش داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود نمودار چگالی بار الکتریکی نیز در نزدیکی دیواره دارای دو قله است. قله اول در زیرلایه فشرده و قله دوم در زیرلایه دیفیوز رخ می‌دهند. از طرفی در ناحیه‌ای بین این دو قله مقدار چگالی بار الکتریکی منفی می‌شود که این امر نشان‌دهنده برتری غلظت آنیون‌ها نسبت به کاتیون‌ها در این ناحیه است. در واقع میزان جذب کاتیون توسط دیواره در زیرلایه فشرده به قدری بوده است که سطح دیواره با یک پوشش از کاتیون‌های سدیم پوشانده شده‌است. بنابراین در فواصل کم نسبت به زیرلایه فشرده یک نیروی دافعه بین کاتیون‌های موجود در این زیرلایه و سایر کاتیون‌ها و نیز یک نیروی جاذبه بین این کاتیون‌ها و آنیون‌هایی که در نزدیکی آن‌ها قرار دارند ایجاد می‌شود. این امر سبب برتری غلظت آنیون‌ها نسبت به کاتیون‌ها در یک ناحیه کوچک بین دو زیرلایه فشرده و دیفیوز می‌شود. برای سهولت در امر نگارش این ناحیه را پس از این ناحیه میانی می‌نامیم. همان‌طور که گفته شد، مرز ناحیه دوگانه الکتریکی در جایی قرار دارد که غلظت یون‌های مثبت و منفی با یکدیگر برابر شود. شکل ۶ نشان می‌دهد که این اتفاق در مدل مبنا در فاصله 7.6 \AA از دیواره رخ می‌دهد. نکته جالب این‌جاست که مرز ناحیه دوگانه الکتریکی درست در فاصله‌ای از دیواره قرار گرفته که سرعت به مقدار ثابت خود رسیده است. در واقع می‌توان گفت سرعت جریان در ناحیه دوگانه الکتریکی از صفر تا سرعت ماکزیمم که به سرعت الکترواسموتیک معروف است افزایش می‌یابد. در توده سیال نیز جریان با سرعت ثابتی برابر با سرعت الکترواسموتیک برقرار است.

توسط یون‌های مثبت در سیال ایجاد شده و به سایر ذرات منتقل می‌شود آن چنان قدرتمند است که یون‌های منفی را نیز در جهت مثبت به حرکت در می‌آورد. البته سرعت یون‌های منفی به دلیل وجود نیروی مقاوم الکترواستاتیک ناشی از میدان الکتریکی کمتر از سرعت کلی جریان است.



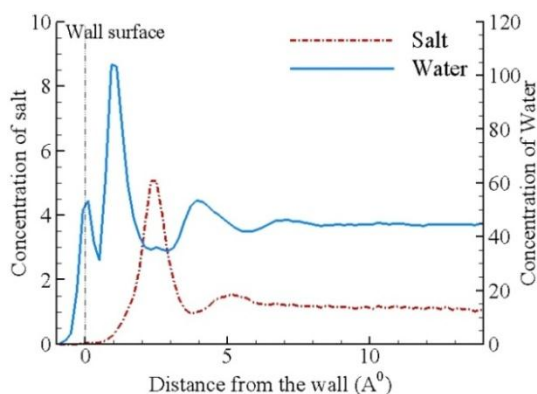
شکل ۴- پروفیل سرعت شکل گرفته در عرض کانال برای ذرات آب و یون‌های کلر و سدیم

شکل نمودار غلظت یون‌های Na^+ و Cl^- را در نزدیکی دیواره نمایش می‌دهد.



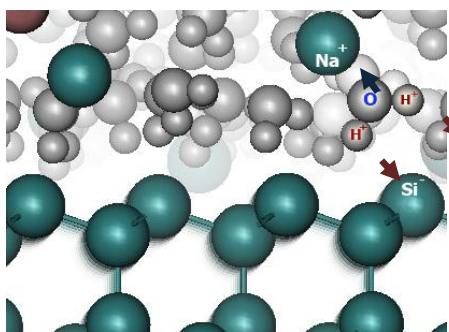
شکل ۵- غلظت یونی یون‌های کلر و سدیم در نزدیکی دیواره

با مشاهده نمودار غلظت یونی Na^+ در می‌یابیم که این نمودار دارای دو قله در نزدیکی دیواره است. فاصله قله اول از دیواره برابر است با 2.5 \AA ، یعنی تقریباً برابر با قطر اتمی یون سدیم. با دقت در نمودار غلظت یونی Cl^- نیز مشاهده می‌کنیم که غلظت این یون تا همین فاصله از دیواره برابر با صفر است. حال یک بار دیگر تعرف زیرلایه فشرده را مرور می‌کنیم. زیرلایه فشرده ناحیه‌ایست در مجاورت سطح باردار، که

