بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

# شبیه سازی دینامیک مولکولی حالت خالص و مخلوط دوتایی سیالات محدود شده در نانوحفره‌ی صفحه‌ای گرافیتی: سامانه‌های آب و متانول

رساله دکتری شیمی

**حمید مصدقی نقندر**

اساتید راهنما

**دکتر بیژن نجفی**
**دکتر سامان علوی**

۱۳۹۲

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

رساله دکتری شیمی آقای حمید مصدقی نقندر

تحت عنوان

# شبیه سازی دینامیک مولکولی حالت خالص و مخلوط دوتایی سیالات محدود شده در نانوحفره‌ی صفحه‌ای گرافیتی: سامانه‌های آب و متانول

در تاریخ ۹۲/۱۰/۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

| | |
|---|---|
| ۱- استاد راهنمای رساله | دکتر سامان علوی |
| ۲- استاد راهنمای رساله | دکتر بیژن نجفی |
| ۳- استاد مشاور رساله | دکتر محمد حسین کوثری |
| ۴- استاد داور | دکتر غلامعباس پارسافر |
| ۵- استاد داور | دکتر محمد هادی قطعی |
| ۶- استاد داور | دکتر یوسف غایب |
| ۷- استاد داور | دکتر حسین فرخ پور |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | دکتر علیرضا نجفی چرمهینی |

# تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را، که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رحروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

اکنون که به یاری یزدان پاک موفق به اتمام دوره دکتری خود شده ام بر خود لازم می دانم که از زحمات عزیزانی که در تمام این مدت به بنده یاری رسانده اند، تشکر نمایم. از اساتید راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر بیژن نجفی و جناب آقای دکتر سامان علوی به خاطر راهنمایی های بسیار مفید و بی دریغ و حمایت های همیشگی شان سپاسگزاری نموده، برای ایشان تندرستی و موفقیت روز افزون را خواهانم. از استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر محمد حسین کوثری که از راهنمایی ها و تجربیات سودمند ایشان بی نهایت بهره برده ام، کمال تشکر را دارم.

از مشاوران خارجی این رساله سرکار خانم دکتر روس ماریون لیندن-بل از دانشگاه کمبریج انگلستان، جناب آقای دکتر رولند جلاندر از دانشگاه گوتمبرگ سوئد و جناب آقای آتیلا ایمره از آکادمی علوم مجارستان به خاطر راهنمایی های بسیار مفید و بی دریغشان کمال تشکر را دارم. همچنین از جناب آقای دکتر تریستان یانکز از دانشگاه کوئینز انگلستان، دکتر دانکستان وی از دانشگاه بوستون آمریکا و آقای یاسر افشار از موسسه ماکس پلانک آلمان به خاطر کمک های بی دریغشان در زمینه برنامه نویسی و تهیه کدهای محاسباتی مورد نیاز این رساله قدردانی می نمایم.

از اساتید داور محترم جناب آقای دکتر غلامعباس پارسافر، جناب آقای دکتر یوسف غایب، جناب آقای دکتر محمد هادی قطعی و جناب آقای دکتر حسین فرخ پور به خاطر زحمت مطالعه ی پایان نامه و حضور ارزشمندشان در جلسه دفاع تشکر و قدردانی می نمایم. از دوستانم در تحصیلات تکمیلی دانشکده شیمی تشکر می کنم.

از زحمات بی دریغ مهربان فرشتگانی که لحظات ناب بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن و عظمت رسیدن مدیون حضور سبز آنهاست، پدر و مادر بزرگوارم سپاسگزارم.

همسرم سارا، که در سایه ی همیاری و همدلی او به این منظور نایل شدم، شایسته ی خاص ترین و گرم ترین قدردانی است. از این رو این رساله را به همسرم تقدیم می کنم.

حمید مصدقی، دی ماه ۱۳۹۲

**کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعـات،**

**ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع**

**این رساله متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.**

تقدیم به عزیزترینم

سارا

## فهرست مطالب

**عنوان** **صفحه**

فهرست مطالب.....هشت
فهرست شکل ها ..... یازده
فهرست جدول ها.....هفده
چکیده ..... ۱

**فصل اول : سیالات محدود شده؛ کاربردها و روشهای مطالعه**

مقدمه ..... ۲
۱-۱- سیالات محدود شده در فضای نانو ..... ۳
۱-۲- اثر محدودیت بر روی خواص سیالات محدود شده ..... ۴
۱-۳- تفسیر رفتارهای مشاهده شده در سیالات محدود شده ..... ۷
۱-۴- کاربردهای سیالات محدود شده..... ۱۱
۱-۵- روشهای مطالعه سیالات محدود شده ..... ۱۲
۱-۵-۱- میکروسکوپ نیروی اتمی ..... ۱۲
۱-۵-۲- دستگاه نیروی سطحی..... ۱۳
۱-۵-۳- روشهای حل معادلات انتگرالی..... ۱۵
۱-۵-۴- نظریه تابعی چگالی..... ۱۵
۱-۵-۵- شبیه سازی رایانه ای ..... ۱۶
۱-۵-۵-الف- شبیه سازی مونت کارلو ..... ۱۷
۱-۵-۵-ب- شبیه سازی دینامیک مولکولی ..... ۱۹
۱-۵-۶- برخی از اصول مورد استفاده در شبیه سازی دینامیک مولکولی ..... ۱۹
۱-۵-۶-الف- تهیه ساختار اولیه..... ۲۰
۱-۵-۶-ب- انتخاب مناسب پارامترهای میدان نیرو ..... ۲۱
۱-۵-۶-ج- انتخاب مناسب پارامترهای شرایط شبیه سازی ..... ۲۴
۱-۵-۶-د- شروع فرایند شبیه سازی و به تعادل رسانی سامانه مورد مطالعه ..... ۳۱
۱-۵-۶-هـ- تولید داده، نمونه برداری اولیه ، تجزیه و تحلیل نتایج ..... ۳۲
۱-۵-۶-و- انجام اجراهای پایانی جهت محاسبه خواص ..... ۳۳
۱-۵-۷-روشهای مطالعه و بررسی خواص ساختاری، دینامیکی و انتقالی در سیالات محدود شده..... ۳۴
۱-۵-۷-الف- تابع توزیع شعاعی (RDF)..... ۳۴
۱-۵-۷-ب- پروفایل چگالی عرضی ($\rho_z$) ..... ۳۷
۱-۵-۷-ج- میانگین مربع جابجایی (MSD)..... ۳۷
۱-۵-۷-د- تابع خود همبستگی سرعتی (VACF)..... ۴۱
۱-۵-۷-هـ- پیوند هیدروژنی ..... ۴۴

