Journal of Modeling in Engineering 21 (2023) 229-240
This is an Open Access paper licensed under the Creative Commons License CC BY 4.0 license.

Semnan University

Journal of Modeling in Engineering

Journal homepage: https://modelling.semnan.ac.ir/

Research Article

A molecular dynamics study on the wettability property of modified hydrophilic quartz (001) surface with hydrophobic nanoparticles

Mohammad Bagher Fathi[1], Amir Mabudi[2], , Farshad Nezhad Shah Mohammad[1]

1. Collage of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran
2. Department of Mining Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

*Corresponding Author: mabudi@sut.ac.ir

PAPER INFO

Paper history:
Received: 21 August 2022
Revised: 13 December 2022
Accepted: 16 January 2023

Keywords:
Wettability,
quartz,
polystyrene nanoparticle,
graphene nanoparticle,
molecular dynamics.

ABSTRACT

In this study, molecular dynamics simulation was used to investigate the modification of quartz surface with adsorption of polystyrene and graphene nanoparticles. The simulations were performed on the super-hydrophilic quartz (001) surface. Polystyrene nanoparticles in three different percentages of surface coverage (5, 7, and 10) and one, two, four, and six layers' graphene nano-sheets were created and adsorbed on the quartz surface. Then, contact angle, dipole moments, and intermolecular and intermolecular interactions between different nano-particles, quartz surface as a super hydrophilic substrate, and water molecules in the nano droplets were measured as the indicators of surface wettability. Analysis of the simulation results showed that the net and uncovered surface of quartz tolerates a high and asymmetric distribution of partial charge, causing a severe surface stress and intense hydrophilic behavior of the mineral surface. However, with the adsorption of polystyrene and graphene nanoparticles, the wettability behavior of the surface was changed to hydrophobic. Besides, changes in the surface energy due to nanoparticle adsorption, led to extensive changes in the dipole moment arrangement of water molecules on the quartz surface.

© 2023 Published by Semnan University Press.

DOI: https://doi.org/10.22075/jme.2023.26765.2251

How to cite this article:
Fathi, M. B., Mabudi, A., & Nezhadshahmohammad, F. (2023). A molecular dynamics study on the wettability property of modified hydrophilic quartz (001) surface with hydrophobic nanoparticles. Journal of Modeling in Engineering, 21(73),229 -240. doi: 10.22075/jme.2023.26765.2251

مطالعه دینامیک مولکولی رفتار ترشوندگی سطح اصلاح شده (۰۰۱) کوارتز با استفاده از نانوذرات آبران

محمد باقر فتحی[۱]، امیر معبودی[۲،*] ، فرشاد نژاد شاه محمد[۱]

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: پژوهشی
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۵/۳۰
بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۰۹/۲۲
پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

واژگان کلیدی:
ترشوندگی،
کوارتز،
نانوذرات پلی‌استایرن،
نانوذرات گرافن،
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.

چکیده

در تحقیق حاضر، اصلاح آبرانی سطح کانی کوارتز توسط جذب نانوذرات آبران پلی‌استایرن و گرافن به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. شبیه‌سازی‌ها روی سطح (۰۰۱) کانی بشدت آبدوست کوارتز انجام گرفت. نانوذرات پلی‌استایرن با درصد پوشش‌های مختلف سطح و نانوشیت‌های گرافن بصورت یک، دو، چهار و شش لایه ایجاد و جذب آن بر روی سطح کوارتز شبیه‌سازی شد. سپس زاویه تماس، ممان دوقطبی‌های مولکول‌های آب و اندرکنش‌های درون‌مولکولی و بین‌مولکولی مابین نانوذرات مختلف، سطح کوارتز به عنوان یک بستر فوق آبدوست و مولکول‌های آب تشکیل‌دهنده قطره بعنوان شاخص ترشوندگی، مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. تحلیل نتایج حاصل از انجام شبیه‌سازی‌ها نشان داد که سطح بکر و بدون پوشش کانی کوارتز یک توزیع بالا اما نامتقارن از بار الکتریکی تحمل می‌کند که موجب ایجاد تنش سطحی و رفتار آبدوستی شدید در سطح کانی می‌شود. اما، با جذب نانوذرات پلی‌استایرن و گرافن، رفتار ترشوندگی سطح دگرگون شده و از آبدوست به آبران تغییر می‌یابد. تغییرات در انرژی سطح ناشی از جذب نانوذرات نیز، بصورت متقابل سبب تغییرات گسترده در آرایش ممان دوقطبی مولکول‌های آب نانوقطرات شکل گرفته بر روی سطح کوارتز می‌گردند.

۱- مقدمه

پدیده ترشوندگی یکی از موضوعات پرکاربرد در علوم مهندسی، محیط زیست، نفت و پزشکی می‌باشد که به عنوان یک جنبه منحصر به فرد به رفتار مایعات قطبی و غیرقطبی در سطوح مختلف جامد می‌پردازد [۱, ۲]. مرور کلی بر مطالعات انجام یافته نشان می‌دهد که سطح جامد طبیعی و مصنوعی از نظر رفتار ترشوندگی، در چهار حالت سطح فوق آبدوست، آبدوست، آبگریز و فوق‌آبگریز دسته بندی می‌گردند [۳]. با توجه به اینکه پدیده ترشوندگی بطور مستقیم با برهم‌کنش‌های مایع و بستر جامد در فصل مشترک آن دو در ارتباط است، بنابراین با کنترل و ایجاد تغییر در شدت این برهم‌کنش‌ها می‌توان رفتار ترشوندگی یک سطح را بصورت دلخواه از آبدوستی شدید به آبگریزی کامل یا بلعکس تغییر داد. در حال حاضر، روش‌های متنوعی جهت ایجاد تغییر در رفتار ترشوندگی سطوح ارائه شده است. مروری بر مقالات ارائه شده در این زمینه نشان می‌دهد که در کنار استفاده از عواملی مانند سطح‌سازهای شیمیایی [۴] و روش های نوینی مانند میدان الکتریکی [۵] و امواج اتراسونیک یا مافوق صوت [۶]، استفاده از نانوذرات [۷, ۸] نیز می‌تواند بعنوان یک گزینه در تغییر رژیم ترشوندگی سطوح در نظر گرفته شود. نانوذرات ویژگی‌های منحصر به فرد سطحی دارند که سبب استفاده گسترده از آنها در دهه‌های اخیر شده است. یکی از این ویژگی‌ها تغییر رفتار ترشوندگی سطوحی می‌باشد که

*پست الکترونیک نویسنده مسئول: mabudi@sut.ac.ir
۱. استادیار فرآوری مواد معدنی، مهندسی معدن، دانشگاه ارومیه، ایران
۲. استادیار فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

با این ذرات پوشش داده شده‌اند. این ویژگی سبب شده است که در سال‌های اخیر تحقیقات متعددی در زمینه استفاده از نانوذرات بعنوان عامل سطح‌ساز جهت ایجاد تغییر در رفتار ترشوندگی کانی‌ها به چاپ برسد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که نانوذرات آبران بعنوان عامل سطح‌ساز آبران، می‌تواند علاوه بر توسعه و ارتقاء خواص آبرانی سطوح آبدوست، سبب کاهش اصطکاک سطح ذرات و افزایش قابلیت فلوتاسیون آن در محیط سیال شوند.