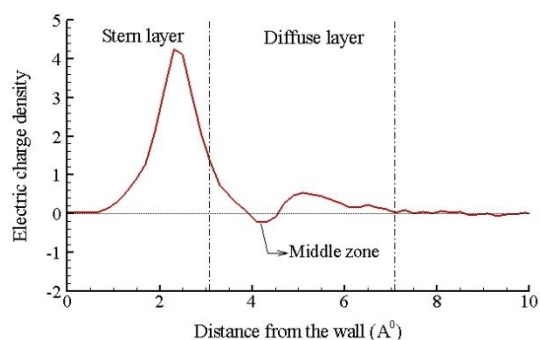


شکل ۸- مقایسه روند تغییرات غلظت آب و یون‌های نمک در نزدیکی دیواره

همان‌طور که در این شکل مشخص است دو قله اول در نمودار غلظت آب، بین سطح دیواره و اولین قله نمودار غلظت نمک، یعنی محل تراکم کاتیون‌ها در زیرلایه فشرده شکل گرفته است. در واقع می‌توان گفت مولکول‌های آب در این منطقه از طرف اتم‌های هیدروژن جذب دیواره، و از طرف اتم‌های اکسیژن جذب کاتیون‌های موجود در زیرلایه فشرده شده‌اند. بنابراین در این منطقه شاهد افزایش غلظت آب هستیم. شکل ۹ جهت‌گیری مولکول‌های آب را در این ناحیه نمایش می‌دهد. دقت شود که در این تصویر برای وضوح بیشتر، ذرات کوچکتر از ابعاد واقعی خود نمایش داده شده‌اند. لازم به ذکر است که قله اول ایجاد شده در نمودار غلظت آب که دارای ارتفاع کمتری نسبت به قله دوم است، مولکول‌هایی از آب را نمایش می‌دهد که در فضای خالی بین اتم‌های دیواره نفوذ کرده‌اند.

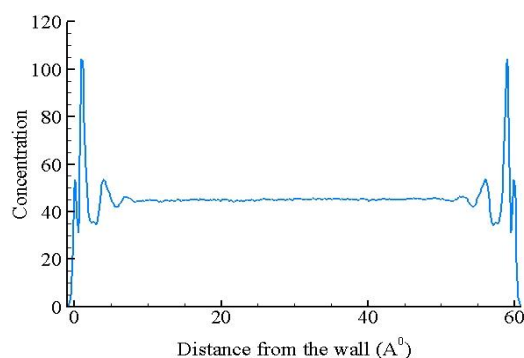


شکل ۹- جهت‌گیری مولکول‌های آب در فضای بین دیواره و زیرلایه فشرده



شکل ۶- نمودار چگالی بار الکتریکی در نزدیکی دیواره

نمودار دیگری که در این قسمت بررسی می‌کنیم، نمودار تغییرات غلظت آب در عرض کانال است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، غلظت آب در توده سیال ثابت است. اما در مجاورت دیواره‌ها نوساناتی در نمودار غلظت آب رخ می‌دهد. در واقع در نزدیکی دو دیواره مولکول‌های آب در چند لایه متراکم شده‌اند. این امر به خاطر وجود دو سر مثبت و یک سر منفی در مولکول‌های آب است که امکان جهت‌گیری در نزدیکی ذرات بار دار را به این مولکول‌ها می‌دهد. یعنی مولکول‌های آب می‌توانند از طرف اتم هیدروژن جذب ذرات با بار منفی، و از طرف اتم اکسیژن جذب ذرات با بار مثبت شوند.



شکل ۷- تغییرات غلظت آب در عرض کانال

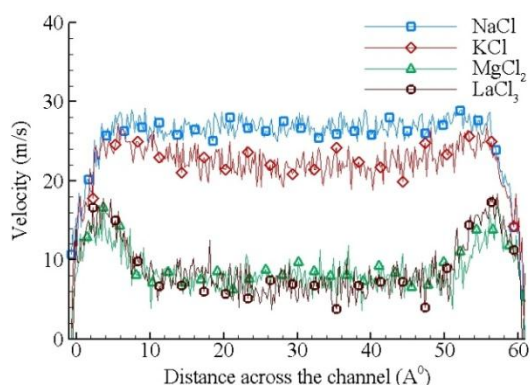
برای روشن شدن موضوع به شکل که به مقایسه غلظت آب و یون‌های نمک در نزدیکی دیواره می‌پردازد توجه کنید.

پتاسیم (KCl) و نمک‌های چندظرفیتی کلرید منیزیم ($MgCl_2$) و کلرید لانتانوم ($LaCl_3$) را شبیه‌سازی می‌کنیم. جدول خصوصیات کاتیون‌های این نمک‌ها را نمایش می‌دهد.