**فصل دوم : شبیه سازی دینامیک مولکولی سیالات محدود شده آب و متانول به صورت خالص درنانوحفره صفحه ای گرافیتی**


۲-۱- مروری بر پژوهشهای قبلی در زمینه سیالات آب و متانول محدود شده ..... ۴۸
۲-۱-۱- مطالعات صورت گرفته روی آب محدود شده ..... ۴۸
۲-۱-۲- مطالعات صورت گرفته روی متانول محدود شده ..... ۵۴
۲-۲-روش شبیه سازی سیالات محدود شده آب و متانول در نانو حفره صفحه ای گرافیتی ..... ۵۶
۲-۲-۱- تهیه ساختار اولیه مناسب برای سامانه های مورد مطالعه ..... ۵۷
۲-۲-۱-الف- تعیین چگالی در سامانه های محدود شده ..... ۵۹
۲-۲-۲- انتخاب پارامترهای میدان نیروی مناسب برای سامانه های مورد مطالعه ..... ۶۱
۲-۲-۲-الف- میدان نیروی آب ..... ۶۱
۲-۲-۲-ب- میدان نیروی متانول ..... ۶۳
۲-۲-۲-ج- معرفی برهمکنش سیال- دیواره ..... ۶۵
۲-۲-۳- جزییات روش شبیه سازی دینامیک مولکولی به کار گرفته شده در این تحقیق ..... ۶۶
۲-۲-۴- معیار به تعادل رسیدن سامانه های شبیه سازی شده ..... ۶۷
۲-۳-بررسی خواص ساختاری، دینامیکی و تغییرات پیوند هیدروژنی در سیالات آب و متانول خالص محدود شده در نانو حفره صفحه ای گرافیتی ..... ۶۹
۲-۳-۱- خواص ساختاری سیالات محدود شده آب و متانول ..... ۶۹
۲-۳-۲- تعیین خواص دینامیکی سیالات محدود شده آب و متانول ..... ۸۸
۲-۳-۳- بررسی پیوند هیدروژنی در آب و متانول محدود شده ..... ۱۰۰
۲-۴- بررسی اثر تغییر چگالی بر روی ساختار آب و متانول محدود شده ..... ۱۰۵
۲-۴-۱- بررسی حباب تشکیل شده در سامانه های محدود شده ..... ۱۲۰
۲-۴-۱-الف- بررسی تابع توزیع شعاعی ..... ۱۲۱
۲-۴-۱-ب- بررسی میانگین مربع جابجایی ..... ۱۲۱
۲-۴-۱-ج- بررسی شاخص لیندمن ..... ۱۲۲
۲-۴-۱-د- بررسی اثر میدان الکتریکی بر روی حباب تشکیل شده ..... ۱۲۳
۲-۴-۱-ه- بررسی اثر دما ..... ۱۲۴
۲-۴-۱-ز- بررسی گرافیکی حباب در سامانه های محدود شده ..... ۱۲۷


**فصل سوم : شبیه سازی دینامیک مولکولی مخلوط آب و متانول محدود شده در نانوحفره صفحه ای گرافیتی**


۳-۱-مروری بر پژوهش های صورت گرفته در زمینه مخلوط سیالات آب و متانول محدود شده ..... ۱۳۴
۳-۲- بررسی مخلوط آب و متانول در حالت توده ای ..... ۱۳۶
۳-۳- بررسی مخلوط آب و متانول در حالت محدود شده ..... ۱۵۰

**فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری**

۴-۱-نتایج بررسی خواص ساختاری، دینامیکی و پیوند هیدروژنی در سیالات آب ومتانول خالص محدود شده در نانوحفره صفحه ای گرافیتی..... ۱۶۶
۴-۲-نتایج بررسی اثر کاهش چگالی و نحوه تشکیل حباب در سیالات آب ومتانول خالص محدود شده، مشاهده انتقال فاز مرتبه اول در سامانه ی متانول محدود شده..... ۱۶۹
۴-۳-نتایج شبیه سازی مخلوط آب و متانول در حالت توده ای و محدود شده ..... ۱۷۰
۴-۴-چند پیشنهاد برای ادامه فعالیت تحقیقاتی در آینده..... ۱۷۳

**پیوست الف : معرفی نرم افزار DL_POLY**

الف-۱-ساختار کلی برنامه DL_POLY..... ۱۷۴
الف-۲-نحوه نصب برنامه DL_POLY..... ۱۷۵
الف-۳- معرفی فایل های ورودی و خروجی برنامه های DL_POLY..... ۱۷۵
الف-۳-۱- معرفی فایلهای ورودی برنامه DL_POLY..... ۱۷۶
الف-۳-۲- معرفی فایلهای خروجی برنامه DL_POLY..... ۱۷۷

**پیوست ب : فایل های ورودی تهیه شده در این پژوهش**

ب-۱- فایل CONFIG..... ۱۷۹
ب-۲- فایل CONTROL..... ۱۸۰

**مراجع**..... ۱۸۱
**چکیده انگلیسی (Abstract)**..... ۲۰۳

## فهرست شکل ها

**عنوان** **صفحه**


شکل ۱-۱- نانو حفره های صفحه ای (راست) و استوانه ای(چپ) [۵]. ۴

شکل ۱-۲- انتقال فاز مرتبه اول سیال آب محدود شده در نانولوله کربنی چند دیواره [۱۵]. ۶

شکل ۱-۳- ویسکوزیته به عنوان تابعی از چگالی در دو نوع نانوحفره صفحه ای (راست) و نانو حفره استوانه ای (چپ) با پهناهای مختلف در دمای ۲۹۸ کلوین [۲۰]. ۷

شکل ۱-۴- اثر برهمکنش سیال - دیواره برروی پروفایل چگالی سیال آب محدود شده [۲۲]. ۸

شکل ۱-۵-پتانسیل بین مولکولی از نوع لنارد- جونز، $H$ فاصله بین دو صفحه محدود کننده است. ۹

شکل ۱-۶- تابع توزیع شعاعی کرات سخت در دو اندازه متفاوت در یک مخلوط دوتایی با کسر مولی یکسان، نتایج شبیه سازی [۲۳] با خط(□) و نتایج نظری [۲۴] با (●) مشخص شده است. ۱۰

