

Molecular Dynamics Simulation of Separation of Water-Acetone Mixture Using Carbon Nanotubes and Investigating the Effect of Nanotubes Size and Applied Pressure on the Separation Process

J. Azamat

Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Faculty of Basic Sciences,
Farhangian University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) j.azamat@cfu.ac.ir

(Received July 17, 2019 Accepted Dec. 26, 2019)

To cite this article:

Azamat, J. 2020. "Molecular dynamics simulation of separation of water-acetone mixture using carbon nanotubes and investigating the effect of nanotubes size and applied pressure on the separation process" Journal of Water and Wastewater, 31(4), 27-39. Doi: 10.22093/wwj.2019.194617.2899. (In Persian)

Abstract

In many industrial processes, the acetone solvent is mixed with water in various proportions, and it is not possible to separate these mixtures without consuming a great deal of cost and energy. Nowadays, scientists are looking at some methods to separate solvents more efficiently without consuming too much energy. Therefore, given the importance of different solvent separation processes and their reuse in industry, in this research, for the first-time molecular dynamics simulation of water-acetone mixture separation using armchair carbon nanotube was performed. To separate the water-acetone mixture, the (5,5) and (6,6) armchair carbon nanotube was used so that these nanotubes acted as a separator filter for the water-acetone mixture. For this, we used molecular dynamics simulation method. Also, the hydrostatic pressure, as an external force, was applied to the desired system to separate water and acetone from each other with selectively passing them through the nanotubes. The results showed that by changing the type of the nanotube, the process of separating this mixture showed a different behavior; so that, this mixture was completely separated using the (5,5) carbon nanotube with small diameter, while in the presence of (6,6) carbon nanotube with large diameter, the separation was not complete and both solvents passed through this type of nanotube in different proportions, which was not desirable. To better understand the results and their interpretation, some analyses including the permeated water or acetone molecules through nanotubes, the density profile, the potential of the mean force, retention time, and hydrogen bonds of the system were also extracted. According to the results of the present study, armchair carbon nanotubes with suitable diameter can be used for separation of some aqueous mixtures, including water-acetone mixture, which will enable us to obtain pure species of each solvent, allowing them to be reused and save costs.

Keywords: Molecular Dynamics Simulation, Carbon Nanotube, Water, Acetone, PMF, Separation.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۴، صفحه: ۳۹-۲۷

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جداسازی مخلوط آب- استون توسط نانولوله‌های کربنی و بررسی تأثیر اندازه نانولوله‌ها و فشار هیدرواستاتیک اعمالی در روند جداسازی

جعفر عظمت

استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران
j.azamat@cfu.ac.ir

(دریافت ۹۷/۴/۲۶ پذیرش ۹۸/۱۰/۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

عظمت، ج.، ۱۳۹۹، " شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جداسازی مخلوط آب- استون توسط نانولوله‌های کربنی و بررسی تأثیر اندازه نانولوله‌ها و فشار هیدرواستاتیک اعمالی در روند جداسازی " مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۴)، ۳۹-۲۷. Doi: 10.22093/wwj.2019.194617.2899

چکیده

در بسیاری از فرایندهای صنعتی، حلال استون به نسبت‌های مختلف با آب مخلوط می‌شود و جداسازی این مخلوط‌ها بدون صرف هزینه و انرژی زیاد ممکن نیست. امروزه پژوهشگران در پی یافتن روش‌هایی هستند که بدون صرف انرژی زیاد، امکان جداسازی کامل تر و بهتر حلال‌ها فراهم شود. لذا با توجه به اهمیت فرایندهای جداسازی حلال‌های مختلف از همدیگر و استفاده دوباره از آنها در صنعت، در این پژوهش برای اولین بار شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جداسازی مخلوط آب- استون با استفاده از نانولوله‌های کربنی صندلی شکل انجام شد. به منظور جداسازی مخلوط آب- استون نانولوله‌های کربنی صندلی شکل با کایرالیته (۵،۵) و (۶،۶) استفاده شد که در واقع نانولوله‌های کربنی به عنوان فیلتر جداکننده برای مخلوط آب- استون عمل کردند. برای این منظور از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شد. همچنین فشار هیدرواستاتیک، به عنوان یک نیروی خارجی، به سیستم مورد نظر اعمال شد تا گونه‌های موجود در سیستم با عبور انتخاب‌پذیر از داخل نانولوله‌ها از همدیگر جدا شوند. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که با تغییر نوع نانولوله، فرایند جداسازی این مخلوط، رفتار متفاوتی نشان می‌دهد، به طوری که با استفاده از نانولوله‌های کربنی (۵،۵) با قطر کوچک‌تر، جداسازی کامل این مخلوط انجام شد، در حالی که در حضور نانولوله‌های کربنی (۶،۶) با قطر بزرگ‌تر، جداسازی به صورت کامل انجام نشد و از هر دو حلال به نسبت‌های مختلف از این نوع نانولوله عبور کردند که مطلوب نبود. برای درک بهتر نتایج و تفسیر آنها، برخی آنالیزها شامل مقدار عبوری مولکول‌های آب و استون، پروفایل دانسیته، پتانسیل نیروی میانگین، زمان بازداری و پیوندهای هیدروژنی بین گونه‌های سیستم نیز استخراج شد. با توجه به نتایج این پژوهش، از نانولوله‌های کربنی با قطر مناسب برای جداسازی برخی مخلوط‌های آبی از جمله مخلوط آب- استون می‌توان استفاده کرد و به گونه‌های خالص هر یک از حلال‌ها دست یافت که این امر باعث استفاده مجدد از آنها و صرفه‌جویی در هزینه‌ها خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانولوله کربنی، آب، استون، پتانسیل نیروی متوسط، جداسازی

۱- مقدمه

عین حال بخش بزرگی از غشاها از فشار هیدرواستاتیک به عنوان نیروی محرکه خارجی برای جداسازی گونه‌های مختلف از همدیگر استفاده می‌کنند. بهبود و کنترل کمی و کیفی تراوایی و میزان

امروزه نانو ساختارها به ویژه نانولوله‌ها به واسطه بازدهی و قابلیت زیاد در فرایندهای جداسازی، کاربردهای بسیار گسترده‌ای به عنوان غشا در بخش‌های مختلف صنعت یافته‌اند (Lee et al., 2011). در

زاویه‌ها و دی‌هدرال‌هایی هستند که بین گونه‌های متصل بهم وجود دارد و به صورت زیر بیان می‌شود

$$U_{\text{bonded}} = \sum_{\text{bond}} \frac{1}{2} k (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{\text{angle}} \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihedral}} k_{\varphi} (1 + \cos(\varphi - \delta)) \quad (1)$$

که در آن

r_{ij} فاصله بین اتم‌ها و r_0 طول پیوند تعادلی، k ثابت پیوندی است. همچنین θ زاویه بین گونه‌ها در طول شبیه‌سازی، θ_0 زاویه تعادلی و k_{θ} ثابت زاویه است. پارامتر k_{φ} ثابت پیچش، φ زاویه پیچش و δ زاویه فاز است. در میدان نیروها برای محاسبه برهم‌کنش‌های غیرپیوندی بین گونه‌های مختلف، از برهم‌کنش‌های واندروالسی و الکترواستاتیکی یا کولمبی استفاده می‌شود که به صورت معادله ۲ تعریف می‌شوند

$$U_{\text{nonbonded}} = U_{\text{vdw}} + U_c = 4\sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \left[\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left[\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^6 - 1 \right] \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