جدول ۳- خصوصیات فیزیکی کاتیون‌های مورد بررسی

Cation	Charge (e)	Mass (AMU)	σ_{ij} (\AA^0)	ϵ_{ii} (cal/mol)
Na	+1	22.9898	2.58	14.8
K	+1	39.0983	3.331	418.4
Mg	+2	24.305	1.3976	875
La	+3	138.905	3.75	60

همان‌طور که در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود، محلول آب و نمک NaCl بالاترین سرعت الکترواسموتیک و در نتیجه بیشترین میزان دبی را در مقطع کانال ایجاد می‌کند و نمک تک ظرفیتی KCl و نمک‌های دو و سه ظرفیتی $MgCl_2$ و $LaCl_3$ به ترتیب در رتبه‌های بعدی قرار دارند.



شکل ۱۰- پروفیل سرعت شکل گرفته در عرض کانال برای محلول‌های الکترولیت حاوی نمک‌های متفاوت

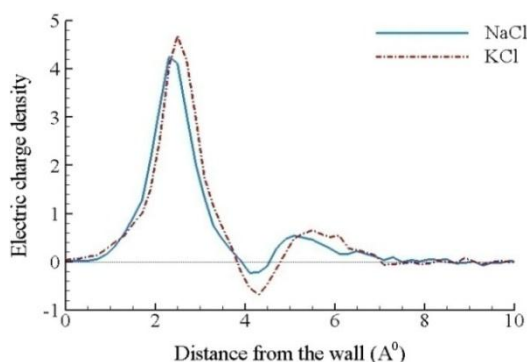
نکته قابل تأمل دیگری که از این نمودار برداشت می‌شود، مقایسه شکل پروفیل سرعت الکترواسموتیک ایجاد شده برای هر کدام از این محلول‌های الکترولیت است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، در نمک‌های تک ظرفیتی NaCl و KCl تقریباً در همه جای عرض کانال جریانی یکنواخت با سرعت ثابت شکل گرفته است. هرچند پروفیل سرعت برای محلول KCl نسبت به محلول NaCl دارای کمی انحناست. اما پروفیل سرعت به دست آمده برای نمک‌های چند ظرفیتی $MgCl_2$ و $LaCl_3$ در نزدیکی دو دیواره دارای بیشترین مقدار

با رسیدن به ناحیه متراکم زیرلایه فشرده در فاصله 2.5 \AA از سطح دیواره، به دلیل اشغال قسمت عمده فضا توسط کاتیون‌های موجود در این زیرلایه، غلظت آب با یک افت شدید روبرو می‌شود. اما سومین قله شکل گرفته در نمودار غلظت آب در فضای بین دو زیرلایه فشرده و دیفیوز ایجاد می‌شود. در این ناحیه به دلیل جذب اتم‌های اکسیژن توسط کاتیون‌های موجود در زیرلایه فشرده و جذب اتم‌های هیدروژن توسط آنیون‌های موجود در ناحیه میانی، غلظت مولکول‌های آب مجدداً افزایش می‌یابد. در قسمت‌های میانی زیرلایه دیفیوز، تراکم یون‌های نمک افزایش می‌یابد. دومین قله شکل گرفته در نمودار غلظت یونی نمک، این ناحیه را نمایش می‌دهد. بنابراین در این ناحیه فضا برای ذرات آب کمتر شده و غلظت آب تا حدودی کاهش می‌یابد. نهایتاً در مرز ناحیه دوگانه الکتریکی، یعنی پس از قسمت متراکم زیرلایه دیفیوز، آخرین قله در نمودار غلظت آب ایجاد می‌شود که نشان‌دهنده جذب تعدادی از مولکول‌های آب توسط کاتیون‌های موجود در این زیرلایه است. به خاطر تعامل مولکول‌های آب با تعداد کمتری از ذرات باردار، قله شکل گرفته در نمودار غلظت آب در این ناحیه دارای ارتفاع کمتری نسبت به قله‌های قبل می‌باشد.