شکل ۱-۷- نحوه ی استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی برای بررسی خواص آب محدود شده [۴۰]. ۱۳

شکل ۱-۸- نمایی ساده از دستگاه نیروی سطحی مورد استفاده برای بررسی سیالات محدود شده بین ورقه های میکا. ۱۴

شکل ۱-۹- نمایی از نانو حفره ناهموار با پهنای $H$، استفاده شده در مرجع [۵۸]. ۱۸

شکل ۱-۱۰- نمای کلی از مراحل شبیه سازی دینامیک مولکولی. ۲۰

شکل ۱-۱۱- پتانسیل لنارد- جونز بر حسب فاصله مولکولی. ۲۳

شکل ۱-۱۲- الگوریتم ورله (شکل بالا) و الگوریتم جهش قورباغه ای ورله (شکل پایین). متغیر های ذخیره شده با خانه های رنگی نشان داده شده اند [۶۸]. ۲۶

شکل ۱-۱۳- شرایط مرزی دوره ای در سه بعد. ۲۸

شکل ۱-۱۴- انواع مختلف سلولهای دوره ای. ۲۹

شکل ۱-۱۵- مقایسه پتانسیل بلند برد الکتروستاتیک با پتانسیل کوتاه برد واندروالسی برای یک ذره مرجع و ایجاد مشکل برهم کنش ناخواسته یک ذره با تصویر خودش در سامانه های دوره ای [۶۸]. ۳۱

شکل ۱-۱۶- اضافه کردن توزیع بار گاوسی در فضای حقیقی اطراف مجموعه اولیه بارها و اضافه کردن یک توزیع گاوسی دیگر در فضای وارون برای خنثی کردن توزیع اول [۷۴]. ۳۱

شکل ۱-۱۷- تابع توزیع شعاعی در جامدات (الف)، مایعات (ب) و گازها (ج) [۷۵]. ۳۴

شکل ۱-۱۸- در نظر گرفتن یک پوسته کروی به ضخامت $dr$ در اطراف اتم مرکزی قرار داده شده در مبدا مختصات برای توصیف تابع توزیع شعاعی. ۳۵

شکل ۱-۱۹- تابع توزیع شعاعی بر اساس یک لایه مدور به ضخامت $dr$. ۳۶

شکل ۱-۲۰- الگوی کلی تابع میانگین مربع جابجایی در جامد، مایع و گاز ایده آل [۷۸]. ۴۰

شکل ۱-۲۱- شکل تابع خود همبستگی سرعتی نرمال شده در جامد، مایع ،گازایده آل و گاز متراکم [۷۸]. ۴۲

شکل ۱-۲۲- مقادیر متوسط گزارش شده برای زوایا و فواصل پیوند هیدروژنی در آب مایع [۹۸]. ۴۵

شکل ۲-۱- مدل slab تهیه شده با لایه های موازی گرافیت در این پژوهش که در بعد z محدود شده است. ۵۷

شکل ۲-۲- نمایی کلی از سل واحد استفاده شده در این رساله به همراه سیال محدود شده در راستای $z$. ۵۸

شکل ۲-۳- نمایی از متانول محدود شده در سامانه $H$=۱۵ Å بعد از رسیدن به تعادل. ۶۰

شکل ۲-۴- مدل های پیشنهادی مختلف برای آب برحسب تعداد جایگاه. ..... ۶۲
شکل ۲-۵- مدل سه جایگاهی SPC/E بر حسب برچسب های اتمی مورد استفاده در این پژوهش. ..... ۶۳
شکل ۲-۶- مولکول متانول بر حسب برچسب های اتمی مورد استفاده در این پژوهش ..... ۶۴
شکل ۲-۷- نمودار های مربوط به ۱ ns تحول زمانی $E_{tot}$ و دما برای متانول محدود شده در سامانه با $H = ۱۵$ Å در دمای ۳۰۰K. ..... ۶۸
شکل ۲-۸- تصاویر جانبی از سامانه های به تعادل رسیده آب محدود شده در پهناهای مختلف؛ تصویر پائین مربوط به شبیه سازی آب در حالت تودهای می باشد. ..... ۷۰
شکل ۲-۹- تصاویر جانبی از سامانه های به تعادل رسیده متانول محدود شده در پهناهای متخلف؛ تصویر پائین سمت چپ مربوط به شبیه سازی سامانه توده ای متانول می باشد. ..... ۷۱
شکل ۲-۱۰- پروفایل چگالی عرضی مولکولهای آب محدود شده بر حسب برچسب های اتمی در $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ K ..... ۷۲
شکل ۲-۱۱- انرژی برهم کنش یک مولکول آب با یک اتم کربن (●) به عنوان تابعی از فاصله O...C برای مولکولهای آب در جهات مختلف [۲۱۱]. ..... ۷۳
شکل ۲-۱۲- نحوه جهت گیری مولکولهای آب نسبت به دیواره گرافیتی. ..... ۷۴
شکل ۲-۱۳- (الف )نمایی از سامانه آب محدود شده در $H = ۷$ Å (زاویه دید در راستای z ) در بین لایه های گرافیت. (ب) نمایی از سامانه آب محدود شده در $H = ۷$ Å (زاویه دید در راستای z ) بدون لایه های گرافیت. (ج) نمایی دیگر از ۱۲ مولکول آب انتخابی و چرخش ۹۰ درجه آنها حول محور y. ..... ۷۶
شکل ۲-۱۴- پروفایل چگالی عرضی مولکولهای متانول محدود شده بر حسب برچسب های اتمی در $H$ های مختلف. ..... ۷۸
شکل ۲-۱۵-(الف) پروفایل چگالی عرضی، (ب) پروفایل چگالی عرضی نرمال شده، برای مولکولهای متانول محدود شده بر حسب مختصات مرکز جرم در $H$ های مختلف. ..... ۷۹
شکل ۲-۱۶- فاصله غیر قابل دسترس مولکول های متانول در بین لایه های گرافیتی برحسب فاصله بین دیواره ها..... ۸۰
شکل ۲-۱۷- تابع توزیع شعاعی جانبی اکسیژن- اکسیژن مولکولهای آب محدود شده در سامانه هایی با $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ کلوین. ..... ۸۱
شکل ۲-۱۸- تابع توزیع شعاعی جانبی اکسیژن- هیدروژن مولکولهای آب محدود شده در سامانه هایی با $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ K. ..... ۸۱
شکل ۲-۱۹- تابع توزیع شعاعی جانبی هیدروژن- هیدروژن مولکولهای آب محدود شده در سامانه هایی با $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ K. ..... ۸۲
شکل ۲-۲۰- تابع توزیع شعاعی جانبی جفت اتمهای مولکولهای آب در حالت توده ای در دمای ۳۰۰ K و فشار ۱ atm ..... ۸۲
شکل ۲-۲۱- تابع توزیع شعاعی جانبی اکسیژن- اکسیژن مولکولهای آب محدود شده، در لایه مجاور دیواره ها (الف)، در لایه های مختلف سامانه ی $H = ۱۰$ Å (ب) و سامانه ی $H = ۱۵$ Å (ج). ..... ۸۴