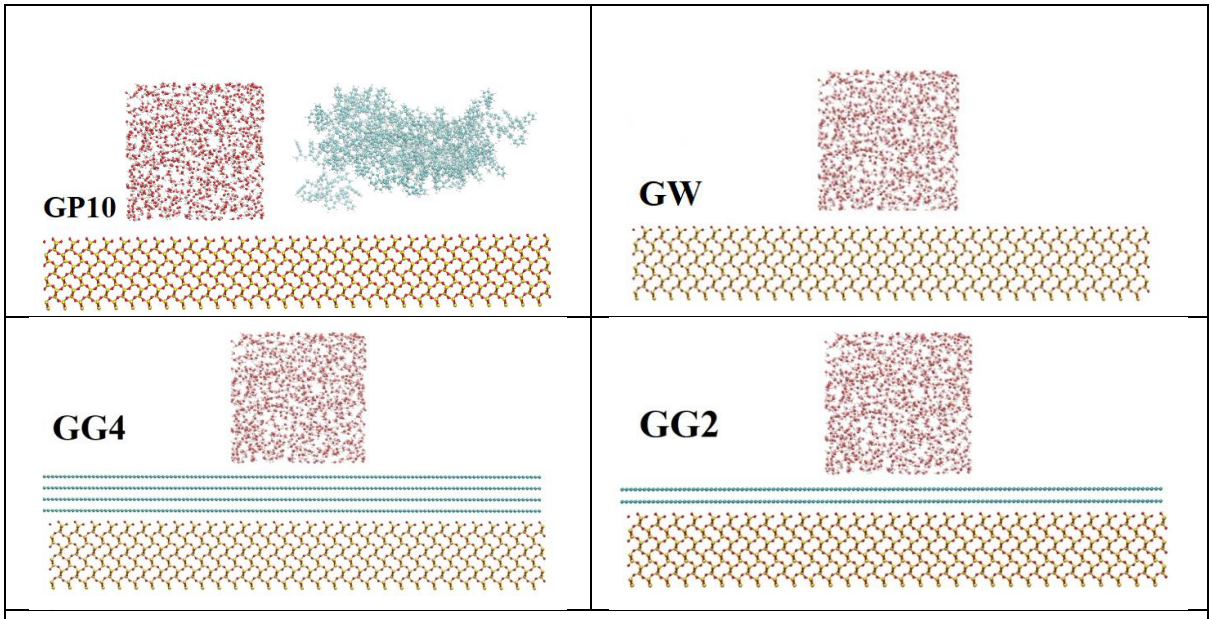
از بین نانوذرات بررسی‌شده، پلی‌استایرن و گرافن از موثرترین عوامل تاثیرگذار در تغییر رژیم ترشوندگی سطوح کانی‌ها معرفی شده‌اند. گروه تحقیقاتی پلتن[1] [۹-۱۲] در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت استفاده از نانوذرات آبران پلی استایرنی را به عنوان کلکتور در فلوتاسیون مواد معدنی مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج کار آنها نشان داد که اکثر پلیمرها به دلیل دارا بودن سطح انرژی پایین گزینه مناسبی برای تولید سطوح فوق آبران بوده و می‌توانند بطور وسیع در این راستا بکار گرفته شوند. همچنین در خصوص نانوذرات گرافن، یکی از ساختارهای امیدبخش در زمینه پوشش بر روی سطوح کانه‌ای، فلزی و پلیمری، تحقیقات قابل توجهی انجام گرفته است [۱۰, ۱۲]. گرافن به عنوان یک نانوذره، مجموعه‌ای از رفتارهای منحصربه‌فرد مکانیکی، حرارتی و سطحی دارد [۱۳]. آبرانی طبیعی این ترکیب شیمیایی سنتزی، عمداً ناشی از بار جزئی صفر اتم‌های کربن حاضر در ساختار شش گوشه گرافن و همچنین مشخصه شعاع اتمی و یونی کربن که موجب عدم تمایل اتم‌ها به تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌گردد، است. در مقایسه با عوامل شیمیایی دیگر، این نانو ذره دوبعدی دارای خواص متعدد دیگری از جمله قابلیت سنتز در دامنه ابعادی و لایه‌بندی وسیع، روش‌های متنوع تولید، قابلیت جذب سطح بالا و خطرات پائین زیست‌محیطی نیز می‌باشد. در کنار ایده استفاده از کلکتورهای واندروالسی، پوشش سطح مواد مختلف توسط گرافن و اثرات آن در خواص فیزیکی و شیمیایی ماده مورد نظر، به خصوص رفتار ترشوندگی سطحی می‌تواند گام امیدبخشی در راستای استفاده از نانوذرات گرافن به عنوان پایه و اساس کلکتورهای نسل جدید تلقی شود [۱۴].

بر اساس آنچه گفته شد، در این تحقیق تاثیر جذب سطحی دو ساختار نانوذرات پلی‌استایرن و گرافن بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز (فراوان‌ترین باطله همراه برای اکثر کانی‌های اکسیده و سولفیده باارزش اقتصادی می‌باشند که در حین عملیات‌های فرآوری مواد معدنی لازم است از کنسانتره حذف گردد) در میزان ترشوندگی سطح و عملکرد آن‌ها بعنوان عامل سطح‌ساز مورد بررسی قرار گرفت. این نانوذرات دارای ترکیب شیمیایی ساده‌ای می‌باشند (پلی-استایرین از اتم‌های کربن و هیدروژن و گرافن فقط از کربن ساخته شده است) که سبب پایدار بودن ساختار آنها در محیط فلوتاسیون و شرایط تغییر pH می‌گردد. خاصیت آبگریزی بالا برای هر دو نانوذره و همچنین سهولت در امکان عامل‌دار کردن آنها که سبب هوشمندتر و انتخابی‌تر شدن قابلیت عملکرد آنها در محیط فلوتاسیون و جذب انتخابی بر روی سطح کانی‌ها می‌گردد، از دیگر علل انتخاب این نانوذره می‌باشد. این نانوذرات در مقایسه با عوامل شیمیایی، در دوز مصرف پایین‌تر آبرانی مطلوب‌تری ایجاد می‌کنند، بطوریکه ایجاد یک پوشش ده درصدی بر روی سطح کانی توسط نانوذرات، عملکردی مشابه پوشش کل سطح توسط عوامل شیمیایی فعلی دارند. همچنین، به دلیل جامد بودن، تخلیه این ذرات در محیط بمانند عوامل شیمیایی رایج آلودگی محیط زیستی ایجاد نمی‌کند، چون قابلیت آلودگی خاک و نفوذ آن در آب‌های زیرسطحی وجود ندارد. همچنین، هزینه تولید نانوذرات پلی‌استایرینی در مقایسه با سایر نانوذرات پلیمری آبگریز کمتر می‌باشد. با توجه به عملکرد قابل‌قبول روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در فلوتاسیون [۱۵-۱۹] و مطالعات شیمی فیزیکی سطوح [۲۰-۲۳]، از این روش برای انجام مطالعات استفاده گردید. در راستای مطالعه قابلیت ترشوندگی سطح کانی کوارتز از دیدگاه تئوریک، بررسی اندرکنش‌های میان نانوذرات پلی‌استایرن و گرافن، آب و سطح کوارتز به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، قابلیت ترشوندگی سطح کانی کوارتز در مقیاس نانو و با استفاده از فاکتورهای ارزیابی در دو حالت پوشش سطح با نانو مواد و حالت بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت.