که در آن

r_{ij} فاصله بین دو ذره، ϵ_i و σ_i پارامترهای لنارد-جونز^۲ و q نشانگر بارهای جزئی اتم‌ها است. از سوی دیگر برای محاسبه برهم‌کنش‌های غیرپیوندی بین گونه‌های مختلف در یک سیستم از قوانین ترکیب لورنز-برتوله^۳ استفاده می‌شود که به صورت زیر است

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad \text{و} \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3)$$

در عین حال در شبیه‌سازی، روش‌هایی استفاده می‌شود تا با استفاده از تعداد کمی از اتم‌ها بتوان خواص سیستم‌های واقعی را پیش‌بینی کرد. یکی از این روش‌ها استفاده از شرایط مرزی تناوبی است. به کمک شرایط مرزی متناوب با استفاده از تعداد نسبتاً کمی از ذرات می‌توان یک شبیه‌سازی را به گونه‌ای انجام داد که نیروهای وارد بر ذرات، مشابه شرایط توده یک سیال واقعی باشد.

جداسازی به عنوان پارامترهای تعیین‌کننده میزان کارایی غشا، از اهداف مهم پیشرفت و توسعه این نوع غشاها به‌شمار می‌رود. از سوی دیگر پیشرفت کامپیوترها و تکامل روش‌های محاسباتی همچون دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی، بررسی دقیق این غشاها و کارایی آنها را تسهیل کرده است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در بررسی ساختارهای جدید غشاها و کاربرد آنها در زمینه‌های مختلف همچون تصفیه آب، فرایندهای دارورسانی، غشاهای زیستی و جداسازی حلال‌ها به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود (Heiranian et al., 2015, Cohen-Tanugi and Grossman, 2014, Khataee et al., 2016, Azamat et al., 2018) که این امر موجب کاهش اتلاف وقت و هزینه در بررسی کارایی غشاها شده است. روش‌های شبیه‌سازی از لحاظ کم هزینه بودن، کنترل پذیر بودن و برخی مزایای دیگر نسبت به روش‌های آزمایشگاهی برتر هستند. به صورت واضح‌تر می‌توان گفت شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی دقیق عبور مواد و انطباق آن با تئوری‌های انتقال جرم و بهبود آن و چگونگی کارایی غشاها در ابعاد نانو و مطالعه شرایط عملیاتی خاص که در آزمایشگاه‌ها به صورت عملی امکان پذیر نیست یا ساختارهایی که هنوز به صورت آزمایشگاهی تولید نشده‌اند، استفاده می‌شود (Azamat and Khataee, 2017, Barzegar et al., 2016, Werber et al., 2016, Azamat and Khataee, 2016a) سریع قدرت رایانه‌ها، راهی را برای شبیه‌سازی سیستم‌های گوناگون و فرایندهای فیزیکی در مقیاس اتمی گشوده است.

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی از معادله‌های حرکت نیوتن برای بررسی تحول زمانی سیستم‌ها استفاده می‌کنند. توابع انرژی پتانسیل و میدان نیروی‌های^۱ مختلف آزمایش می‌شوند تا اعتبار نتایج شبیه‌سازی را افزایش دهند. اساس کار شبیه‌سازی، بر مبنای میدان نیروی انتخاب شده برای گونه‌های مورد بررسی است. همان‌طور که در معادله ۱ مشاهده می‌شود، مدل‌های به‌کار رفته در میدان نیروها برای شبیه‌سازی‌های مولکولی بیانگر انرژی پتانسیل سیستم هستند و از دو بخش تشکیل می‌شوند. بخش برهم‌کنش‌های درون مولکولی یا پیوندی و بخش دیگر برهم‌کنش‌های بین مولکولی یا غیرپیوندی.

بخش مربوط به برهم‌کنش‌های درون مولکولی، شامل پیوندها،

¹ Force filed

² Lenard-Jones

³ Lawrence bertoli

آب- استون، به سیستم مورد نظر، فشار خارجی هیدرواستاتیک اعمال شد. در ادامه، تأثیرات اعمال فشار در عبور حلال‌های آب و استون از طریق نانولوله‌های کربنی مطالعه شد. همچنین آرایش و جهت‌گیری مولکول‌های حلال در حین عبور از نانولوله‌ها، پتانسیل نیروی میانگین، تعداد متوسط پیوندهای هیدروژنی حلال‌ها و زمان بازداری گونه‌ها به هنگام عبور از داخل نانولوله‌ها بررسی شد. همان‌طور که اشاره شد، سیستم شبیه‌سازی حاضر، قبلاً در هیچ پژوهشی، نمونه مشابه نداشت و در این پژوهش برای اولین بار، کارایی نانولوله‌های صندلی شکل با ابعاد مختلف به منظور جداسازی مخلوط آب- استون استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی سیستم

در این پژوهش از نانولوله‌های کربنی صندلی شکل (۵،۵) و (۶،۶) به قطر تقریبی ۶/۷۷ و ۸/۱۶ آنگستروم و طول ۲۴ آنگستروم استفاده شد. ساختار اتمی نانولوله‌های استفاده شده در این پژوهش با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی^۱ بهینه شد و طول پیوند و زوایای اتم‌های نانولوله‌ها به دست آمد. در شکل ۱ شمایی از این نانولوله‌ها نشان داده شده است.

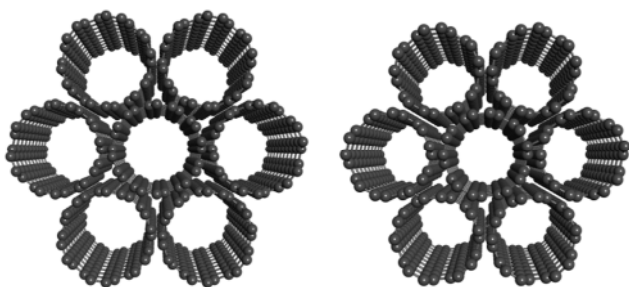


Fig. 1. A schematic of carbon nanotubes. right: (5,5) carbon nanotubes, left: (6,6) carbon nanotubes

شکل ۱- شمایی از نانولوله‌های کربنی. سمت راست: نانولوله‌های کربنی (۵،۵)، سمت چپ: نانولوله‌های کربنی (۶،۶)

همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، از هر یک از این نوع نانولوله‌ها تعداد ۷ عدد در کنار هم قرار گرفته است تا در مجموع، به عنوان غشای جداکننده عمل کنند. در مورد فاصله قرارگیری این

هدف از این پژوهش بررسی عبور و جداسازی مخلوط حلال آب- استون با استفاده از نانولوله‌های کربنی به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. استون یکی از حلال‌های آلی صنعتی است که یک مایع بی‌رنگ، فرار و بسیار قابل اشتعال است و دارای کاربردهای صنعتی و دارویی فراوانی است (Likhodii et al., 2003). در فرایندهای صنعتی، استون به نسبت‌های مختلف در محیط با آب مخلوط می‌شود. با این حال، نیروی محرکه ترمودینامیکی در پشت این امتزاج ضعیف است. جداسازی این مخلوط‌ها بدون صرف هزینه و انرژی ممکن نیست و پژوهشگران امروزه بیشتر درصدد یافتن روش‌هایی هستند که بدون صرف انرژی، امکان جداسازی کامل‌تر و بهتر حلال‌ها فراهم شود (Liu et al., 2005). بررسی کارهای مشابه در زمینه جداسازی مخلوط‌های مختلف با استفاده از نانو ساختارهای مختلف نشان می‌دهد که در این حوزه پژوهش‌های متعددی انجام شده است (Shi et al., 2017, Soetens and Bopp, 2015, Azamat et al., 2016b, Taheri et al., 2017, Núñez-Rojas et al., 2018, Azamat and Sardroodi, 2014). البته در زمینه جداسازی مخلوط آب- استون توسط نانولوله‌های کربنی مورد مشابهی در منابع علمی یافت نشد.