شکل ۲-۲۲- توابع توزیع شعاعی جانبی اکسیژن- اکسیژن (الف) و کربن-کربن (ب) برای مولکولهای متانول محدود شده در سامانه هایی با $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ K. ۸۶
شکل ۲-۲۳- توابع توزیع شعاعی جایگاه های اتمی متانول در حالت توده ای در دو دمای ۳۰۰ K و ۱۸۰ K در فشار ۱ atm. ۸۶
شکل ۲-۲۴- تابع توزیع شعاعی جانبی بین مختصات مرکز جرم مولکولهای متانول محدود شده در سامانه هایی با $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ K. ۸۷
شکل ۲-۲۵- تابع توزیع شعاعی مختصات مرکز جرم مولکولهای متانول در دو دمای ۳۰۰ K و ۱۸۰ K و مولکولهای متانول محدود شده در سامانه با $H$ = ۳۰ Å. ۸۷
شکل ۲-۲۶- نحوه چیدمان مولکولهای متانول در نزدیک دیواره گرافیتی در سامانه های $H$ = ۷ Å و $H$ = ۱۰ Å. ۸۸
شکل ۲-۲۷- برهم نهی تصاویر لحظه ای پشت سرهم از نحوه حرکت یک مولکول آب انتخابی از لایه مولکولهای آب مجاور دیواره گرافیتی در سامانه هایی با $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ K (اندازه متفاوت اتمها نشان می دهد که مقیاس شکلها یکی نیست ). ۹۰
شکل ۲-۲۸- (الف) مقایسه مولفه های میانگین مربع جابجایی (MSD) در راستاهای مختلف در هر سامانه آب محدود شده با $H$ معین در دمای ۳۰۰ K؛ (ب) مقایسه مقادیر هر یک از مولفه های MSD برای سامانه هایی با $H$ های مختلف و سامانه آب توده ای در دمای ۳۰۰ K. ۹۲
شکل ۲-۲۹- مولفه های مختلف تابع خودهمبستگی سرعتی نرمال شده در هر یک از سامانههای آب محدود شده در دمای ۳۰۰ K. ۹۴
شکل ۲-۳۰- مقایسه مولفه های تابع خودهمبستگی سرعتی نرمال شده برای سامانه هایی با $H$ های مختلف و سامانه آب توده ای در دمای ۳۰۰ K. ۹۵
شکل ۲-۳۱- مقایسه مولفه های میانگین مربع جابجایی (MSD) برای سامانه هایی با $H$ های مختلف در دمای ۳۰۰ K و سامانه متانول تودهای در دو دمای ۳۰۰ K و ۱۸۰ K. ۹۷
شکل ۲-۳۲- مقایسه مولفه های مختلف تابع خودهمبستگی سرعتی (VACF) نرمال شده برای سامانه هایی با $H$ های مختلف و سامانه متانول توده ای در دمای ۳۰۰ K. ۹۹
شکل ۲-۳۳- تصاویر گرفته شده از بالا (در راستای $z$)از سامانه $H$ = ۷ Å در دمای ۳۰۰ کلوین با تعداد مولکولهای آب متفاوت. ۱۰۷
شکل ۲-۳۴- تصاویر گرفته شده از بالا (در راستای $z$)از سامانه $H$ = ۱۰ Å در دمای ۳۰۰ کلوین با تعداد مولکولهای آب متفاوت. ۱۰۸
شکل ۲-۳۵- تصاویر گرفته شده از بالا (در راستای $z$)از سامانه $H$ = ۱۵ Å در دمای ۳۰۰ کلوین با تعداد مولکولهای آب متفاوت. ۱۰۹
شکل ۲-۳۶- تصاویر گرفته شده از بالا (در راستای $z$)از سامانه $H$ = ۲۰ Å در دمای ۳۰۰ کلوین با تعداد مولکولهای آب متفاوت. ۱۱۰
شکل ۲-۳۷- ادامه تصاویر گرفته شده از بالا (در راستای $z$)از سامانه $H$ = ۲۰ Å در دمای ۳۰۰ کلوین با تعداد مولکولهای آب متفاوت. ۱۱۱