[1] Pelton *et al.*

۲- روش کار

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در محیط کد متن‌باز لمپس[1] و در سناریوهای مختلف طراحی و مورد شبیه‌سازی قرار گرفتند. لمپس یک کد قابل توسعه برای انجام شبیه سازی دینامیک مولکولی می‌باشد که برای اجرای کارآمد بر روی رایانه با قابلیت پردازش موازی بر روی پردازشگرهای CPU و GPU طراحی شده است. این کد که در آزمایشگاه ملی ساندیا در دیپارتمان صنعت انرژی آمریکا توسعه یافته است، بطور رایگان تحت لیسانس GNU public license توزیع یافته است. با توجه به متن باز بودن کد، لمپس از انعطاف‌پذیری فوق‌العاده‌ای برخوردار بوده و کاربر می‌تواند کد هر قسمت از آن را بر اساس ایده-های ذهنی خود تغییر دهد. لمپس با در اختیار داشتن انواع میدان نیروها و شرایط مرزی متنوع، بستری مناسب برای شبیه‌سازی سیستم‌های مختلف از جمله سیستم‌های اتمی، پلیمری، فلزی، بیولوژیکی، انواع پروتئین‌ها و سیستم‌های زیستی را فراهم می‌سازد. در تمام حالت‌های مفروض، سطح (۰۰۱) کوارتز با ابعاد ۱۵۱×۱۵۱×۲۱ آنگستروم در سه راستای x، y و z بعنوان سطح آبدوست در نظر گرفته شده و شبیه‌سازی شد. کوارتز دارای ساختار بلوری هگزاگونال می‌باشد. برای شبیه‌سازی خواص ترشوندگی یک المان از این کانی، لازم است با برش صحیح بلور اولیه کوارتز، باکس شبیه‌سازی به شکل مکعب مربع یا مستطیل ایجاد شود. این برش در جهت سطوح میلر مختلف می‌تواند صورت گیرد. مطالعات نشان می‌دهد، برش در راستای سطح ۰۰۱ سبب ایجاد یک بلور پایدار گردد. این برش می‌تواند سبب تولید سطوح با اتم‌های اکسیژن و سیلیسم در سطح و لبه‌ها گردد، تا حالت‌های مختلف آبگریزی سطح در سطوح منتهی به اتم‌های اکسیژن و سیلیسم مورد بررسی قرار گیرد. برای ساخت نانوذرات پلی‌استایرن در ابعاد پوشش ۵، ۷ و ۱۰ درصد سطح، از زنجیره‌های استایرنی اتکتیک[2] استفاده شده و نانوشیت‌های گرافن نیز در ابعاد سطح و در لایه‌بندی ۱، ۲، ۴ و ۶ لایه توسط نرم‌افزار VMD ساخته شدند. در سیستم‌های مختلف شبیه‌سازی با ایجاد نانوقطره و از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس آن روی سطح جامد، پدیده ترشوندگی مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱. نمونه ای از پیکربندی‌های اولیه سیستم‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی. کوارتز-نانوقطره آب (GW)، کوارتز-پلی‌استایرن با پوشش ۱۰ درصد-نانوقطره آب (GP10)، کوارتز-گرافن ۲ لایه-نانوقطره آب (GG2) و کوارتز-گرافن ۴ لایه-نانوقطره آب (GG4).

این مسیر امکان بررسی ترشوندگی سطح بکر کانی کوارتز و مقایسه آن با حالت‌های مختلف پوشش توسط سطح-سازهای مورد بررسی را داد. به منظور بررسی ترشوندگی سطح بکر بلور و آبرانی سطح اصلاح‌شده (پوششی) با گرافن در لایه‌بندی‌های مختلف و پلی‌استایرن در درصد پوشش-های مختلف، به ترتیب سیستم‌های GW (کوارتز-نانوقطره

[1] Lange-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulatory (LAMMPS)

[2] Atactic

آب)، GG (کوارتز-گرافن-نانوقطره آب) و GP (کوارتز-پلی‌استایرن-نانوقطره آب) ایجاد گردیدند (شکل ۱). شرایط مرزی شبیه‌سازی‌ها در راستای دو محور x و y متناوب و در راستای محور z غیرمتناوب در نظر گرفته شد. جعبه شکل‌پذیر اولیه قطره آب به منظور حذف اثر مرزها بر زاویه تماس قطره و سطح بلور شیشه، در مرکز بلور قرار گرفت. میدان نیروی مورد استفاده برای شبیه‌سازی‌ها، CVFF [۲۴] و پتانسیل شبیه‌سازی آب، TIP3P [۷] انتخاب گردید (جدول ۱).

جدول ۱. مقادیر عددی پارامترهای کوانتومی مورداستفاده در انجام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی

بار جزئی			کوانتومی اندرکنش‌های غیرپیوندی پارامترهای		
ساختار	اتم	بار (e)	ساختار	اتم	ε (kcal.mol^{-1})	σ (Å)
شیشه	Si	+۰/۶	شیشه	Si	۰/۰۴	۴/۰۵۳۴
	O	−۰/۳		O	۰/۲۲۸۰	۲/۸۵۹۸
گرافن	C	۰	گرافن	C	۰/۱۴۸۰	۳/۶۱۷۰
پلی‌استایرن	C0	۰	پلی استایرن	C0,C1,C2,C3,C4, C5	۰/۱۴۸۰	۳/۶۱۷۰
	C1,C2,C3,C4, C5	−۰/۱				
	C6	−۰/۱		C6, C7, Cf, Ci	۰/۰۳۹۰	۳/۸۷۵۴
	C7 و Ci	−۰/۲				
	Cf	−۰/۳		H	۰/۰۳۸۰	۲/۴۵۰۰
	H	+۰/۱				
آب	Ow	−۰/۸۳۰	آب	Ow	۰/۱۰۲۰	۳/۳۱۸۰
	Hw	−۰/۴۱۵		Hw	۰/۰۴۶۰	۰/۴۰۰۰

محاسبه اندرکنش‌های غیرپیوندی با پتانسیل ۱۲-۶ لنارد-جونز صورت گرفت. پتانسیل لنارد-جونز، یک پتانسیل تقریبی برای توصیف اندازه اندرکنش‌ها میان دو ذره (اتم یا مولکول) است. این اندرکنش‌ها معمولا در فاصله‌های دور، از نوع نیروی جاذبه یا رباینده و در فاصله‌های نزدیک، از نوع نیروی دافعه یا رانش هستند. نیروی رباینده معولاً نیروی واندروالسی و نیروی راننده نیروی رانش ناشی از هم‌پوشانی ابر الکترونی دو ذره (نیروی پاؤلی که از اصل طرد پاولی) است. رابطه ریاضی این پتانسیل برابر است با:

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

که در این رابطه، ε نشان‌گر عمق چاه پتانسیل و σ بیانگر فاصله‌ای است که در آن پتانسیل صفر می‌شود. این پارامترها معمولاً به روش برازش داده‌های آزمایشگاهی و یا از محاسبات دقیق در شیمی کوانتومی به دست می‌آیند. برای محاسبه اندرکنش‌های اختلاطی مابین اتم‌های متفاوت از قاعده اختلاط لونتز-برتولت استفاده شد. برای محاسبه اندرکنش‌های اختلاطی مابین اتم‌های متفاوت، از قاعده اختلاط لونتز-برتولت استفاده شد. بر این اساس، مقدار ε برای محاسبه اندرکنش مابین دو اتم غیر هم‌نوع برابر میانگین هندسی ε آنها، مقدار σ برای محاسبه اندرکنش آنها برابر میانگین حسابی σ آنها در نظر گرفته شد. به عبارت ساده‌تر:

$$\varepsilon_{i,j} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j} \qquad \sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