فانگ و همکاران با استفاده از غشا اکسید گرافن اقدام به جداسازی مخلوط آب- اتانول توسط روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کردند (Fang et al., 2018). آنها در این کار حفزه‌هایی با اندازه‌های مختلف در سطح غشا اکسید گرافن ایجاد کردند و سپس با اعمال فشار خارجی، اقدام به جداسازی مخلوط کردند. در پژوهشی دیگر، وینارتو و همکاران با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از نانولوله‌های کربنی با اندازه‌های مختلف برای جداسازی مخلوط آب- متانول استفاده کردند (Winarto et al., 2015). آنها در این کار از نانولوله‌های کربنی به عنوان کانالی برای جداسازی مخلوط مورد نظر خود، با اعمال میدان الکتریکی به سیستم، استفاده کردند. آنها نشان دادند که با افزایش قطر نانولوله‌های استفاده شده، کارایی سیستم برای جداسازی متانول کاهش می‌یابد.

در راستای این امر، در این پژوهش برای اولین بار امکان جداسازی مخلوط آب- استون با استفاده از نانولوله‌های کربنی بررسی شد. از بین انواع نانولوله‌های کربنی، پس از بررسی‌های اولیه، از نوع صندلی شکل آنها استفاده شد و برای جداسازی مخلوط

¹ Density Functional Theory (DFT)

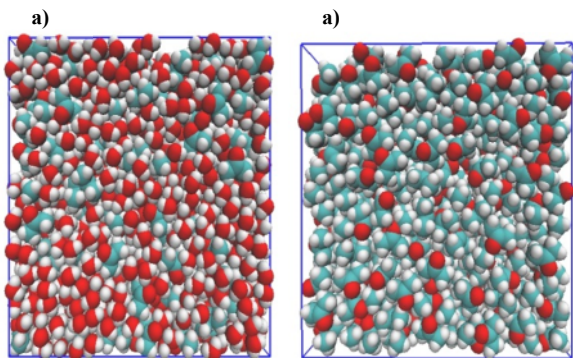


Fig. 2. a) Schematic of equilibrated acetone box, b) schematic of equilibrated water-acetone mixture box
 شکل ۲- (a) نمایشی از جعبه استون به تعادل رسیده (b) نمایشی از جعبه مخلوط آب- استون به تعادل رسیده

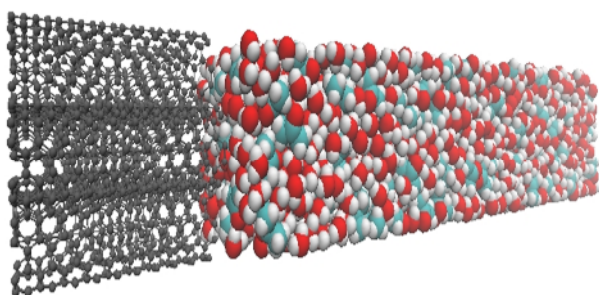


Fig. 3. A snapshot of the simulation box with the size of $18 \times 18 \times 230 \text{ \AA}^3$
 شکل ۳- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی به ابعاد $18 \times 18 \times 230$ آنگستروم مکعب

شبیه‌سازی در کنار نانولوله‌ها استفاده شد و جعبه نهایی شبیه‌سازی همانطور که در شکل ۳ نیز مشخص است، ایجاد شد. این جعبه شبیه‌سازی حاوی مخلوط آب- استون به ابعاد $18 \times 18 \times 100 \text{ \AA}^3$ شامل 1333 مولکول آب و 333 مولکول استون بود. ابعاد کلی جعبه شبیه‌سازی نیز $18 \times 18 \times 230 \text{ \AA}^3$ بود که شامل مخلوط حلال، نانولوله‌ها و فضای خالی برای ورود گونه‌های عبور کرده از نانولوله بود (شکل ۳).

از پتانسیل اتمی لِنارد-جونز برای برهم‌کنش‌های گونه‌های اتمی مختلف استفاده شد. در این پژوهش، از گام زمانی 1 فمتوثانیه و شعاع قطع 12 آنگستروم برای برهم‌کنش‌های واندروالسی و همچنین از روش PME^1 برای نیروهای دوربرد استفاده شد. در تمامی شبیه‌سازی‌ها ابتدا سیستم‌ها به تعادل رسید و سپس به وسیله ترموستات لانگوین^۲ دمای آن به 298 کلوین رسید.

¹ Particle Mesh Ewald (PME)

² Langevin thermostat

نانولوله‌ها ذکر این نکته ضروری است که در طراحی فاصله نانولوله از همدیگر، فاصله نانولوله‌ها طوری قرار گرفت که از یک سو بیش از حد به همدیگر نزدیک نباشند تا برهم‌کنش‌های واندروالسی آنها تداخل نداشته باشد و از سوی دیگر فاصله آنها از همدیگر زیاد نباشد، چون در این صورت امکان عبور مولکول‌های آب از فواصل بین آنها وجود داشت که در این سیستم مطلوب نبود، زیرا هدف عبور گونه‌های مورد نظر از داخل نانولوله‌ها بود و نه از فواصل بین آنها.

محاسبات نظریه تابعی چگالی در سطح B3LYP و بر پایه 6-311G و با استفاده از نرم‌افزار GAMESS انجام شد (Schmidt et al., 1993). سپس از ساختار بهینه حاصل از این محاسبات، در شبیه‌سازی‌ها و ایجاد جعبه شبیه‌سازی استفاده شد. برای شروع شبیه‌سازی باید پیکربندی اولیه سیستم انتخاب شود که ساختارهای بهینه شده برای این منظور استفاده شد. سپس در ادامه، مخلوط آب- استون به این جعبه شبیه‌سازی اضافه شد. البته قبل از ایجاد سیستم نهایی که شامل نانولوله و مخلوط آب- استون بود، کمینه‌سازی انرژی برای جعبه استون خالص و مخلوط آب- استون در دمای 298 کلوین انجام شد و در نهایت جعبه مخلوط تعادلی آب- استون به سیستم نانولوله افزوده شد و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی عبور حلال‌ها از درون نانولوله‌های کربنی انجام شد.