شکل ۲-۳۸-(الف) ساختارگزارش شده برای آب در مرجع [۲۰۰] با کمینه انرژی، (ب) ساختار مشاهده شده در این پژوهش و(ج) نحوه قرارگیری مولکولها در دو ساختار (الف) و(ب) در دیدی با زاویه حاده نسبت به دیواره ها برگرفته از مرجع [۲۰۰] ..... ۱۱۳
شکل ۲-۳۹- تابع توزیع شعاعی جانبی برای دو سامانه با پهنای یکسان $H = ۷$ Å در چگالی های موثر متفاوت..... ۱۱۴
شکل ۲-۴۰-بررسی روند تغییرات مولفه جانبی تنسور فشار با چگالی موثر در سامانه های آب محدود شده با $H$ های مختلف در دمای ثابت ۳۰۰ K..... ۱۱۵
شکل ۲-۴۱-بررسی روند تغییرات مولفه جانبی تنسور فشار با چگالی موثر در سامانه ی متانول محدود شده با پهنای $H = ۱۵$ Å در دمای ثابت ۳۰۰ K..... ۱۱۷
شکل ۲-۴۲- تصاویر گرفته شده از بالا (در راستای z) و جانبی از سامانه $H = ۱۵$ Å در دمای ۳۰۰ کلوین برای سامانه های A، B و C مطابق با جدول (۲-۱۷)..... ۱۱۸
شکل ۲-۴۳- تصاویر گرفته شده از بالا (در راستای z) و جانبی از سامانه $H = ۱۵$ Å در دمای ۳۰۰ کلوین برای سامانه های D، E و F مطابق با جدول (۲-۱۷)..... ۱۱۹
شکل ۲-۴۴- تابع توزیع شعاعی جانبی متانول-متانول برای سامانه های متانول محدود شده با تعداد مولکولهای مختلف. ..... ۱۲۱
شکل ۲-۴۵- بررسی تابع میانگین مربع جابجایی جانبی مولکولهای متانول در سامانه های متانول محدود شده باتعداد مولکولهای مختلف..... ۱۲۲
شکل ۲-۴۶-بررسی مقادیر شاخص لیندمن در سامانه های متانول محدود شده در $H = ۱۵$ Å با چگالی های متفاوت. ..... ۱۲۳
شکل ۲-۴۷- بررسی اثر میدان الکتریکی بر روی حباب تشکیل شده در سامانه آب محدود شده..... ۱۲۴
شکل ۲-۴۸- بررسی اثردما بر روی حباب تشکیل شده در سامانه متانول محدود شده (سامانه F جدول ۲-۱۷) در دو دمای ۱۰۰و ۳۵۰ K..... ۱۲۵
شکل ۲-۴۹- بررسی نحوه تغییرات شاخص لیندمن در سامانه متانول محدود شده (سامانه F جدول ۲-۱۷)..... ۱۲۶
شکل ۲-۵۰- بررسی اثردما بر روی مولفه جانبی تنسور فشار در سامانه های متانول محدود شده با پهنای $H = ۱۵$ Å در چگالی های مختلف. ..... ۱۲۶
شکل ۲-۵۱- بررسی اثر کشش سطحی بر روی حباب تشکیل شده در سامانه های آب و متانول محدودشده (اولین سامانه ها بعد از اسپینودال). ..... ۱۲۷
شکل ۲-۵۲- تصاویر گرفته شده (در راستای z) از سامانه هایی با پهناهای ($H$) مختلف در دمای ۳۰۰ کلوین با تعداد مولکولهای متانول ثابت..... ۱۳۰
شکل ۲-۵۳- تابع توزیع شعاعی جانبی مولکولهای متانول براساس مختصات مرکز جرم برای سامانه های تهیه شده در جدول (۲-۱۸)..... ۱۳۱
شکل ۲-۵۴- بررسی توابع میانگین مربع جابجایی در سه سامانه ی ۸، ۹و ۱۰ Å. ..... ۱۳۲
شکل ۲-۵۵- بررسی مقدار شاخص لیندمن برای سامانه های تهیه شده در جدول (۲-۱۸)..... ۱۳۲
شکل ۳-۱- مقایسه چگالی مخلوط آب و متانول در کسرمولی های مختلف متانول بدست آمده در این رساله(●)، با مقادیر گزارش شده شبیه سازی (●) [۲۰۹]، تجربی (▲)[۲۶۰] و (★) [۲۶۱]..... ۱۳۷

شکل ۳-۲- مقایسه کمیت حجم مولی اضافی مخلوط آب و متانول در کسرمولی های مختلف متانول بدست آمده در این رساله (●) با مقادیرتجربی گزارش شده (▲) [۲۶۴] و (★) [۲۶۵]..... ۱۳۹
شکل ۳-۳- مقایسه کمیت حجم مولی اضافی مخلوط آب و متانول در کسرمولی های مختلف متانول با استفاده از شبیه سازی برای مدل های مختلف آب با داده تجربی [۲۶۶]..... ۱۳۹
شکل ۳-۴- مقایسه کمیت آنتالپی مولی اضافی مخلوط آب و متانول در کسرمولی های مختلف متانول بدست آمده در این رساله (●) با مقادیر گزارش شده شبیه سازی (●) [۲۰۹] وتجربی (▲) [۲۶۷]..... ۱۴۱
شکل ۳-۵- بررسی اثر افزایش کسر مولی متانول بر روی تابع توزیع شعاعی مولکولهای آب در مخلوط توده ای..۱۴۲
شکل ۳-۶- بررسی اثر افزایش کسر مولی متانول بر روی تابع توزیع شعاعی مولکولهای متانول در مخلوط توده ای. ..... ۱۴۲
شکل ۳-۷- نحوه تغییر تابع میانگین مربع جابجایی مولکولهای آب در مخلوط دوتایی آب و متانول با افزایش کسر مولی متانول..... ۱۴۴
شکل ۳-۸- نحوه ی تغییر تابع میانگین مربع جابجایی مولکولهای متانول در مخلوط دوتایی آب و متانول با افزایش کسر مولی متانول..... ۱۴۵
شکل ۳-۹- نحوه ی تغییرات تعداد پیوند هیدروژنی در مخلوط دوتایی آب و متانول در حالت توده ای..... ۱۴۷
شکل ۳-۱۰- نحوه ی تغییرات اختلاف بین تعداد پیوند هیدروژنی قبل و بعد از مخلوط شدن در حالت توده ای..... ۱۴۹
شکل ۳-۱۱- پروفایل چگالی عرضی مولکولهای آب در کسرمولیهای مختلف متانول در مخلوط دوتایی محدود شده در $H = ۲۰$ Å..... ۱۵۱
شکل ۳-۱۲- پروفایل چگالی عرضی مولکولهای متانول در کسرمولیهای مختلف متانول در مخلوط دوتایی محدود شده در $H = ۲۰$ Å..... ۱۵۲
شکل ۳-۱۳- پروفایل چگالی عرضی مولکولهای آب در کسرمولیهای مختلف متانول در مخلوط دوتایی محدود شده در $H = ۱۰$ Å..... ۱۵۳
شکل ۳-۱۴- پروفایل چگالی عرضی مولکولهای متانول درکسرمولیهای مختلف متانول در مخلوط دوتایی محدود شده در $H = ۱۰$ Å..... ۱۵۳
شکل ۳-۱۵-نحوه چیدمان مولکولهای متانول (کربن ها با رنگ فیروزه ای) و آب درکسرمولیهای۰/۲ ، ۰/۶ و ۰/۹ متانول در مخلوط دوتایی محدود شده در $H = ۱۰$ Å..... ۱۵۴
شکل ۳-۱۶-نحوه چیدمان مولکولهای متانول (کربن ها با رنگ فیروزه ای) و آب درکسرمولیهای۰/۲ ، ۰/۶ و ۰/۹ متانول در مخلوط دوتایی محدود شده در $H = ۲۰$ Å..... ۱۵۵
شکل ۳-۱۷- بررسی اثر افزایش کسر مولی متانول بر روی تابع توزیع شعاعی جانبی مولکولهای آب در مخلوط محدود شده در $H = ۲۰$ Å..... ۱۵۶
شکل ۳-۱۸- بررسی اثر افزایش کسر مولی متانول بر روی تابع توزیع شعاعی جانبی مولکولهای متانول در مخلوط محدود شده در $H = ۲۰$ Å..... ۱۵۷
شکل ۳-۱۹- بررسی اثر افزایش کسر مولی متانول بر روی تابع توزیع شعاعی عرضی مولکولهای آب در مخلوط محدود شده در $H = ۱۰$ Å..... ۱۵۸