اندرکنش‌های الکترواستاتیکی در سیستم‌های شبیه‌سازی بر اساس الگوریتم فوریه PPPM[1] [۲۵]، نوع خاصی از الگوریتم فوریه Ewald برای محاسبه اندرکنش‌های غیرپیوندی کولمبیک، مورد محاسبه قرار گرفت. در تمامی سیستم‌های شبیه‌سازی دامنه مجاز تغییرات الگوریتم سری فوریه 10^{-4} در نظر گرفته شد. برای پیشبرد سیستم به اندازه یک گام زمانی از روش تقریب عددی الگوریتم انتگرالی ورله استفاده شد. گام زمانی در نظر گرفته شده در تمامی سیستم‌های شبیه‌سازی ۱ فمتو ثانیه بود. زمان کل شبیه‌سازی برای سیستم کوارتز- نانوقطره آب ۲ نانو ثانیه و برای سیستم‌های کوارتز-نانوذره پلی استایرن-نانوقطره آب و کوارتز-گرافن-نانوقطره آب، ۵ نانو ثانیه بود. فرآیندهای جذب در تمامی سیستم‌های شبیه‌سازی با

[1] Particle-Particle-Particle-Mesh

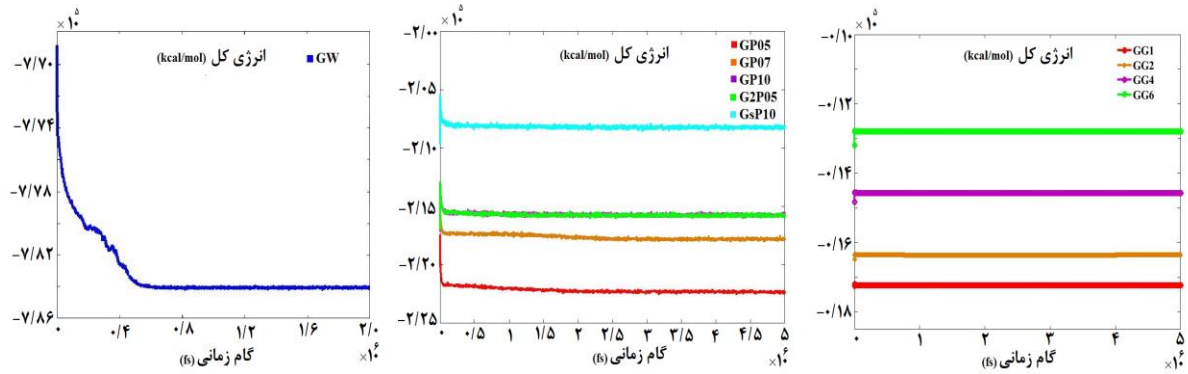
استفاده از هنگرد ترمودینامیکی حجم -دما ثابت (NVT) در دمای ۳۰۰ درجه کلوین انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پایداری جذب

در سیستم‌های دینامیک مولکولی شبیه‌سازی‌شده تمامی اندازه‌گیری‌ها منوط به کسب اطمینان از دستیابی سیستم دینامیکی به شرایط تعادل ترمودینامیک و پایان فرآیند می‌باشند. در این راستا، برای بررسی تعادل ترمودینامیک در سیستم‌های جذب فیزیکی و اطمینان از پایداری جذب-های انجام‌یافته در سیستم‌های شبیه‌سازی‌شده، از همگرایی نمودارهای انرژی کل سیستم‌ها در طول زمان شبیه‌سازی استفاده شد. شکل (۲)، تغییرات انرژی کل سیستم‌های مختلف شبیه‌سازی شده در طول زمان انجام شبیه‌سازی را نشان می‌دهد.

در شکل (۲)، نمودار GW نشان‌دهنده تغییرات انرژی کل سیستم جذب آب بر روی سطح بکر و بدون پوشش کوارتز می‌باشد. سیستم‌های GP نیز نشان‌دهنده تغییرات انرژی کل سیستم‌ها در جذب نانوذرات پلی‌استایرن با درصد پوشش‌های مختلف و آب بر روی سطح کوارتز هستند. همچنین، سیستم‌های GG نشان‌دهنده تغییرات انرژی کل سیستم‌ها در جذب نانوذرات گرافن با درصد پوشش‌های مختلف و آب بر روی سطح کوارتز می‌باشند. همانطورکه نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهد، در تمامی سیستم‌های شبیه‌سازی، مولکول‌های آب و نانوذره به سرعت جذب سطح گردیده و مقادیر انرژی همگرا و سیستم از نظر ترمودینامیکی به تعادل می‌رسند. همچنین مقدار بالای انرژی سیستم در تماس کوارتز-آب نشان‌دهنده این پدیده است که سطح کوارتز شدیدا آبدوست بوده و جذب آب بر روی سطح بشدت باردار کوارتز، شدیدترین مقادیر اندرکنش‌های بین‌مولکولی را دارا می‌باشد.



شکل ۲. تغییرات در انرژی کل سیستم‌های شبیه‌سازی در طول زمان شبیه‌سازی.

با افزایش درصد پوشش در سیستم‌های کوارتز-پلی-استایرن-آب (GP)، تغییرات سطح انرژی کل سیستم یک روند کاهشی را نشان می‌دهد که این امر کاهش تمایل سطح کوارتز پوشش داده شده با نانوذرات آبران پلی‌استایرن برای جذب آب و اندرکنش با آن یا به عبارت دیگر کاهش شدت آبدوستی سطح را نمایان می‌سازد. همچنین، بررسی تغییرات در انرژی کل سیستم‌های گرافن (GG) نشان می‌دهد که در تمامی سیستم‌های شبیه‌سازی، نانوشیت‌های ۱، ۲، ۴ و ۶ لایه‌ای گرافن تحت تاثیر اندرکنش‌های واندروالسی جذب سطح کوارتز شده و یک پوشش بر روی سطح بلور را ایجاد می‌کند. همزمان مولکول‌های آب موجود در باکس آب نیز به شکل یک نانوقطره در آمده و بر روی سطح پوشش داده شده کوارتز توسط لایه‌های گرافن قرار می‌گیرند و سیستم از نظر انرژی کل همگرا و از نظر ترمودینامیکی به تعادل می‌رسد. نتایج به وضوح نشان می دهند، پوشش سطح توسط گرافن سبب کاهش انرژی کل سیستم به مقدار قابل توجهی می‌گردد، که این امر به دلیل کاهش تنش سطحی کوارتز پوشش داده شده با نانوذرات گرافن و کاهش اندرکنش‌های آن با مولکول‌های آب می‌باشد. با افزایش تعداد لایه‌های گرافن نتایج نشان می‌دهد که انرژی کل سیستم به دلیل قرارگیری مولکول های آب در فواصل دورتر از سطح کوارتز و کاهش میزان اندرکنش‌ها کاهش می‌یابد. در این شرایط عملا می توان گفت که دیگر مولکول‌های آب خارج از شعاع تاثیر بخشی از سطح کوارتز بوده و این باعث می‌شود که هیچ اندرکنشی بین آنها ایجاد نشده و نهایتاً سطوح جدید ایجاد

شده بشدت آبران شوند.