به منظور کمینه‌سازی انرژی برای جعبه استون، یک جعبه استون با حجم $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$ و تعداد 1000 مولکول استون استفاده شد. کمینه‌سازی در دمای 298 کلوین به مدت 10 نانو ثانیه انجام شد (شکل ۲- a). پس از کمینه‌سازی حلال استون خالص، چگالی استون در این جعبه شبیه‌سازی به دست آمد که برابر 779 کیلوگرم بر مترمکعب بود که با مقدار واقعی چگالی استون معادل 784 کیلوگرم بر مترمکعب هم‌خوانی خوبی داشت. سپس فایل نهایی این جعبه استون با استفاده از نرم‌افزار VMD1.9.3 (Humphrey et al., 1996) با آب مخلوط شد تا مخلوط حاصل، برای کمینه‌سازی انرژی آن شبیه‌سازی شود. جعبه حاصل مخلوط آب- استون با ابعاد $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$ دارای 2140 مولکول آب و 525 مولکول استون بود. کمینه‌سازی این جعبه حلال نیز در دمای 298 کلوین به مدت 10 نانو ثانیه انجام شد (شکل ۲- b).

پس از کمینه‌سازی انرژی این جعبه، از آن به عنوان جعبه مخلوط حلال آب- استون برای اضافه شدن به سیستم اصلی

۲-۲- اعمال فشار هیدرواستاتیک

در این پژوهش به منظور جداسازی حلال‌ها توسط نانولوله‌های کربنی، نیاز به اعمال یک نیروی خارجی به سیستم طراحی شده بود. این کار می‌تواند با اعمال یک نیروی ثابت در جهت‌های x, y, z بر روی مولکول‌های مورد نظر انجام شود. نیروی اعمال شده یک گرادیان فشار را در لایه‌های توده آبی ایجاد خواهد کرد که منجر به اختلاف فشار بر دو طرف سیستم مورد نظر به علت شرایط مرزی تناوبی خواهد شد.

به این منظور نیروی F در جهت محور z سیستم اعمال شد که این نیرو به صورت فشار هیدرواستاتیک خارجی در سیستم احساس می‌شود. معادله ۴ بیان‌کننده رابطه میان نیروی اعمالی و فشار هیدرواستاتیک متناظر است

$$F = \frac{\Delta P \times A}{n} \quad (4)$$

که در آن

F میزان نیروی اعمالی بر حسب $\Delta P, PN$ ، فشار هیدرواستاتیک جعبه شبیه‌سازی بر حسب مگاپاسکال، A مساحت سطح مقطع غشا بر حسب مترمربع، n تعداد مولکول‌های موجود در سیستم است. این روش در بسیاری از پژوهش‌های دیگر نیز استفاده شده است (Jafarzadeh et al., 2019, Ansari et al., 2019). محدوده فشار اعمالی به سیستم در این پژوهش از ۵ تا ۱۰۰ مگاپاسکال بود.

۲-۳- محاسبه پتانسیل نیروی میانگین

برای بررسی احتمال عبور یا عدم عبور یک گونه شامل اتم یا مولکول از یک مسیر خاص مانند داخل یک نانولوله، از محاسبات

(Wu et al., 2003) و در نهایت تمامی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در مدت زمان ۵ نانوثانیه انجام شد. در طول شبیه‌سازی، نانولوله‌ها ثابت بود در حالی که آب و استون قادر به حرکت بودند. مدل استفاده شده برای مولکول‌های آب در این پژوهش مدل TIP3P بود (Jorgensen et al., 1983)، زیرا این مدل در عین سادگی، نسبت به مدل‌های دیگر برای مولکول‌های آب، نتایج خوبی را داده است.

میدان نیرویی که در این پژوهش استفاده شد، میدان نیروی CHARMM32 بود. تمامی شبیه‌سازی‌ها توسط نرم‌افزار NAMD2.12 (Phillips et al., 2005) انجام شد و با استفاده از نرم‌افزار VMD1.9.3 آنالیز نتایج و نمودارها حاصل شد.

شبیه‌سازی‌های مورد نظر در سه مرحله اجرایی شدند: در مرحله اول، سیستم در دمای صفر درجه کلوین بهینه شد، سپس در مرحله بعدی، دمای سیستم از صفر درجه کلوین به ۲۹۸ درجه کلوین رسید تا شبیه‌سازی در این دما انجام شود و در نهایت در مرحله سوم، شبیه‌سازی در دمای ۲۹۸ درجه کلوین به مدت ۵ نانوثانیه انجام شد. بعد از اتمام این سه مرحله، شبیه‌سازی به پایان رسید و تجزیه و تحلیل نتایج توسط نرم‌افزار VMD انجام شد. لازم به ذکر است که به منظور دقت بیشتر نتایج، تمامی شبیه‌سازی‌ها ۵ تا ۶ بار تکرار شدند و نتایج بیان شده در نمودارها حاصل از میانگین نتایج این شبیه‌سازی‌ها است. پارامترهای لنارد جونز و بارهای جزئی استفاده شده در شبیه‌سازی‌ها برای نانولوله‌ها، استون و مولکول‌های آب در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین برهم‌کنش بین گونه‌های مختلف در سیستم شامل برهم‌کنش آب-استون، آب-نانولوله، و استون-نانولوله با استفاده از قوانین ترکیب لورنز-برتوله محاسبه شد.

جدول ۱- پارامترهای لنارد-جونز و بارهای جزئی مورد استفاده در شبیه‌سازی

Table 1. Lennard-Jones parameters and partial charge used in the simulation

Atom type	ϵ (Kcal/mol)	R_{min} (Å)	Partial charge (q)
Carbon in carbonyl group of acetone	0.1100	4.000	0.448
Oxygen in carbonyl group of acetone	0.1200	3.400	-0.570
Carbon in acetone	0.0550	4.350	+0.061
Hydrogen in acetone	0.0220	2.640	0.000
Carbon in nanotube	0.0859	3.816	0.000
Hydrogen in water	0.0460	0.449	+0.417
Oxygen in water	0.1521	3.536	-0.834

۳-۱- بررسی عبور حلال از درون نانولوله‌های کربنی با اعمال فشار

با اعمال فشار به سیستم‌های طراحی شده، در هر یک از این سیستم‌ها رفتار متفاوتی مشاهده شد، به نحوی که در نانولوله‌های (۵،۵) با اعمال فشار، تنها مولکول عبوری از آن، مولکول‌های آب بودند و هیچ مولکول استونی از آنها عبور نکرد و البته با تغییر فشار اعمالی تعداد گونه‌های آب عبوری نیز تغییر کرد و روند افزایشی به خود گرفت. در سیستم شامل نانولوله (۶،۶) روند مشابهی مشاهده نشد و رفتار سیستم در قبال فشار اعمالی تغییر کرد، به نحوی که در کنار مولکول‌های آب عبوری از این نانولوله، تعدادی مولکول استون نیز در حال عبور از آن بودند و با افزایش میزان فشار اعمالی به سیستم، تعداد آنها نیز افزایش پیدا کرد. تعداد گونه‌های عبوری در این دو سیستم در شکل ۴، در طی ۵ نانوثانیه شبیه‌سازی، نمایش داده شده است. اما همان‌گونه که مشهود است تأثیر فشار بر میزان عبور مولکول‌های آب بیشتر از استون است.