شکل ۳-۲۰- بررسی اثر افزایش کسر مولی متانول بر روی تابع توزیع شعاعی مولکولهای متانول در مخلوط محدود شده در $H = ۱۰$ Å ..... ۱۵۹
شکل ۳-۲۱- نحوه ی تغییر تابع میانگین مربع جابجایی مولکولهای آب با افزایش کسرمولی متانول در مخلوط محدود شده برای $H = ۲۰$ Å ..... ۱۶۰
شکل ۳-۲۲- نحوه ی تغییر تابع میانگین مربع جابجایی مولکولهای متانول با افزایش کسرمولی متانول در مخلوط محدود شده برای $H = ۲۰$ Å ..... ۱۶۰
شکل ۳-۲۳- نحوه تغییرات پیوند هیدروژنی در مخلوط دوتایی آب ومتانول محدود شده در سامانه های محدود شده در مقایسه با مخلوط حالت توده ای قبل از اختلاط و بعد از اختلاط. ..... ۱۶۱
شکل ۳-۲۴-نحوه تغییرات اختلاف بین تعداد پیوند هیدروژنی قبل و بعد از مخلوط شدن در سامانه های توده ای و محدود شده ..... ۱۶۲
شکل الف-۱- فایلهای ورودی (سمت چپ) و فایلهای خروجی (سمت راست) برنامه DL_POLY [۲۷۷]..... ۱۷۶

## فهرست جدول ها

**عنوان** **صفحه**


جدول ۲-۱-تعداد مولکولهای سیال محدود شده در نانوحفره با پهناهایی مختلف و چگالی های متناظر با آنها در این پژوهش. ..... ۶۱

جدول ۲-۲- مشخصات و پارامترهای مدل SPC/E [۱۹۴] برای شبیه سازی آب..... ۶۲

جدول ۲-۳- پارامترهای غیر پیوندی برای متانول براساس میدان نیروی OPLS-AA [۶۷]..... ۶۴

جدول ۲-۴- پارامترهای کششی پیوندی برای متانول براساس CHARMM/22 [۶۷]..... ۶۵

جدول ۲-۵- پارامترهای خمشی زاویه ای برای متانول براساس CHARMM/22 [۶۷]..... ۶۵

جدول ۲-۶-مقادیر پارامترهای حرکت پیچشی (چرخش حول پیوند) برای متانول [۶۷و۱۹۷]..... ۶۵

جدول ۲-۷- پارامترهای لنارد- جونز برای برهم کنش های کربن–کربن دیواره گرافیتی [۲۰۱]..... ۶۵

جدول ۲-۸- فاصله بین خارجی ترین پیک پروفایل چگالی عرضی تا دیواره گرافیتی ..... ۷۵

جدول ۲-۹- مقادیر مولفه های جانبی و قائم تنسور فشار برای سامانه های آب محدود شده در دمای K ۳۰۰..... ۸۵

جدول ۲-۱۰- ضرایب خودنفوذی محاسبه شده برای سامانه های آب مورد مطالعه با استفاده از توابع MSD و VACF (سامانه های محدود شده در دمای K ۳۰۰ می باشند)..... ۹۵

جدول ۲-۱۱- ضرایب خودنفوذی محاسبه شده برای سامانه های متانول مورد مطالعه با استفاده از توابع MSD و VACF (سامانه های محدود شده در دمای K ۳۰۰ می باشند)..... ۱۰۰

جدول ۲-۱۲- مقادیر مولفه های جانبی و قائم تنسور فشار برای سامانه های متانول محدود شده در دمای K ۳۰۰ ..... ۱۰۰

جدول ۲-۱۳- مقادیر متوسط پارامترهای پیوند هیدروژنی در سامانه های آب مورد مطالعه..... ۱۰۱

جدول ۲-۱۴- مقادیر متوسط پارامترهای پیوند هیدروژنی در سامانه های متانول مورد مطالعه ..... ۱۰۱

جدول ۲-۱۵- تعداد و طول عمر متوسط پیوند هیدروژنی محاسبه شده برای سیالات محدود شده و توده ای آب و متانول حاصل از شبیه سازی های تحقیق حاضر..... ۱۰۳

جدول ۲-۱۶-مشخصات سامانه های آب محدود شده تهیه شده برای بررسی اثر چگالی در دمای K ۳۰۰..... ۱۰۶

جدول ۲-۱۷-مشخصات سامانه های متانول تهیه شده برای بررسی اثر چگالی در فضای محدود شده در دمای K ۳۰۰. ..... ۱۱۶

جدول ۲-۱۸-مقادیرچگالی هندسی، متوسط تعداد پیوند هیدروژنی، طول عمر متوسط پیوند هیدروژنی و مولفه های تنسور فشار در سامانه های متانول محدود شده با $H$ های مختلف در دمای K ۳۰۰..... ۱۲۸

جدول ۳-۱- مقادیر چگالی مخلوط آب و متانول برحسب کسر مولی های مختلف از متانول ..... ۱۳۷

جدول ۳-۲-مقایسه مقادیر متوسط کمیت آنتروپی مولی اضافی ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) درمخلوط آب ومتانول برای مدل های مختلف آب [۲۶۶] با مقادیر تجربی [۲۶۷،۲۷۳و۲۷۴]..... ۱۴۶

جدول ۳-۳-مقایسه مقادیر متوسط کمیت انرژی آزاد مولی اضافی ($kJ\ mol^{-1}$) درمخلوط آب ومتانول برای مدل SPC/E آب [۲۶۶]..... ۱۴۸