۹- بررسی رفتار جریان با تغییر محلول الکترولیت

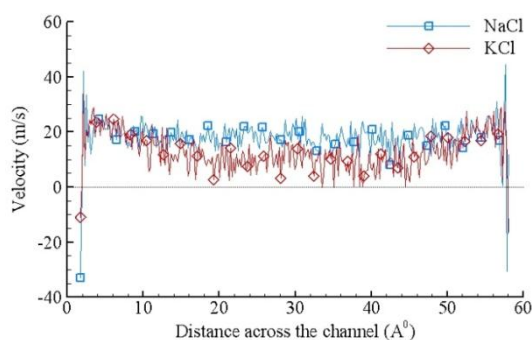
یکی از مهم‌ترین مسائل برای شبیه‌سازی جریان الکترواسموتیک، انتخاب نوع محلول الکترولیت است که تأثیر بسیار زیادی بر ویژگی‌های جریان دارد. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، در این پژوهش از محلول آب و نمک به عنوان محلول الکترولیت استفاده می‌کنیم. در این قسمت می‌خواهیم این شبیه‌سازی را علاوه بر نمک کلرید سدیم (NaCl) که در مدل مبنا از آن استفاده می‌کنیم، برای سه نمک شناخته شده دیگر نیز تکرار کرده و نتایج را با یکدیگر مقایسه کنیم.

از آن‌جا که در این پژوهش دیواره را با بار الکتریکی منفی باردار کرده‌ایم، این یون‌های مثبت نمک هستند که در تشکیل ناحیه دوگانه الکتریکی و ایجاد جریان نقش اساسی را ایفا می‌کنند. بنابراین در این قسمت آنیون نمک، یعنی کلر را ثابت در نظر گرفته و تغییراتی در خواص و ظرفیت کاتیون‌ها اعمال می‌کنیم. برای این منظور نمک تک ظرفیتی کلرید



شکل ۱۱- نمودار چگالی بار الکتریکی دو محلول کلرید سدیم و کلرید پتاسیم در نزدیکی دیواره

اما مسئله دیگری که باید بررسی شود تفاوت در شکل پروفیل سرعت ایجاد شده در دو محلول است. برای روشن شدن موضوع ابتدا به بررسی پروفیل سرعت ایجاد شده برای آنیون‌های کلر موجود در این دو نمونه می‌پردازیم. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشخص است، جریان ایجاد شده توسط کاتیون‌های موجود در زیرلایه دیفیوز، آنیون‌های Cl^- را نیز در جهت مثبت میدان و البته با سرعتی کمتر از سرعت کلی جریان به حرکت در می‌آورد.



شکل ۱۲- پروفیل سرعت یون‌های کلر موجود در دو محلول کلرید سدیم و کلرید پتاسیم

اما دیدیم که جریان ایجاد شده در محلول KCl ضعیف‌تر از جریان ایجاد شده در محلول NaCl است. ضعف این جریان سبب می‌شود تا در قسمت‌های میانی سیال، نیروی الکترواستاتیک که در خلاف جهت جریان بر آنیون‌های Cl^- وارد می‌شود، اثر بیشتری بر حرکت این آنیون‌ها بگذارد. در نتیجه این آنیون‌ها با سرعت کمتری در جهت جریان حرکت

خود بوده و مقدار سرعت در قسمت‌های میانی کانال اندکی کمتر شده است. در ادامه به بررسی دلیل این رفتار جریان با تغییر محلول الکترولیت می‌پردازیم.

۹-۱- مقایسه رفتار نمک‌های تک ظرفیتی NaCl و KCl

ابتدا توجه خود را به دو نمک تک ظرفیتی NaCl و KCl معطوف می‌کنیم. همان‌طور که گفته شد جریان ایجاد شده در محلول NaCl دارای سرعت بیشتر و شکل یکنواخت‌تری نسبت به محلول KCl است. برای روشن شدن دلیل این رفتار جریان به بررسی و مقایسه چگالی بار الکتریکی ایجاد شده در نزدیکی دیواره کانال برای هرکدام از دو جریان می‌پردازیم. شکل ۱۱ نمودار چگالی بار الکتریکی را برای این دو محلول نمایش می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، چگالی بار الکتریکی محلول KCl در زیرلایه فشرده بیشتر از محلول NaCl است و این یعنی در محلول KCl، تعداد بیشتری از کاتیون‌های موجود در ناحیه دوگانه الکتریکی، جذب زیرلایه فشرده شده‌اند. همین امر سبب کاهش تعداد کاتیون‌ها در زیرلایه دیفیوز و افزایش تعداد آنیون‌ها در ناحیه میانی شده است. بنابراین نمودار چگالی بار الکتریکی در ناحیه میانی محلول KCl مقادیر منفی‌تری را به خود اختصاص داده است. از طرفی می‌دانیم که حرکت کاتیون‌های موجود در زیرلایه دیفیوز عامل اصلی ایجاد جریان الکترواسموتیک است و در مقابل، آنیون‌ها در برابر ایجاد جریان مقاومت می‌کنند. بنابراین با کاهش تعداد کاتیون‌ها در این زیرلایه و افزایش تعداد آنیون‌ها در ناحیه میانی، جریان ضعیف‌تری در محلول KCl ایجاد می‌شود.