پارامتر دیگری که می‌تواند در بحث عبور مولکول‌های آب مورد توجه قرار گیرد، میزان تراوایی نانولوله‌های کربنی نسبت به مولکول‌های آب در دو سیستم شامل نانولوله‌های (۵،۵) و (۶،۶) است. با محاسبه میزان تراوایی این دو نانولوله، مقدار تراوایی نانولوله (۵،۵) برابر $3919 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ و برای نانولوله (۶،۶) برابر $3351 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ بود. همان‌طور که نتایج نیز نشان می‌دهد، با وجود اینکه قطر نانولوله (۶،۶) از نانولوله (۵،۵) بزرگ‌تر است، ولی میزان تراوایی آن کمتر است. البته باید توجه داشت که نباید میزان تراوایی با تعداد مولکول آب عبوری (شکل ۴) اشتباه گرفته شود. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، تعداد مولکول‌های آب عبوری از نانولوله (۶،۶) بیشتر از مقدار آن در نانولوله (۵،۵) است که به دلیل بزرگ‌تر بودن نانولوله‌های (۶،۶)، امری کاملاً طبیعی است. ولی در بحث میزان تراوایی، از آنجایی که متغیرهای دیگری نظیر مساحت سطح غشاء مؤثر در فرایند عبور و نیز فشار اعمالی در این پارامتر دخیل هستند، لذا میزان تراوایی نانولوله (۶،۶) از (۵،۵) کمتر است. در واقع، میزان افزایش مولکول‌های آب عبوری از نانولوله (۶،۶) در حد انتظار نبود که دلیل این موضوع نیز مزاحمت‌هایی است که مولکول‌های استون برای مولکول‌های آب ایجاد می‌کنند، زیرا همان‌طور که اشاره شد،

پتانسیل نیروی میانگین^۱ استفاده می‌شود. در این پژوهش برای به‌دست آوردن PMF، از روش نمونه‌برداری چتری استفاده شد. به این منظور یک پتانسیل بایاس هماهنگ برای هر مولکول آزمایش شد. گونه‌های مورد نظر در جهت Z سیستم، از ۱۵- تا ۱۵+ آنگستروم در حال حرکت قرار گرفتند و البته این حرکت آنها به‌صورت افزایش ۰/۵ آنگسترومی در هر مرحله از شبیه‌سازی اتفاق افتاد. هر گونه مولکولی یک محدودیت هماهنگ به مقدار $12/5 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ را در جهت Z تحمل کرد، ولی حرکت شعاعی آن مولکول آزاد بود. این مقدار از محدودیت هماهنگ به گونه‌ای انتخاب شد که بین پنجره‌های شبیه‌سازی هم‌پوشانی کافی وجود داشته باشد.

هر کدام از پنجره‌های شبیه‌سازی، به مدت ۱ نانوثانیه شبیه‌سازی شد و در نهایت، اطلاعات به‌دست آمده با استفاده از برنامه WHAM آنالیز شد تا PMF آب و استون در سیستم مورد نظر به‌دست آمد.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش از نانولوله‌های کربنی (۵،۵) و (۶،۶)، در دو سیستم به‌صورت جداگانه، برای جداسازی مخلوط آب- استون استفاده شد. در حالت عادی سیستم و بدون اعمال هیچ نیروی خارجی، فرایند جداسازی رخ نداد، لذا نیاز به اعمال یک نیروی خارجی به سیستم بود تا این فرایند جداسازی انجام شود. بنابراین فشار خارجی به سیستم اعمال شد و در فشارهای مختلف میزان متفاوتی از گونه‌های مورد نظر از نانولوله‌های مورد نظر عبور کردند که در ادامه، به نتایج به‌دست آمده به تفصیل اشاره شده است.

برای انجام شبیه‌سازی بر روی سیستم اصلی، از ۷ نانولوله کربنی در کنار هم که غشا مورد نظر برای جداسازی را تشکیل می‌دادند، استفاده شد و سپس مخلوط آب- استون که شامل ۳۳۳ مولکول استون و ۱۳۳۳ مولکول آب بود، به یک سمت جعبه شبیه‌سازی اضافه شد. ابعاد جعبه شبیه‌سازی برابر \AA^3 $230 \times 18 \times 18$ بود. شبیه‌سازی در دمای ۲۹۸ کلوین و به مدت ۵ نانوثانیه انجام شد. این روند یکبار برای نانولوله‌های (۵،۵) و یکبار برای نانولوله‌های (۶،۶) انجام شد.

¹ Potential of Mean Force (PMF)

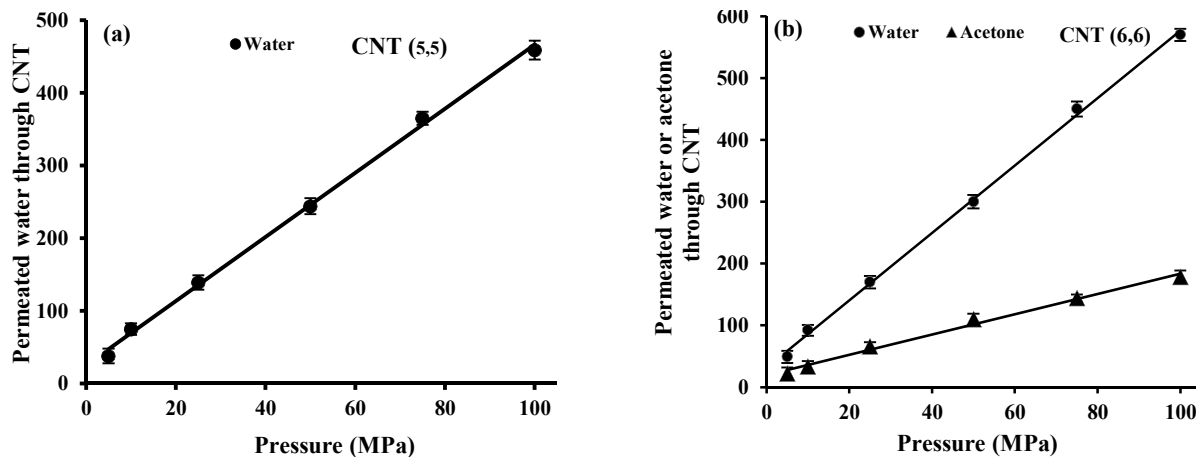


Fig. 4. The number of water and acetone molecules passing through the (5,5) and (6,6) carbon nanotubes at the various applied pressures. The points displayed the average numbers which obtained from different the error bar also confirms this point runs for each applied pressure and

شکل ۴- تعداد مولکول‌های آب و استون عبوری در فشارهای عملی مختلف از سیستم‌های شامل نانولوله‌های کربنی (۵,۵) و نانولوله‌های کربنی (۶,۶). نقاط نمایش داده شده میانگین اعداد به دست آمده از ۶ ران مختلف برای هر فشار است و نوار خطاها نیز مؤید این نکته است.