۳-۲- زاویه‌های تماس نانو قطره‌های شبیه‌سازی‌شده

نقطه تعادل میان نیروهای پیوستگی و چسبندگی که به ترتیب نیروهای مابین مولکول‌های آب و نیروهای مابین مولکول‌های آب با سطح جامد می‌باشند، عامل ایجاد زاویه تماس تعادلی مابین قطره آب و هر سطح جامد می‌باشد. شدت نیروهای چسبندگی بر روی هر سطح جامد، تابعی از انرژی سطح آن سطح می‌باشد و با تغییر انرژی سطح شدت این نیرو نیز تغییر می‌نماید. بنابراین هر سطح جامد با شدت نیروی منحصر بفرد دارای یک زاویه تماس منحصر به فرد می‌باشد. از این‌رو زاویه تماس برای هر کانی عاملی منحصر بفرد بوده و می‌تواند به عنوان یک فاکتور در طبقه‌بندی کانی‌ها و مواد جامد مورد استفاده قرار گیرد. بررسی در کتاب‌ها و مقالات علمی چاپ‌شده در مورد پدیده‌های سطحی سطوح جامد نشان می‌دهد که تئوری‌های متعددی در زمینه‌ی اندازه‌گیری زاویه تماس قطره با سطح جامد مطرح گردیده است که مهمترین و پرکاربردترین آنها سه تئوری یانگ، ونزل و کیسیه-باکستر می‌باشند[۲۶]. معادله یانگ معمولا برای اندازه‌گیری زاویه تماس بر روی سطوح ایده‌آل بکار می‌رود. همچنین، زاویه تماس بر روی یک سطح زبر که مولکول‌های آب به داخل درزه‌ها و شکاف‌های سطح نفوذ نکند و سطوح غیرهموژن از نظر ترکیب شیمیایی از تئوری ترشوندگی از تئوری کیسه-باکستر پیروی می‌نمایند. اساس تئوری ونزل نیز نفوذ مولکول‌های آب به داخل نقاط زبری و شکاف‌های سطوح ناشی از اندرکنش‌های میان سطح و مولکول‌های آب می‌باشد. شکل ۳ نشان‌دهنده زاویه‌های تماس شبیه‌سازی می‌باشد که بر اساس روش پردازش تصویر در راستای محور z مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج شبیه‌سازی‌های زاویه تماس بطور خلاصه در جدول ۲ بیان شده‌اند. مرکز جرم قطره در امتداد محور z که تابع میزان گردشدگی قطره نیز می‌باشد، نیز به عنوان فاکتور موثر تکمیلی در بررسی صحت زاویه تماس اندازه‌گیری‌شده مورد استفاده قرار گرفت.

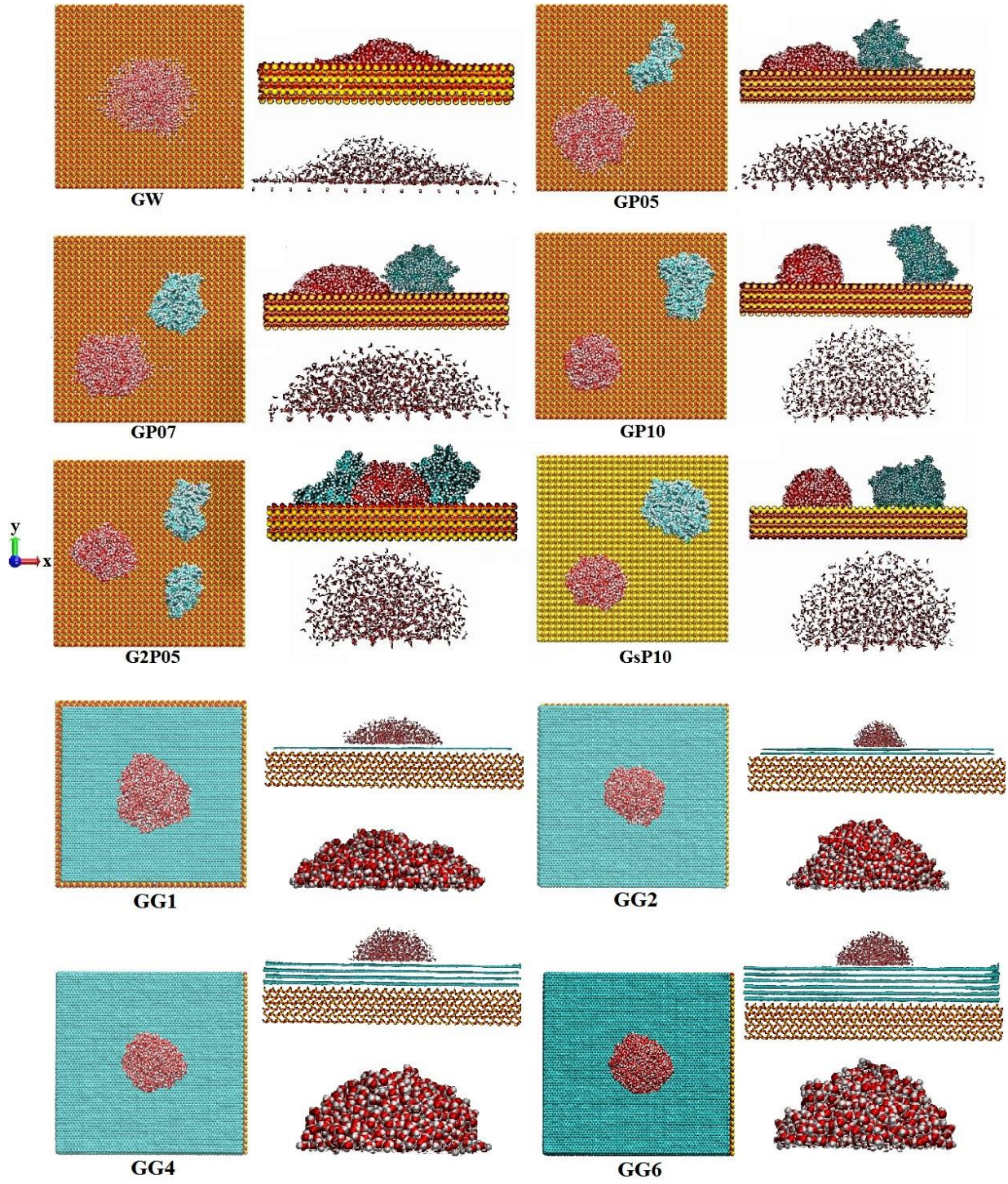
۳-۳- سیستم سطح بکر کوارتز

تحلیل داده‌ها بر روی سطح بکر کوارتز نشان داد که بواسطه سطح بالا انرژی، مولکول‌های آب سریعاً جذب سطح بلور شده و در محدوده زیادی از سطح بر روی آن پخش می شوند. در این شرایط متوسط زاویه تماس حدود ۲۴ درجه اندازه‌گیری شد که با نتایج آزمایشگاهی مطابقت خوبی دارد. اندرکنش‌های بین مولکولی شدید در محل تماس، موجب پهن‌شدگی گسترده مولکول‌های آب بر روی سطح و قرار گرفتن مرکز جرم قطره آب در فاصله ۴ آنگستروم از سطح شد. این پدیده مطابقت خوبی با شکل نانو قطره تشکیل یافته و زاویه تماس پایدار ایجاد شده نشان داد. با توجه به شکل قطره ایجاد شده، می‌توان مشاهده کرد که تعدادی از مولکول‌های آب به درون درزه و شکاف‌های سطح بلور نفوذ کرده و بنابراین رژیم ترشوندگی سطح از تئوری ترشوندگی ونزل پیروی می‌کند.