بررسی طول ناحیه دوگانه الکتریکی در این دو محلول نیز مطلب فوق را تایید می‌کند. این پارامتر از 7.6 \AA در محلول NaCl به 7 \AA در محلول KCl کاهش یافته است. این مسئله بیانگر کاهش تعداد کاتیون‌های موجود در زیرلایه دیفیوز و نیز مقید شدن این کاتیون‌ها تحت نیروی مقاوم الکتریکی دیواره می‌باشد. در نتیجه پتانسیل محلول KCl برای ایجاد جریان الکترواسموتیک کمتر از محلول NaCl است.

نواحی نزدیک دیواره، مقدار چگالی بار الکتریکی منفی شده است.

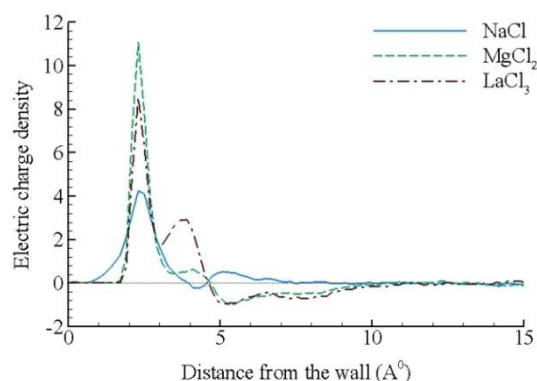
حال باید بررسی کنیم که چرا در محلول‌های حاوی نمک چندظرفیتی بخش عمده بار الکتریکی مثبت در زیرلایه فشرده متمرکز می‌شود. برای بررسی این مسئله نمودار غلظت یونی کاتیون‌های موجود در هریک از محلول‌های مورد بررسی را در نزدیکی دیواره رسم می‌کنیم (شکل ۱۴). در این شکل مشاهده می‌شود که هر چه ظرفیت نمک افزایش یافته، غلظت کاتیون‌ها در توده سیال کاهش یافته است. دلیل این مسئله روشن است. با افزایش ظرفیت نمک، بار الکتریکی کاتیون‌ها افزایش می‌یابد، و بنابراین نسبت تعداد کاتیون‌ها به آنیون‌ها در محلول الکترولیت کاهش می‌یابد. یعنی تعداد کاتیون‌های موجود در محلول‌های حاوی نمک چندظرفیتی به مراتب کمتر از تعداد کاتیون‌های موجود در محلول مشابه حاوی نمک تک‌ظرفیتی است.

این مسئله چند اثر مهم بر رفتار سیستم می‌گذارد. نخست آن که با افزایش بار کاتیون‌ها میزان بار جذب شده توسط دیواره در زیرلایه فشرده افزایش می‌یابد. در واقع کاتیون‌های جذب شده توسط دیواره شروع به پر کردن زیرلایه فشرده قرار می‌کنند و با افزایش تعداد این کاتیون‌ها، فاصله آن‌ها از یکدیگر کاهش می‌یابد. این روند تا جایی ادامه دارد که فاصله بین این کاتیون‌ها به قدری کم شود که نیروی دافعه کاتیون‌ها بر نیروی جاذبه دیواره غلبه کرده، و این امر مانع از حضور کاتیون‌های بیشتر در زیرلایه فشرده شود. در این حالت می‌گوییم زیرلایه فشرده اشباع شده است. حال اگر بار این کاتیون‌ها را افزایش دهیم، میزان بار جذب شده در زیرلایه فشرده که منجر به اشباع این زیرلایه می‌شود افزایش می‌یابد. این مسئله سبب کاهش بار الکتریکی زیرلایه دیفیوز می‌شود. اثر دوم آن است که با کاهش تعداد کاتیون‌ها در نمک‌های چندظرفیتی، تعداد ذراتی که در شکل‌گیری جریان دخالت می‌کنند کاهش می‌یابد. و نهایتاً سومین اثر این است که با افزایش بار الکتریکی کاتیون‌ها در نمک‌های چندظرفیتی، نیروی پیشران الکتریکی که از طرف میدان الکتریکی بر این کاتیون‌ها وارد می‌شود، افزایش می‌یابد. به عنوان مثال نیروی پیشران الکتریکی وارد بر یک نمک دوظرفیتی دو برابر نیروی پیشران الکتریکی وارد بر یک نمک تک‌ظرفیتی مشابه است. واضح است که دو اثر اولی که برای

می‌کنند. وجود چنین ذراتی با سرعت کم در میانه کانال بر حرکت سایر ذرات نیز اثر گذاشته و سرعت کلی جریان را تا حدودی کاهش می‌دهد. این امر سبب می‌شود که در قسمت‌های میانی کانال، پروفیل سرعت محلول الکترولیت KCl دارای یک انحنا به سمت پایین باشد.