۳-۲- پتانسیل نیروی میانگین آب و استون

در این پژوهش، در یکی از مهم‌ترین آنالیزهای ممکن، پتانسیل نیروی میانگین مولکول‌های آب و استون در دو سیستم مختلف شامل نانولوله‌های (۵,۵) و (۶,۶) محاسبه شد که در شکل ۵ نمایش داده شده است. با استفاده از این پارامتر مهم، عبور و یا عدم عبور هر یک از گونه‌های مولکولی موجود در سیستم، قابل پیش‌بینی است و نتایج حاصل از آن کاملاً منطبق بر نتایج حاصل از شبیه‌سازی است. همان‌طور که در شکل ۵ نیز واضح است، سد انرژی برای عبور مولکول آب از طریق نانولوله‌ها، به مراتب کمتر از مقدار آن برای استون است.

در شکل ۵ که مربوط به سیستم شبیه‌سازی شده شامل نانولوله‌های کربنی (۵,۵) است، میزان سد انرژی برای مولکول‌های استون به قدری زیاد است که آنها قادر نبودند حتی با اعمال فشار خارجی نیز از نانولوله‌ها عبور کنند و در مقابل، این میزان سد انرژی برای مولکول‌های آب به مراتب کمتر بود، به نحوی که با اعمال فشار خارجی به سیستم، مولکول‌های آب می‌توانند به این سد انرژی غلبه کرده و از نانولوله مورد نظر عبور کنند. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، این پدیده در سیستم (۵,۵) رخ داد و مولکول‌های آب از سیستم عبور کردند ولی مولکول‌های استون قادر به عبور از آن نشدند (شکل ۴).

در نانولوله (۶,۶) مولکول‌های استون به همراه مولکول‌های آب قادر به عبور از این نانولوله هستند که این موضوع باعث شد تا تعداد مولکول‌های آب عبوری به همان میزان افزایشی که در قطر نانولوله (۶,۶) نسبت به نانولوله (۵,۵) ایجاد شده بود، افزایش پیدا نکند. ذکر این نکته ضروری است که میزان تراوایی به دست آمده برای مولکول‌های آب در نانولوله (۵,۵) با نتایج سایر پژوهش‌ها هم‌خوانی دارد (Tunuguntla et al., 2017) ولی برای نانولوله (۶,۶) مورد مشابهی برای مقایسه نتایج یافت نشد، زیرا در این نانولوله، مولکول‌های استون به همراه مولکول‌های آب وارد آن می‌شوند که در منابع علمی مورد مشابه برای مقایسه نتایج یافت نشد.

آرایش مولکول‌های آب درون نانولوله‌های کربنی (۵,۵) و (۶,۶) به دلیل محدودیت فضای داخل نانولوله، به صورت تک‌ردیفی است (Nanok et al., 2009). آرایش مولکول‌های استون نیز درون نانولوله‌های کربنی کاملاً به صورت تک‌ردیفی است. به عبارتی می‌توان گفت که نحوه عبور مولکول‌های حلال از درون نانولوله‌ها به صورت رشته‌ای است که علت آن، به قطر کوچک نانولوله‌ها مربوط است که به علت فضای کم و محدود نانولوله‌ها، مولکول‌های حلال قادر نیستند به صورت چند ردیفی یا توده‌ای عبور کنند.

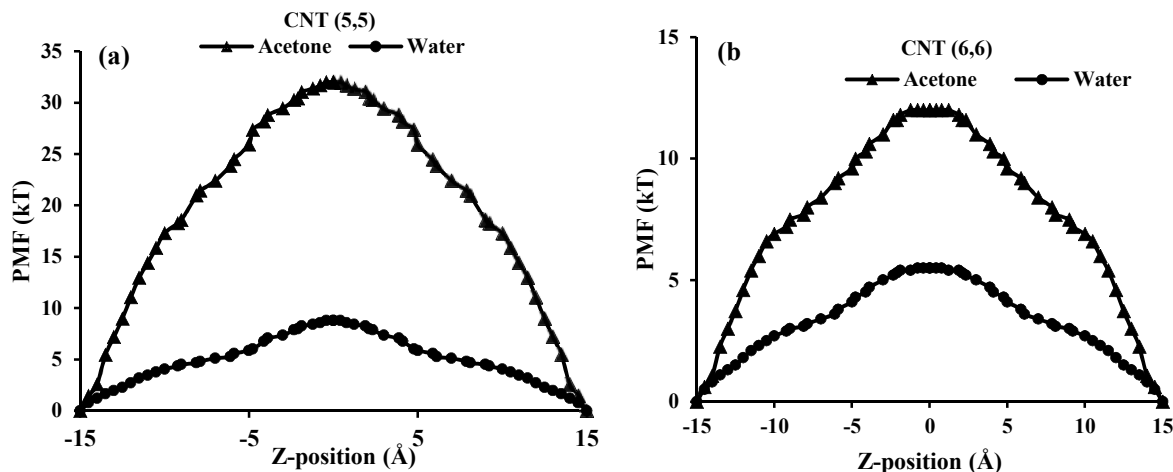


Fig. 5. The potential of the mean force of water and acetone molecules in the (5,5) and (6,6) carbon nanotubes
 شکل ۵- پتانسیل نیروی میانگین مولکول‌های آب و استون در سیستم‌های شامل نانولوله‌های کربنی (۵,۵) و نانولوله‌های کربنی (۶,۶)

تعداد بیشتری نسبت به استون داشتند، ولی همچنان زمان بازداری برای مولکول‌های آب از استون کمتر شد و مولکول‌های آب، سریع‌تر از نانولوله خارج شدند که این پدیده بخاطر اندازه کوچک مولکول‌های آب نسبت به استون است.

۳-۴- پروفایل دانسیته آب و استون درون نانولوله

در سیستم شبیه‌سازی شده، نانولوله‌های کربنی در امتداد محور z سیستم از موقعیت ۱۲- تا ۱۲+ قرار گرفته بود. در این سیستم‌ها با استفاده از پروفایل دانسیته، روند توزیع مولکول‌های حلال در

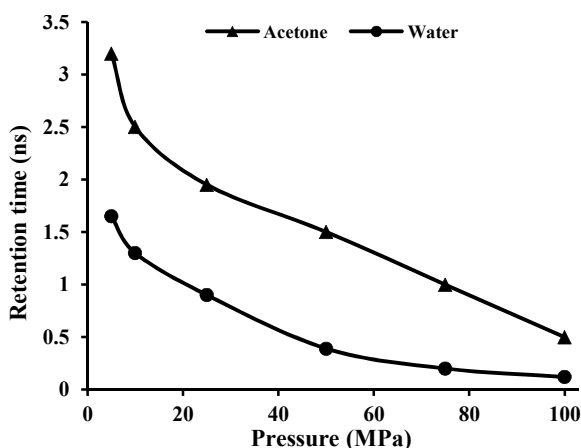


Fig. 6. The retention time for water and acetone molecules when passing through the (6,6) carbon nanotubes

شکل ۶- زمان بازداری مولکول‌های آب و استون به هنگام عبور از نانولوله (۶,۶)

در شکل ۵، نمودار سد انرژی برای سیستم شامل نانولوله (۶,۶) نیز نشان داده شده است. در این نمودار همان گونه که مشاهده می‌شود، سد انرژی موجود در سیستم، برای مولکول‌های آب و استون به مراتب کمتر از سیستم (۵,۵) است که این پدیده باعث می‌شود در سیستم (۶,۶) هر دو گونه آب و استون قادر به عبور از نانولوله مورد نظر باشند. البته با توجه به کم بودن میزان سد انرژی برای مولکول‌های آب، انتظار می‌رفت که تعداد مولکول‌های آب عبوری از مولکول‌های استون عبوری بیشتر باشد که این گونه نیز شد.