جدول ۳-۴- خلاصه کمیت های مختلف گزارش شده برای مخلوط آب و متانول برحسب کسر مولی های مختلف از متانول در روشهای تجربی و شبیه سازی..... ۱۴۹

جدول ۳-۵- تعداد مولکولها در سامانه های محدود شده مخلوط دوتایی آب–متانول در این تحقیق..... ۱۵۰

جدول ۳-۶ خلاصه کمیت های بدست آمده برای مخلوط آب و متانول محدود شده برحسب کسر مولی های مختلف از متانول در این رساله..... ۱۶۲

## چکیده

با توجه به اهمیت سیالات محدوده شده و کاربرد های فراوان آنها، در این رساله به بررسی شبیه سازی سیالات محدود شده آب و متانول به صورت خالص و مخلوط آنها در بین لایه های گرافیتی پرداخته شده است. همه سامانه ها تحت شرایط یکسان شبیه سازی اجرا و با هم مقایسه شدند. از مزیت های این پژوهش می توان به استفاده از روش جمع اوالد سه بعدی، کاهش هزینه محاسباتی و استفاده از شعاع قطع یکسان برای سامانه هایی با اندازه های مختلف اشاره کرد. ابتدا سامانه هایی با فاصله‌های بین صفحه‌ای مختلف($H$) و هدفمند (برای سیال آب محدود شده سامانه هایی با $H$ های ۷، ۱۰، ۱۵و ۲۰Å و برای متانول محدود شده سامانه هایی با $H$ های ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰Å) جهت بررسی دقیق تر اثر محدودیت بر روی سیال های مورد مطالعه تهیه و نحوه‌ی تعیین چگالی در سیال محدود شده بررسی شد.کلیه خواص مورد مطالعه در این پژوهش برای سامانه های محدود شده از قبیل پروفایل چگالی عرضی، تابع توزیع شعاعی جانبی، میانگین مربع جابجایی جانبی، تابع خود همبستگی سرعتی جانبی و همچنین تعداد و طول عمرپیوند هیدروژنی با استفاده از میانگین‌گیری نهایی نتایج حاصل از چندین اجرای متوالی در مجموعه $NVE$ محاسبه شده‌اند. برای بررسی دقیق تر سامانه های محدود شده در حالت خالص و مخلوط و مقایسه آنها با سامانه های توده ای، علاوه بر سامانه های محدود شده سیالات آب و متانول، سامانه های توده ای هریک از آنها نیز مورد شبیه سازی قرار گرفت. در بخش اول این رساله به بررسی نتایج بدست آمده از شبیه سازی دینامیک مولکولی سیالات محدود شده آب و متانول به صورت خالص پرداخته شده است. نتایج ساختاری بدست آمده در این بخش حاکی از تشکیل لایه های منظم مولکولی در بین صفحه های گرافیتی محدود کننده می باشد. تعداد لایه های مجزای تشکیل شده بسته به پهنای نانوحفره متغیر است. نتایج دینامیکی بدست آمده نشان می دهد که با کاهش پهنای نانوحفره، سیال رفتاری دینامیکی شبیه به جامدات از خود نشان می دهد. در ادامه مقادیر ضرایب خود نفوذی محاسبه شد. بررسی ساختار مولکولهای آب محدود شده در سامانه $H = ۷$ Å در دمای ۳۰۰ K نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار های شش وجهی یا هگزاگونال از مولکولهای آب می باشد. این ساختار شش وجهی مولکولهای آب یک ساختار غیر مسطح است که باکاهش چگالی یک تغییر فاز ساختاری از حالت شش وجهی به لوزی شکل مشاهده شد. نتایج بررسی تغییرات پیوند هیدروژنی در سامانه های آب محدود شده نشان داد که با کاهش پهنای نانوحفره، تعداد پیوند هیدروژنی تشکیل شده نیز کاهش می یابد. در حالی که تعداد پیوند هیدروژنی در سامانه های متانول محدود شده به پهنای نانوحفره وابسته نیست. نتایج انتهای بخش اول این رساله نشان داد که در سامانه های آب و متانول با کاهش چگالی در پهنای نانوحفره ثابت، فضاهای خالی یا حباب در این سامانه ها بوجود می آید. مطالعات قبلی صورت گرفته در این زمینه از تشکیل این حباب تحت عنوان تبخیر شدن یاد می کنند، ولی در این رساله با استفاده از بررسی‌های صورت گرفته و شواهد ارائه شده در این بخش اثبات می گردد که این تشکیل حباب ناشی از پدیده کشش سطحی است و تبخیر در آن نقشی ندارد. نتایج بررسی اثر کاهش چگالی در پهنای نانو حفره متغیر در سامانه های متانول محدود شده نشان داد که با افزایش پهنای نانو حفره یک تغییر فاز مرتبه اول جامد به مایع در این سامانه ها اتفاق می افتد. در بخش دوم این رساله به بررسی مخلوط آب و متانول در دو حالت توده ای و محدود شده در سامانه هایی با پهناهای ۱۰ و۲۰Å در کسر مولی های مختلف متانول پرداخته شد. نتایج بدست آمده از بررسی کمیت حجم مولی اضافی، کمیت آنتالپی مولی اضافی و ضرایب خود نفوذی مخلوط آب و متانول در حالت توده ای نشان داد که روش های شبیه سازی با استفاده از پارامترهای میدان نیروی موجود قادر به پیش بینی مقادیر تجربی کمیت آنتالپی مولی اضافی و ضرایب خود نفوذی نیستند. بررسی کمیت های اضافی در مخلوط آب و متانول در حالت توده ای بیانگر این است که در کسر مولی بین ۰/۵ تا ۰/۶ شاهد تشکیل یک ساختار منظم ناپایدار می باشیم به طوری که انحراف مثبت مشاهده شده از قانون رائول درحالت تجربی و کمینه تعداد پیوند هیدروژنی اضافی محاسبه شده در این رساله در کسر مولی ۰/۵ تائید کننده آن می باشد. در ادامه به بررسی مخلوط آب و متانول در حالت محدود شده پرداخته شد. نتایج بررسی های ساختاری حاکی از این است که با افزایش محدودیت در سامانه های محدود شده (از ۱۰ به ۲۰ Å) چیدمان مولکولهای آب و متانول کاملاً متفاوت می شود به طوریکه با افزایش کسر مولی متانول در سامانه ۲۰ Å شاهد جدایی دوفاز ولی در سامانه ۱۰ Å برعکس شاهد امتزاج بهتر هستیم. نتایج بررسی تابع توزیع شعاعی جانبی در سامانه های محدود شده نشان می دهد که با افزایش کسر مولی متانول در سامانه ی محدود شده، ساختارهای منظمی تشکیل می گردد. بررسی رفتار دینامیکی مولکولهای آب و متانول در مخلوط محدود شده در این سامانه ها نشان داده است که کمینه نفوذ مولکولهای آب، در کسر مولی ۰/۶ متانول رخ می دهد. این مشاهده مشابه با حالت توده ای می باشد ولی کمینه نفوذ مولکولهای متانول بر خلاف حالت توده ای در کسر مولی ۰/۳ متانول رخ می دهد. در نهایت به بررسی کمیت تعداد پیوند هیدروژنی اضافی در سیالات محدود شده و توده ای پرداخته شد. بررسی های انجام شده نشان داد که عامل محدودیت روی نقطه ی کمینه تاثیری ندارد.