۹-۲- بررسی رفتار نمک‌های چند ظرفیتی $MgCl_2$ و $LaCl_3$ و مقایسه آن با نمک‌های تک ظرفیتی

همان طور که گفته شد، استفاده از نمک‌های دو و سه ظرفیتی $MgCl_2$ و $LaCl_3$ در محلول الکترولیت، سبب کاهش سرعت جریان و برهم خوردن شکل پروفیل یکنواخت در نزدیکی دیواره‌ها می‌شود. برای بررسی این رفتار سیستم، ابتدا نمودارهای چگالی بار نمک‌های چندظرفیتی را با نمودار چگالی بار نمک تک‌ظرفیتی کلرید سدیم مقایسه می‌کنیم (شکل ۱۳).

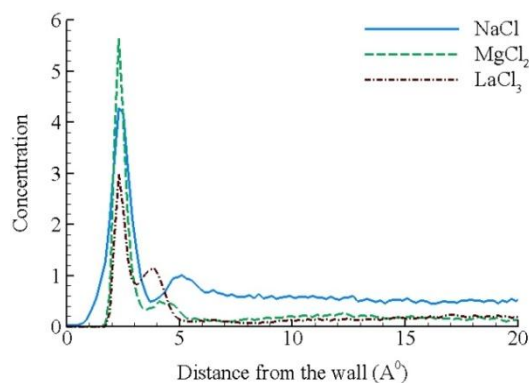


شکل ۱۳- روند تغییرات چگالی بار الکتریکی در سه محلول کلرید سدیم، کلرید منیزیم و کلرید لانتانوم در نزدیکی دیواره

شکل ۱۳ نشان می‌دهد که مقدار چگالی بار الکتریکی محلول‌های حاوی نمک چندظرفیتی در زیرلایه فشرده به مراتب بیشتر از محلول حاوی نمک تک‌ظرفیتی کلرید سدیم است. به بیان ساده‌تر، در محلول‌های چندظرفیتی، بیشتر بار الکتریکی مثبت موجود در ناحیه دوگانه الکتریکی در زیرلایه فشرده متمرکز شده است. همین امر سبب شده تا با افت شدید چگالی بار الکتریکی در زیرلایه دیفیوز مواجه شویم. این افت به حدی است که حتی در قسمت نسبتاً بزرگی از

حاوی نمک دوظرفیتی $MgCl_2$ دارد. حتی در نزدیکی دیواره-ها جریان قوی‌تری در محلول حاوی نمک $LaCl_3$ ایجاد شده است. در واقع باید بگوییم مطلب بیان شده در مورد کاهش قدرت جریان الکترواسموتیک شکل گرفته در کانال با افزایش ظرفیت نمک، تنها در صورتی صدق می‌کند که سایر شرایط از جمله خصوصیات فیزیکی نمک‌ها یکسان باشد. بنابراین برای پی بردن به دلیل این رفتار جریان باید به خصوصیات فیزیکی کاتیون‌های موجود در هر کدام از این نمک‌ها توجه کنیم. با مشاهده جدول درمی‌یابیم که قطر یک کاتیون لانتانوم چیزی حدود 2.68 برابر قطر کاتیون منیزیم است. بنابراین برای اشباع زیرلایه فشرده به تعداد کمتری از کاتیون‌های لانتانوم در مقایسه با کاتیون‌های منیزیم نیاز است. این مطلب را در شکل به وضوح مشاهده می‌کنید. بنابراین طبق این شکل تعداد کاتیون‌های موجود در زیرلایه دیفیوز شکل گرفته در محلول حاوی نمک کلرید لانتانوم افزایش می‌یابد. این امر تا حدودی مسئله کاهش تعداد کاتیون‌های موجود در زیرلایه دیفیوز را که با افزایش ظرفیت نمک رخ می‌دهد جبران می‌کند. در ضمن افزایش قطر کاتیون به این معناست که ذرات بزرگتری در ایجاد جریان الکترواسموتیک نقش دارند، و بنابراین می‌توانند جریان قوی‌تری ایجاد کنند. بنابراین می‌توانیم بگوییم که اثر منفی افزایش ظرفیت نمک $LaCl_3$ نسبت به نمک $MgCl_2$ ، با اثر مثبت افزایش قطر کاتیون لانتانوم نسبت به کاتیون منیزیم خنثی شده و جریان شکل گرفته در محلول‌های الکترولیت حاوی این دو نمک رفتاری تقریباً مشابه یکدیگر دارند. در حالت کلی می‌توان گفت که با کاهش قطر اتمی کاتیون‌های موجود در محلول الکترولیت، تعداد بیشتری از این کاتیون‌ها در زیرلایه فشرده قرار می‌گیرند تا این زیرلایه اشباع شود. این مسئله در شکل ۱۴ به خوبی قابل مشاهده است. در این شکل مشاهده می‌کنیم که بیشترین تعداد کاتیون‌های موجود در زیرلایه فشرده مربوط به کاتیون منیزیم است که کوچکترین قطر اتمی را دارد، و کمترین تعداد کاتیون‌های موجود در این زیرلایه مربوط به کاتیون لانتانوم است که بیشترین قطر اتمی را دارد. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که در شرایط یکسان، با افزایش قطر اتمی کاتیون موجود در نمک، پتانسیل محلول برای ایجاد جریان الکترواسموتیک افزایش می‌یابد.