جدول ۲. متوسط زاویه‌های تماس اندازه‌گیری‌شده به همراه فاصله قرارگیری مرکز جرم نانو قطرات تشکیل یافته بر روی سطوح از بستر در امتداد محور z

زاویه تماس	مدل	GW	GG1	GG2	GG4	GG6
	شبیه‌سازی	۲۴	۴۹/۸۹	۵۸/۲۵	۸۷/۶۵	۹۲/۵۴
مرکز جرم نانو قطره	شبیه‌سازی	۴	۹/۵	۱۰/۴	۱۴/۲	۱۵
	مدل	GP05	GP07	GP10	G2P05	GsP10
زاویه تماس	شبیه‌سازی	۵۸/۵۵	۶۳/۲۲	۹۰/۱۴	۹۳/۰۷	۹۴/۶۶
مرکز جرم نانو قطره	شبیه‌سازی	۱۱	۱۲	۱۵	۱۵/۴	۱۵/۵

بر روی سطح بلور شیشه، با توجه به عدم تقارن توزیع انرژی سطح، زاویه تماس تحت تاثیر ژئومتری سطح قرار داشته و در زاویه‌های تماس در راستاهای مختلف اندکی باهم متفاوت می‌باشد. برای حذف این اثر زاویه تماس در ۴ جهت اصلی اندازه‌گیری و مقدار متوسط آن به عنوان زاویه تماس نهایی در نظر گرفته شد.



شکل ۳. نانو قطره‌های پایدارشده بر روی سطوح مختلف. در این اشکال، گوی‌های به رنگ زرد، قرمز، سفید و آبی به ترتیب بیانگر اتم های سیلیسم، اکسیژن، هیدروژن وکربن می‌باشد.

۴-۳- سیستم کوارتز- پلی استایرن

نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان می‌دهند که با جذب نانوذرات پلی‌استایرن و ایجاد یک پوشش ۵٪ روی سطح کوارتز (GP05)، زاویه تماس از ۲۴ به ۵۸ درجه و فاصله مرکز جرم نانوقطره به ۱۱ آنگستروم افزایش می‌یابد. اندازه‌گیری زاویه تماس و فاصله مرکز جرم قطره از سطح کوارتز در مقادیر درصد پوشش ۷ (GP07) و ۱۰ درصد (GP10)، نشان داد که این روند افزایشی بوده، بطوریکه با پوشش ۱۰ درصد سطح توسط نانوذرات آبران پلی‌استایرن، زاویه تماس به ۹۰ درجه و فاصله مرکز ثقل

قطره نیز به بیش از ۱۴ آنگستروم می‌رسد. این ارتباط مطابقت کاملی با نتایج مطالعات آزمایشگاهی انجام‌یافته توسط پلتن و همکارانش نشان می‌دهد [۹, ۱۰, ۱۲].

همچنین بررسی شکل قطره‌ها در مقادیر پوشش‌های مختلف از نانوذرات پلی‌استایرن نشان داد که با افزایش درصد پوشش، نفوذ ذرات به داخل شکاف‌های سطح شیشه کاهش و رژیم ترشوندگی بطور تدریجی از ونزل به کیسیه-باکستر تغییر پیدا می‌کند. همچنین، استفاده از دو نانو ذره در ابعاد کوچکتر بجای یک نانو ذره با ابعاد بزرگتر در درصد پوشش یکسان (G2P05)، نشان داد که در این حالت زاویه تماس بزرگتری ایجاد شده و مرکز جرم نانو قطره تشکیل یافته بر روی سطح در فاصله بیشتری از سطح قرار می‌گیرد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در صورت استفاده از نانوذرات آبران ریزتر، هرچند با درصد پوشش کمتر، می‌توان به آبرانی مطلوبتری هم دست یافت. بر روی سطح منتهی به اتم‌های سیلیسم (GsP10) شبیه‌سازی نانو قطره نشان داد که در مقایسه با سطح منتهی به اتم‌های اکسیژن، زاویه تماس به دلیل پائین بودن انرژی سطح بیشتر می‌باشد.

۳-۵- سیستم کوارتز-گرافن

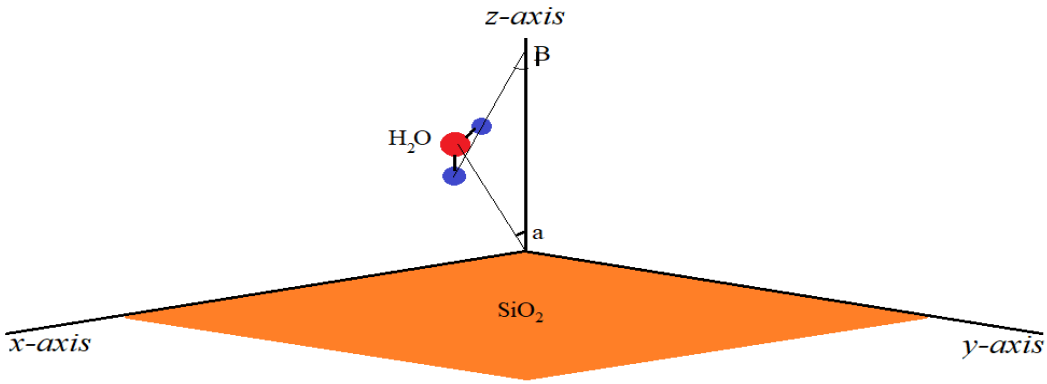
همانطور **Error! Reference source not found.** که نتایج عددی اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهند، با جذب نانو ذره گرافن تک لایه زاویه تماس از ^{o}۲۴ برای سطح بکر به بیش از ^{o}۴۸ افزایش می‌یابد که این نشان دهنده تغییر در رفتار ترشوندگی سطح بلور می‌باشد. تغییر در شدت انرژی سطح که منجر به افزایش زاویه تماس و کاهش اندرکنش-های فعال بر روی مولکول‌های آب می شود باعث بیشتر شدن فاصله مرکز جرم نانو قطره آب از سطح کانی به بیش از ۹ آنگستروم می‌شود. همانند سیستم کوارتز-پلی استایرن، با تغییر تعداد لایه‌بندی‌های نانو ذره گرافنی ۲، ۴ و ۶ لایه، زاویه تماس قطره آب با بستر یک روند افزایشی از ^{o}۴۸ به بیش از ^{o}۹۰ درجه را ثبت می‌کند. در این شرایط افزایش تعداد لایه‌های نانو ذره گرافنی موجب افزایش فاصله مولکول‌های آب به بیش از حد شعاع تاثیر اتم‌های شیشه از سطح بلور شیشه می‌شود که عملا باعث از بین رفتن اثرات اندرکنشی اتم‌های شیشه بر مولکول‌های آب بطور کامل می شود.