**لغات کلیدی:** سیالات محدود شده، نانوحفره‌ی صفحه ای ، شبیه سازی دینامیک مولکولی، مخلوط آب –متانول، پیوند هیدروژنی

# فصل اول
# سیالات محدود شده؛ کاربردها و روشهای مطالعه

**مقدمه**

فناوری نانو، پدیده‌ای نوظهور و یکی از اجزای کلیدی پیشرفتهای فنی قرن حاضر است. اساس کار فناوری نانو بهبود، توسعه و به‌کارگیری ساختارها و ابزارهایی با اندازه یک تا صد نانومتر می‌باشد. در این مقیاس‌ها خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدیدی در مقایسه با مواد میکرو ساختار پدیدار می‌گردد. واژه نانو از لغت یونانی نانوس به معنای « کوتوله[1] » گرفته شده است. تامسی کنی[2]، محقق دانشگاه استنفورد این مقیاس را چنین توصیف می-کند: "اندازه ای که ناخن‌های شما در یک ثانیه رشد می‌کند". امروزه این واژه برای توضیح جامع تمامی فعالیت‌های انجام شده در ابعاد اتمی و مولکولی که کاربردی در دنیای حقیقی داشته باشند به کار می‌رود [۱-۳].

در حقیقت " فناوری نانو پهنه‌ای از علم است که در آن ابعادی در حدود یک دهم تا چندصد نانومتر نقش کلیدی ایفا می کند ". در واقع این تعریف آلبرت فرانکس[3]، تمامی زمینه‌های نانو را در بر می‌گیرد. امکان مهندسی در مقیاس مولکولی برای اولین بار توسط ریچارد فاینمن[4]، برنده جایزه نوبل فیزیک، مطرح شد. فاینمن طی یک سخنرانی در انستیتو تکنولوژی کالیفرنیا در سال ۱۹۵۹ اشاره کرد که اصول و مبانی فیزیک امکان ساخت اتم به اتم

---

[1] Dwarf

[2] Tomsy Keni

[3] Albert Franks

[4] Richard Feynman

مواد را رد نمی کند. وی اظهار داشت که می توان با استفاده از ماشینهای کوچک، ماشینهایی به مراتب کوچکتر ساخت و سپس این ابعاد را تا ابعاد خود اتم ادامه داد. هدف فناوری نانو، ساخت و بهره برداری از خواص مواد با کنترل ساختارآنها در ابعاد اتمی، مولکولی و ابرمولکولی است. رفتار مواد در محدوده نانومتری نسبت به رفتار مواد توده ای تفاوت عمده ای دارد و الزاماً با رفتارهای مشاهده شده در اندازه های بزرگ قابل مقایسه نیست. تغییرات مهم رفتاری صرفاً به خاطر کاهش ابعاد اتفاق نمی افتد، بلکه به خاطر پدیده های ذاتی دیگری نظیر اثرات سطحی و... می باشد [۴].

همان طور که می دانیم فناوری نانو شاخه های مختلفی دارد که چون موضوع این تحقیق به سیالات محدود شده در فضای نانو اختصاص دارد، لذا لازم می دانیم که مختصری به اهمیت مطالعه و کاربرد سیالات محدود شده بپردازیم.

### ۱-۱- سیالات محدود شده در فضای نانو

همان طور که گفته شد سامانه های نانو خواص بسیار متفاوتی از سامانه های ماکروسکوپی نشان می دهند، به طوری که نتایج حاصل از شبیه سازی سامانه های ماکروسکوپی را نمی توان به آنها بسط داد. یکی از این سامانه ها که اخیراً مورد توجه پژوهشگران و محققان علم نانو قرار گرفته است، سیالات محدود شده[۱] در نانو حفره ها[۲] می باشد. اصطلاح نانو حفره به حفره هایی اطلاق می شود که ابعاد یا حداقل یک بعد آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد و به سیال ماکروسکوپی که در این حفره ها محبوس شده باشد اصطلاحاً سیال محدود شده در نانوحفره می گویند. نانو حفره ها از لحاظ هندسی دارای اشکال مختلفی از قبیل صفحه ای[۳]، استوانه ای[۴]، کروی[۵] و... می باشند. نانو حفره های صفحه ای در یک بعد ، نانو حفره های استوانه ای مانند نانو لوله های کربنی در دو بعد و نانو حفره های کروی مانند فولرن یا باکی بال ها در هر سه بعد در مقیاس نانو (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) می باشند.از بین نانو حفره های مختلف، نانو حفره های صفحه ای و استوانه ای در مطالعات نظری و شبیه سازی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند که در شکل (۱-۱)آورده شده است [۵]. در نانو حفره های صفحه ای، سیال تنها در یک بعد محدود شده است و دو بعد دیگر آن در حد ماکروسکوپی می باشد.

از جهاتی دیگر نانو حفره ها به دو دسته نانو حفره های باز[۶] و بسته[۷] تقسیم بندی می شوند. نانو حفره های باز به نانو حفره هایی اطلاق می شود که سیال محدود شده در نانو حفره با یک سیال توده ای از جنس خودش در ارتباط است. ولی در نانو حفره بسته، سیال محدود شده امکان خروج از نانو حفره را ندارد. در نانو حفره های بسته چگالی

---

[1] confined fluid

[2] nanopore

[3] slit

[4] cylindrical

[5] spherical

[6] open nanopore

[7] close nanopore