افزایش ظرفیت نمک ذکر کردیم در جهت تضعیف، و اثر سوم در جهت تقویت جریان الکترواسموتیک عمل می‌کنند. بنابر این با در نظر گرفتن مجموع آثار ذکر شده، جریان ضعیف‌تری در نزدیکی دیواره ایجاد شده است.



شکل ۱۴- نمودار غلظت یونی کاتیون‌های موجود در سه محلول کلرید سدیم، کلرید منیزیم و کلرید لانتانوم در نزدیکی دیواره

حال می‌توانیم شکل پروفیل سرعت ایجاد شده در محلول‌های حاوی نمک چندظرفیتی را نیز توجه کنیم. پیش از این گفتیم که عامل اصلی ایجاد جریان در توده سیال، انتقال حرکت از ذرات موجود در زیرلایه دیفیوز به سایر ذرات است. دو اثر نخستی که پیش از این برای افزایش ظرفیت نمک ذکر کردیم، هر دو در راستای کاهش تعداد کاتیون‌های موجود در زیرلایه دیفیوز عمل می‌کنند. بنابراین اگرچه افزایش قدرت نیروی پیشران وارد بر این کاتیون‌ها سبب می‌شود که جریانی نسبتاً قوی در زیرلایه دیفیوز شکل بگیرد، اما به دلیل کاهش تعداد کاتیون‌های این زیرلایه، جریان ایجاد شده توسط این کاتیون‌ها به خوبی به سایر ذرات منتقل نمی‌شود. در نتیجه جریان ضعیف‌تری در توده سیال ایجاد می‌شود.

در پایان جریان ایجاد شده در محلول‌های الکترولیت حاوی دو نمک چندظرفیتی $MgCl_2$ و $LaCl_3$ را با یکدیگر مقایسه می‌کنیم. طبق آن چه در این بخش بیان شد، با افزایش ظرفیت نمک انتظار داریم جریان الکترواسموتیک ضعیف‌تری در کانال ایجاد شود. اما در شکل ۱۰ مشاهده می‌کنیم که جریان ایجاد شده در محلول حاوی نمک سه ظرفیتی $LaCl_3$ رفتاری مشابه با جریان ایجاد شده در محلول

۱۰- نتیجه‌گیری

در این پژوهش یکی از مهم‌ترین جریان‌های مبتنی بر پدیده الکتروکینتیک، یعنی جریان الکترواسموتیک شبیه‌سازی شده و اثر ذرات موجود در محلول الکتروولیت بر این جریان بررسی شد. برای این منظور کلیه ذرات موجود در سیستم به صورت صریح شبیه‌سازی شده و برای حل معادلات حاکم از روش دینامیک مولکولی استفاده شده است. نتایج این پژوهش نشان داد که روش دینامیک مولکولی جزئیات پدیده الکتروکینتیک را به خوبی پیش‌بینی می‌کند. اولین گام در بررسی جریان الکترواسموتیک، انتخاب نوع محلول الکتروولیت است. بنابراین شبیه‌سازی‌های انجام شده، با تغییر در خواص فیزیکی نمک مورد استفاده در محلول الکتروولیت تکرار و نتایج به دست آمده با یکدیگر مقایسه شدند. برای این منظور نمک‌های تک‌ظرفیتی کلرید سدیم و کلرید پتاسیم، و نمک‌های دو و سه ظرفیتی کلرید منیزیم و کلرید لانتانوم به صورت جداگانه به محلول اضافه شدند. با بررسی نتایج به دست آمده دریافتیم که در نمک‌های تک‌ظرفیتی جریان قوی‌تری در توده سیال ایجاد می‌شود. تغییرات ایجاد شده در چگالی بار الکتریکی در نزدیکی دیواره برای هر کدام از این محلول‌ها نشان داد که با افزایش ظرفیت کاتیون‌های نمک، میزان بار الکتریکی جذب شده در زیرلایه فشرده افزایش می‌یابد و همین امر سبب کاهش چگالی بار الکتریکی در زیرلایه دیفیوژ می‌شود. در ضمن دیدیم که علاوه بر ظرفیت نمک، خواص فیزیکی ذرات نظیر قطر اتمی کاتیون‌ها نیز در رفتار جریان الکترواسموتیک موثر است. این مسئله در رفتار جریان شکل گرفته در محلول‌های حاوی LaCl_3 و MgCl_2 به وضوح مشاهده می‌شود.