همچنین با ایجاد یک مرز ۶ لایه ای، فاصله مرکز جرم نانو قطره از فاصله ۹ آنگستروم به بیش از ۱۴ آنگستروم افزایش می‌یابد که این نشان از همگرا شدن زاویه تماس قطره آب با بستر به زاویه تماس آب و گرافن می‌باشد. بواسطه تغییر اتم‌های سطح بستر از رادیکال‌های آزاد اکسیژن به اتم‌های خنثی و بدون بار کربن حاضر در ساختار نانوذرات گرافن، مقایسه ریتم آرایش مولکول‌های آب در سطح تماس پوشش داده شده توسط نانوذرات گرافنی در لایه‌بندی‌های مختلف بطور واضح نشان از تغییر در رژیم ترشوندگی سطح داشت. بطوریکه می‌توان گفت رژیم ترشوندگی سطح از تئوری ونزل در مرحله قبل از اصلاح به رژیم کیسیه-باکستر برای سطوح اصلاح‌شده توسط نانوذرات گرافنی تغییر می‌یابد.

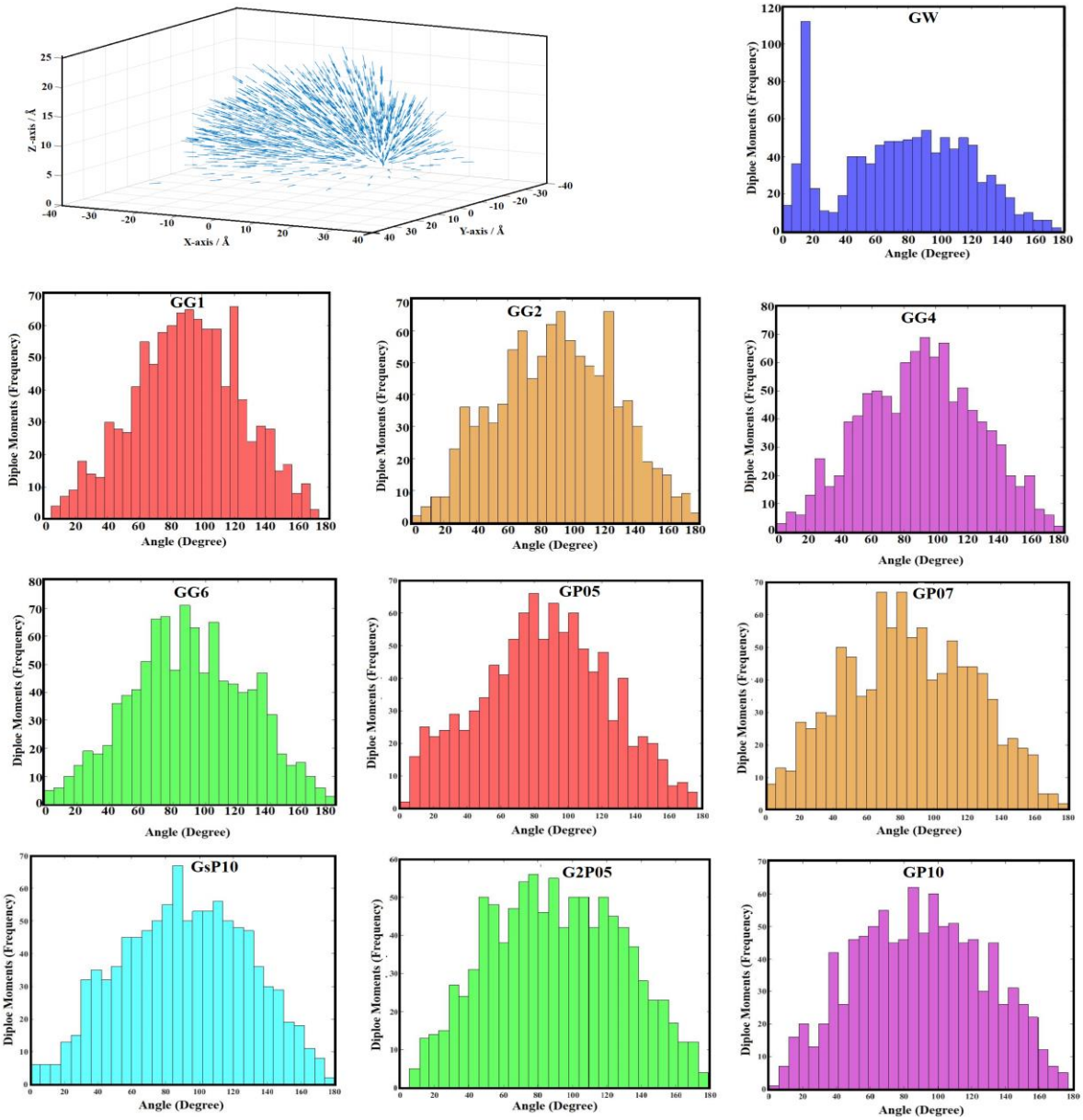
۳-۶- آرایش مولکولهای آب بر روی سطوح مورد مطالعه

در فصل مشترک سیال قطبی با یک سطح جامد باردار، توزیع دوقطبی‌های سیال تابعی از انرژی و بار الکتریکی سطح جامد می‌باشد. شکل (۴) نحوه محاسبه ممان دوقطبی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بطور شماتیک نمایش می‌دهد. برای اندازه‌گیری ممان‌های دوقطبی‌های آب بر روی سطح، مطابق شکل زاویه بین بردار نرمال سطح کریستال (β) و بردار فرضی که از سطح کریستال و مرکز جرم مولکول آب (که عمود بر صفحه فرضی حاوی دو اتم هیدروژن مولکول آب است) می گذرد (α)، اندازه‌گیری می شود.

شکل (۵) نیز نشان‌دهنده نمودارهای هیستوگرام توزیع دوقطبی‌های آب در سیستم‌های مختلف شبیه‌سازی می باشد. همانطور که از شکل (۵) به وضوح دیده می‌شود، در سطح بکر کوارتز، به علت بار الکتریکی شدید تمرکز یافته بر روی سطح و تنش بالای سطح، در حدود ۲۰ درصد از مولکول‌های آب موجود در نانوقطره بصورت متراکم و تحت آرایشی منظم و تقریبا موازی با سطح در لایه فصل مشترک با سطح تماس آرایش پیدا می‌کنند. اما با پوشش سطح توسط نانوذرات پلی‌استایرن در درصدهای مختلف و گرافن در لایه‌بندی‌های مختلف تنش سطحی بلور کوارتز بطور چشمگیری کاهش یافته و این آرایش صلب و منظم در لایه فصل مشترک، به دلیل کاهش تنش سطحی دچار تغییرات اساسی شده و شکل توزیع ممان‌های دوقطبی آب در لایه-های مختلف تقریبا به سمت یک توزیع نرمال تغییر می‌یابد. این امر به دلیل کاهش شدت اندرکنش‌های میان اتم‌های کوارتز و مولکول‌های آب در داخل نانو قطره می‌باشد.



شکل ۴. شماتیک نحوه محاسبه ممان دوقطبی مولکول نسبت به یک سطح در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.



شکل ۵. توزیع ممان دوقطبی مولکول‌های آب در نانو قطرات تشکیل یافته بر روی سطح کوارتز در سیستم‌های مختلف شبیه‌سازی (سیستم کوارتز-نانوذرات پلی استایرن).

۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، تغییرات ترشوندگی سطح (۰۰۱) کوارتز توسط دو گونه نانوذرات آبران پلی‌استایرن وگرافن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی های اولیه نشان داد که سطح کوارتز درحالت بدون پوشش بشدت باردار بوده و می‌تواند میل ترکیبی بسیار قوی با مولکول‌های آب داشته باشد، بطوریکه که حتی گاها این جذب سبب ایجاد پیوندهای شیمیایی و تشکیل گونه‌های سیلیکات هیدراته گردد. آزمایش‌های اصلاح سطح توسط جذب نانوذرات پلی‌استایرن و گرافن در حالت‌های مخالف نشان داد که در هر دو مورد زاویه تماس قطره آب یک گام افزایشی ۶۶ درجه‌ای را داشته، که این امر می‌تواند یک شرایط آبرانی مطلوب برای عملیات فلوتاسیون این کانی را ایجاد نماید. بررسی نحوه قرارگیری مولکولهای آب بر روی سطح بکر بلور کوارتز، آرایش متراکم و منظم دوقطبی‌های الکتریکی در لایه فصل مشترک را نشان داد که ناشی از تمرکز بالای بار الکتریکی و پتانسیل شدید مولکول‌های آب در لایه تماس می‌باشد. پوشش و اصلاح سطح توسط نانوذرات پلی‌استایرن و گرافن موجب کاهش شدت اندرکنش‌ها میان سطح کوارتز و مولکول‌های آب در داخل نانوقطره تشکیل یافته بر روی بستر و تغییر آرایش به حالت منظم گردید که در این شرایط پراکندگی ممانهای دوقطبی آب در لایه‌های مختلف به یک توزیع نرمال تبدیل شد. در مجموع، نتایج بررسی‌ها نشان داد که ایجاد یک پوشش ۱۰ درصد بر روی سطح توسط نانوذرات پلی‌استایرینه یا پوشش سطح توسط نانوذرات ۴ تا ۶ لایه گرافن، با وجود اختلاف در میزان زاویه تماس اندازه‌گیری‌شده در مطالعات مختلف، سبب بهبود و ارتقاء در خاصیت آبرانی سطح می‌گردد.

منابع

[1] J. Berg, “Wettability”. 4th ed, CRC Press, NW, USA, 1993.

[2] B. Kharazian, A. Ahmad, and A. Mabudi, “A molecular dynamics study on the binding of gemcitabine to human serum albumin”. Journal of Molecular Liquids, Vol. 337, 1 September 2021 2021: p. 116496.

[3] M. Yeganeh, and N. Mohammadi, “Superhydrophobic surface of Mg alloys: A review”. Journal of magnesium and alloys, Vol. 6, Issue. 1, March 2018: p. 59-70.

[4] X. Jiang, R. Dong, H. Li, Y. He, and T. Xie, “Smart collectors: Control of the wettability and floatability of quartz with UV irradiation”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 546, 5 June 2018: p. 124-128.

[5] J. Taheri-Shakib, A. Shekarifard, and H. Naderi, “Investigating wettability alteration of heavy oil due to microwave radiation: based on changes of polar components”. European Association of Geoscientists & Engineers, Vol. 2018, Apr 2018: p.1 – 5.

[6] M. Lotfi, S.A. Sajjady, and S. Amini, “Wettability analysis of titanium alloy in 3D elliptical ultrasonic assisted turning”. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture Vol. 2, Issue. 3, September 2019: p. 235-240.

[7] A. Mabudi, M. Noaparast, M. Gharabaghi, and V. R. Vasquez, “Polystyrene nanoparticles as a flotation collector: A molecular dynamics study”. Journal of Molecular Liquids, Vol. 275, 1 February 2019: p. 554-566.

[8] A. Mabudi, M. Noaparast, M. Gharabaghi, and V. R. Vasquez, “A molecular dynamics study on the wettability of graphene-based silicon dioxide (glass) surface”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 569, 20 May 2019: p. 43-51.

[9] S. Yang, R. Pelton, A. Raegen, M. Montgomery, and K. Dolnoki-Veress , “Nanoparticle flotation collectors: mechanisms behind a new technology”. Langmuir, Vol. 27, Issue. 17, 26 July 2011: p. 10438-10446.

[10] S. Yang, and R. Pelton, “Nanoparticle flotation collectors II: the role of nanoparticle hydrophobicity”. Langmuir, Vol. 27, Issue. 18, 10 August 2011: p. 11409-11415.

[11] S. Yang, R. Pelton, M. Montgomery, and Y. Cui, “Nanoparticle flotation collectors III: the role of nanoparticle diameter”. ACS applied materials & interfaces, Vol. 4, Issue. 9, 7 August 2012: p. 4882-4890.

[12] S. Yang, R. Pelton, C. Abraka, Z. Dai, M. Montgomery, M. Xu, and J. A. Bos, “Towards nanoparticle flotation collectors for pentlandite separation”. International Journal of Mineral Processing, Vol. 123, 10 September 2013: p. 137-144.

[13] A. K. Geim, “Graphene: status and prospects”. Science, Vol. 324, No. 5934, 19 June 2009: p. 1530-1534.

[14] X. Li, Y. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, “Graphene in photocatalysis: a review”. Small, Vol. 12, Issue. 48, 2 November 2016: p. 6640-6696.

[۱۵] محمدرضا عبدی پور فرد و مهدی صاحبی، "بررسی عبور آب از نانوکانال متشکل از صفحات گرافن به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی"، نشریه مدل سازی در مهندسی, دوره ۲۰، شماره ۶۸، فروردین ۱۴۰۱، صفحه ۱۶۳-۱۵۳.

[۱۶] مائده رحیم نژاد، بهمن وحیدی، بهمن ابراهیمی حسین‌زاده و فاطمه یزدیان، "شبیه سازی دینامیک مولکولی برهمکنش داروی ضد سرطان پاکلیتاکسل با غشای سلولی: بررسی تغییرات انرژی واندروالسی و فاصله مرکز جرم"، نشریه مدل سازی در مهندسی, دوره ۱۷، شماره ۵۷، تیر ۱۳۹۸، صفحه ۲۵-۱۵.

[۱۷] سعید روحی، یونس علیزاده و رضا انصاری، "بررسی خواص مکانیکی پلی وینیل پیرولیدون تقویت شده با نانولوله های کربنی تک جداره با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی و مدلسازی المان محدود"، نشریه مدل سازی در مهندسی, دوره ۱۶، شماره ۵۲، فروردین ۱۳۹۷، صفحه ۳۸۱-۳۷۳.

[۱۸] امین یاسینی و محمود شریعتی، "مدل سازی و شبیه سازی رفتار کمانشی نانو سیم های سیلیسیم و با استفاده از روش مکانیک ساختاری"، نشریه مدل سازی در مهندسی, دوره ۱۵، شماره ۵۰، مهر ۱۳۹۶، صفحه ۹۳-۸۵.

[19] J. Lange, F. Gomes M. Nele, F. W. Tavares, L. Segtovich, G. Silva, and J. C. Pinto, “Molecular Dynamic Simulation Of Oxaliplatin Diffusion In Poly (Lactic Acid-co-glycolic acid). Part A: parameterization and validation of the force-field CVFF”. Macromolecular Theory and Simulations, Vol. 25, Issue. 1, January 2016: p. 45-62.

[20] A. Y. Toukmaji, and J.A. Board Jr, “Ewald summation techniques in perspective: a survey”. Computer physics communications, Vol. 95, Issues. 2–3, June 1996: p. 73-92.

[20] R. A. Hebbar, A. Isloor, and A. Ismail, “Contact angle measurements”.in Membrane Characterization, Chapter 12, 3 March 2017: p. 219-255.