۳-۳- زمان بازداری حلال‌ها در داخل نانولوله‌ها

پارامتر دیگری که در این پژوهش بررسی شد، زمان بازداری گونه‌های عبوری بود. زمان بازداری، در واقع زمان مورد نیاز برای عبور یک گونه مشخص از یک سمت نانولوله به سمت دیگر آن است که تابعی از فشار به کار رفته و طول نانولوله است. شکل ۶، زمان بازداری مولکول‌های آب و استون را در دو نانولوله کربنی (۶,۶) نشان می‌دهد. در سیستم شامل این نوع نانولوله، هر دو گونه آب و استون عبور می‌کنند. زمان بازداری برای سیستم‌های مورد مطالعه نشان داد که با افزایش فشار اعمالی به سیستم، زمان بازداری کمتر می‌شود و مولکول‌ها قادر بودند به سرعت از نانولوله عبور کنند. در سیستم نانولوله (۶,۶) هر دو گونه آب و استون قابلیت عبور از نانولوله را داشتند و با وجود این که مولکول‌های آب

آنها در جعبه است. برای اعتبارسنجی نتایج پروفایل دانسیته آب در درون نانولوله کربنی، نتایج حاصل از این بخش با نتایج سایر پژوهش‌های قبلی (Thomas and Corry, 2016) مقایسه شد که نشان داد نتایج، با همدیگر مطابق هستند.

۳-۵- پیوندهای هیدروژنی در سیستم

پیوندهای هیدروژنی همواره در سیستم‌هایی که دارای یک اتم الکترونگاتیو مانند نیتروژن، اکسیژن و یا فلئور و اتم هیدروژن باشد، ایجاد می‌شود. این پیوند می‌تواند درون مولکولی یا بین بخش‌های متفاوت اتم‌های منفرد (برون مولکولی) اتفاق بیافتد. در سیستم‌های مورد بررسی نیز پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و استون با خودشان و نیز بین آنها برقرار شده بود، به طوری که در مخلوط آب- استون بین اتم‌های اکسیژن استون و اتم‌های هیدروژن مولکول آب پیوند هیدروژنی تشکیل شد. در این سیستم آب به عنوان دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل می‌کند ولی استون فقط پذیرنده پیوند هیدروژنی است (Zhang et al., 2013). پیوند هیدروژنی با نیروی تقریبی ۵ تا ۳۰ کیلوژول بر مول، قوی‌تر از برهم‌کنش‌های واندروالسی است، اما از پیوندهای کوالانسی یا یونی ضعیف‌تر است. طبق نتایج به دست آمده، در مورد پیوندهای هیدروژنی مخلوط آب- استون چنین می‌توان گفت که با افزایش فشار تعداد مولکول‌های عبوری افزایش یافته و در نتیجه تعداد پیوندهای هیدروژنی هم تا حدودی افزایش پیدا می‌کند (شکل ۸).

البته تعداد پیوندهای هیدروژنی به ازای هر مولکول آب در مخلوط آب- استون با تغییر فشار تغییر نکرد و حول یک مقدار ثابت ماند. زیرا با افزایش فشار، هم تعداد مولکول‌ها عبوری و هم تعداد پیوندهای هیدروژنی افزایش پیدا می‌کنند، پس مقدار نرمالیزه آن یک مقدار ثابت می‌ماند. با ورود بیشتر حلال به درون نانولوله تعدادی از پیوندهای هیدروژنی موجود میان مولکول‌های حلال از بین می‌رود ولی در عین حال با توجه به فشردگی که بین مولکول‌های موجود ایجاد می‌شود، تعداد پیوندهای هیدروژنی نیز با افزایش فشار اعمالی افزایش می‌یابد.

در پایان لازم به ذکر است که در این پژوهش علاوه بر نانولوله‌های کربنی (۵،۵) و (۶،۶)، سایر نانولوله‌های کربنی با قطرهای کوچک‌تر و بزرگ‌تر از این دو اندازه نیز بررسی شد. به طوری که در اندازه‌های کوچک‌تر از نانولوله (۵،۵)، هیچ گونه‌ای

بخش‌های مختلف جعبه شبیه‌سازی نمایش داده می‌شود. در سیستم دارای نانولوله کربنی (۵،۵)، از آنجایی که فقط مولکول‌های آب اجازه عبور از مسیر نانولوله را داشتند، لذا مولکول‌های استون در یک سمت جعبه شبیه‌سازی تجمع یافتند، در حالی که مولکول‌های آب موفق به عبور از نانولوله و ورود به سمت دیگر جعبه شدند. در سیستم شامل نانولوله‌های (۶،۶) از آنجایی که هر دو گونه آب و استون قابلیت عبور از نانولوله را داشتند، لذا توزیع مولکولی این دو حلال نسبت به سیستم قبلی متفاوت بود، به نحوی که هر دوی آنها در داخل نانولوله نیز حضور داشتند که در شکل ۷ نیز این پدیده واضح است. این شکل نشان دهنده پروفایل دانسیته مولکول‌های آب و استون در سیستم شامل نانولوله (۶،۶) است. در دهانه نانولوله نیز تجمع مولکول‌های حلال مشاهده می‌شود. در این بین، تراکم مولکول‌های آب در دهانه نانولوله زیادتر است که به دلیل زیادتر بودن تعداد پیوندهای هیدروژنی و ساختار مولکول‌های آب در توده حلال است که با ورود به نانولوله از تعداد پیوندهای هیدروژنی کاسته شده است. این تجمع مولکول‌های آب در دهانه نانولوله، با یک پیک باریک و نسبتاً تیز در نمودار مشخص است. در واقع در این دو سیستم، تجمع مولکول‌های آب و استون در دهانه نانولوله نشان دهنده این است که این مولکول‌ها نتوانسته‌اند به راحتی به درون نانولوله وارد شوند و در نتیجه در دهانه مسیر ورودی تجمع یافته‌اند. در واقع درون نانولوله تعداد مولکول‌های آب در هر دو سیستم و استون در سیستم دوم بسیار کمتر از تعداد

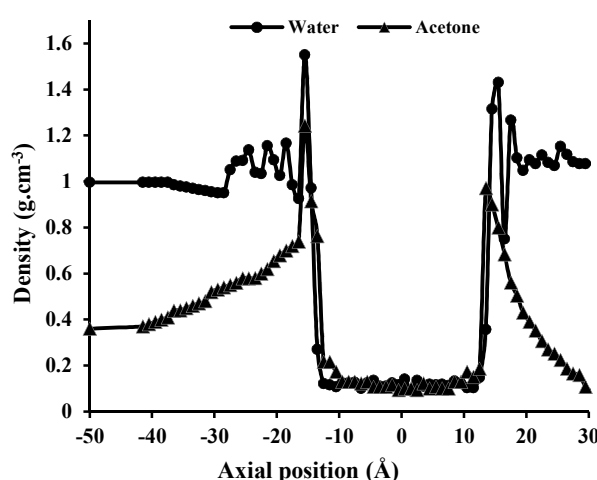


Fig. 7. The density profile of acetone and water molecules inside the (6,6) carbon nanotube
 شکل ۷- پروفایل دانسیته استون و آب درون نانولوله (۶،۶)

به منظور جداسازی مخلوط آب-استون استفاده شد و تأثیر اعمال فشار هیدرواستاتیک خارجی بر روی سیستم‌های شبیه‌سازی شده، بررسی شد. میزان فشار هیدرواستاتیک اعمالی بر سیستم‌ها از ۵ تا ۱۰۰ مگاپاسکال بود.