۱۱- تشکر و قدردانی

در پایان بر خود لازم می‌دانیم که از مرکز ابرایانش ملی شیخ بهایی و خصوصاً جناب آقای دکتر محمود اشرفی‌زاده که با قرار دادن امکانات سخت‌افزاری مورد نیاز، این پژوهش را مورد حمایت و پشتیبانی خود قرار دادند تشکر و قدردانی بنماییم.

مراجع

- [1] Dongqing L (2004) Chapter 4 Electroosmotic flows in microchannels. in *Interface Science and Technology* 2: 92-203.
- [2] Smoluchowski M (1903) Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs. *Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie*, 8:182-200.
- [3] Patankar NA, Hu HH (1998) Numerical Simulation of Electroosmotic Flow. *Analytical Chemistry* 70:1870-1881.
- [4] Levine S, Neale G, Epstein N (1976) The prediction of electrokinetic phenomena within multiparticle systems: II. Sedimentation potential. *Journal of Colloid and Interface Science* 57: 424-437.
- [5] Arnold AK, Nithiarasu P, Tucker PG (2008) Finite element modeling of electro-osmotic flows on unstructured meshes. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow* 18:67-82.
- [6] Baldessari F (2008) Electrokinetics in nanochannels: Part I. Electric double layer overlap and channel-to-well equilibrium. *Journal of Colloid and Interface Science* 325: 526-538.
- [7] Herr AE, Molho JI, Santiago JG, Mangal MG, Kenny TW, MG G (2000) Electroosmotic capillary flow with nonuniform zeta potential. *Anal Chem* 72:1053-1057.
- [8] Wang M, Wang J, Chen S (2007) Roughness and cavitations effects on electro-osmotic flows in rough microchannels using the lattice Poisson-Boltzmann methods. *Journal of Computational Physics* 226: 836-851.
- [9] Yang D, Liu Y (2008) Numerical simulation of electroosmotic flow in microchannels with sinusoidal roughness. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 328:28-33.
- [10] Qiao R, Aluru NR (2004) Charge inversion and flow reversal in a nanochannel electro-osmotic flow. *Phys Rev Lett* 92.
- [11] Bera S, Bhattacharyya S (2013) On mixed electroosmotic-pressure driven flow and mass transport in microchannels. *International Journal of Engineering Science* 62:165-176.
- [12] Rice CL, Whitehead R (1965) Electrokinetic Flow in a Narrow Cylindrical Capillary. *The Journal of Physical Chemistry* 69: 4017-4024, 2012/12/07.
- [13] Santiago JG (2001) Electroosmotic Flows in Microchannels with Finite Inertial and Pressure Forces. *Analytical Chemistry* 73: 2353-2365.

- [18] Wang Y, Wang Y, Chen K, Li B (2011) Non-equilibrium molecular dynamics simulation of electrokinetic effects on heterogeneous ionic transport in nano-channel. *Chemical Engineering Science* 66:2807-2816.
- [19] Hoover WG, Ladd AJC, Moran B (1982) *Phys Rev Lett* 48.
- [20] Hess B, Kutzner C, van der Spoel D, Lindahl E (2008) Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J Chem Theory Comput* 4:435-447.
- [21] Hockney RW, Eastwood JW (1981) *Computer Simulation Using Particles*. New York.
- [22] Jelinek B, Felicelli SD, Mlakar PF, Peters JF (2009) Molecular Dynamics Study of Temperature Effects on Electrokinetic Transport in Si Nanochannel, in ASME 2009 International Mechanical Engineering Congress and Exposition 9 Lake Buena Vista, Florida, USA.
- [۱۲] فرزین پور پ، دربندی م (۱۳۸۷) توسعه یک بسته نرم افزاری جهت تحلیل جریان الکترواسموتیک درون میکروکانال‌ها، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده هوافضا تهران: صنعتی شریف.
- [15] Chakraborty S, Roy S (2008) Thermally developing electroosmotic transport of nanofluids in microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics* 4:501-511.
- [16] Kim D, Darve E (2009) High-ionic-strength electroosmotic flows in uncharged hydrophobic nanochannels. *Journal of Colloid and Interface Science* 330:194-200.
- [17] Calero C, Faraudo J, Aguilera-Arzo M (2011) Molecular Dynamics simulations of concentrated aqueous electrolyte solutions. *Molecular Simulation* 37:123-134.