نتایج نشان داد که با اعمال فشار خارجی، عبور مولکول‌های آب و استون از نانولوله‌های انتخاب شده، امکان‌پذیر است. به نحوی که در نانولوله‌های (۵،۵) تنها مولکول‌های آب از آن عبور کردند و مولکول‌های استون قادر به عبور از آن نبودند. لذا از این نانولوله برای جداسازی مخلوط آب-استون می‌توان بهره برد. از طرفی در نانولوله (۶،۶) هر دو گونه آب و استون توانستند از نانولوله عبور کنند، با این تفاوت که عبور مولکول‌های آب در مقایسه با مولکول‌های استون در مخلوط از درون این نانولوله‌ها بیشتر بود، لذا از این نوع نانولوله برای جداسازی مخلوط آب-استون نمی‌توان استفاده کرد.

همچنین نتایج نشان داد که با اعمال فشار بیشتر، تعداد مولکول‌های عبوری حلال نیز بیشتر شد و زمان بازداری آنها کاهش یافت. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان گفت که نانولوله‌های کربنی (۵،۵) قادر خواهند بود تا در جداسازی مخلوط آب-استون به کار گرفته شوند.

۵- قدردانی

نویسنده مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه فرهنگیان به دلیل حمایت‌های انجام گرفته اعلام می‌دارد.

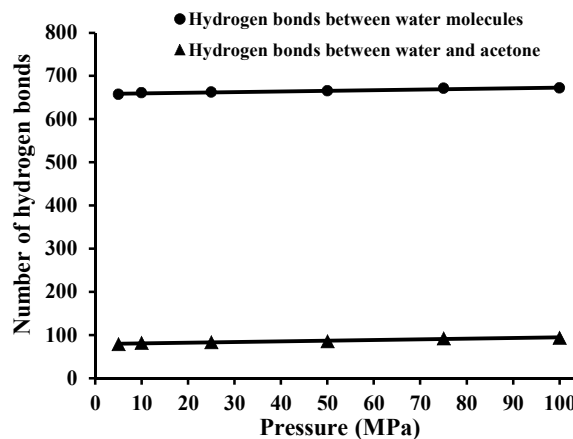


Fig. 8. The trend of the number of hydrogen bonds acetone molecules-water and water-between water

شکل ۸- روند تغییرات تعداد پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب-آب و آب-استون

از آن عبور نکرد و در اندازه‌های بزرگ‌تر از (۶،۶)، هر دو گونه با نسبت تقریباً یکسان عبور کردند که نتایج حاصل، عدم کارایی آنها را برای جداسازی مخلوط آب-استون نشان می‌دهد. در مورد طول نانولوله‌های استفاده شده نیز ذکر این نکته ضروری است که طول‌های متفاوت از نانولوله‌ها، تأثیر چندانی در نتایج حاصل نداشت و فقط در نانولوله‌های طویل‌تر، زمان بازداری گونه‌های آب و استون زیادتر شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از نانولوله‌های کربنی صندلی‌شکل (۵،۵) و (۶،۶)

References

- Ansari, P., Azamat, J. & Khataee, A. 2019. Separation of perchlorates from aqueous solution using functionalized graphene oxide nanosheets: a computational study. *Journal of Materials Science*, 54, 2289-2299.
- Azamat, J. & Khataee, A. 2016a. Removal of nitrate ion from water using boron nitride nanotubes: insights from molecular dynamics simulations. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1098, 56-62.
- Azamat, J. & Khataee, A. 2017. Molecular dynamics simulations of removal of cyanide from aqueous solution using boron nitride nanotubes. *Computational Materials Science*, 128, 8-14.
- Azamat, J., Khataee, A. & Sadikoglu, F. 2018. Computational study on the efficiency of MoS₂ membrane for removing arsenic from contaminated water. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 110-116.
- Azamat, J. & Sardroodi, J. J. 2014. The permeation of potassium and chloride ions through nanotubes: a molecular simulation study. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 145, 881-890.

- Azamat, J., Sardroodi, J. J., Mansouri, K. & Poursoltani, L. 2016b. Molecular dynamics simulation of transport of water/DMSO and water/acetone mixtures through boron nitride nanotube. *Fluid Phase Equilibria*, 425, 230-236.
- Barzegar, A., Mansouri, A. & Azamat, J. 2016. Molecular dynamics simulation of non-covalent single-walled carbon nanotube functionalization with surfactant peptides. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 64, 75-84.
- Cohen-Tanugi, D. & Grossman, J. C. 2014. Water permeability of nanoporous graphene at realistic pressures for reverse osmosis desalination. *The Journal of Chemical Physics*, 141, 074704.
- Fang, C., Wu, H., Lee, S.-Y., Mahajan, R. L. & Qiao, R. 2018. The ionized graphene oxide membranes for water-ethanol separation. *Carbon*, 136, 262-269.
- Heiranian, M., Farimani, A. B. & Aluru, N. R. 2015. Water desalination with a single-layer MoS₂ nanopore. *Nature Communications*, 6, 8616.
- Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. 1996. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33-38.
- Jafarzadeh, R., Azamat, J., Erfan-Niya, H. & Hosseini, M. 2019. Molecular insights into effective water desalination through functionalized nanoporous boron nitride nanosheet membranes. *Applied Surface Science*, 471, 921-928.
- Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W. & Klein, M. L. 1983. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79, 926-935.
- Khataee, A., Azamat, J. & Bayat, G. 2016. Separation of nitrate ion from water using silicon carbide nanotubes as a membrane: insights from molecular dynamics simulation. *Computational Materials Science*, 119, 74-81.
- Lee, K. P., Arnot, T. C. & Mattia, D. 2011. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370, 1-22.
- Likhodii, S. S., Serbanescu, I., Cortez, M. A., Murphy, P., Snead, O. C. & Burnham, W. M. 2003. Anticonvulsant properties of acetone, a brain ketone elevated by the ketogenic diet. *Annals of Neurology*, 54, 219-226.
- Liu, F., Liu, L. & Feng, X. 2005. Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 42, 273-282.
- Nanok, T., Artrith, N., Pantu, P., Bopp, P. A. & Limtrakul, J. 2009. Structure and dynamics of water confined in single-wall nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, 2103-2108.
- Núñez-Rojas, E., Flores-Ruiz, H. M. & Alejandre, J. 2018. Molecular dynamics simulations to separate benzene from hydrocarbons using polar and ionic liquid solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 591-599.
- Phillips, J. C., Braun, R., Wang, W., Gumbart, J., Tajkhorshid, E., Villa, E., et al. 2005. Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computational Chemistry*, 26, 1781-1802.
- Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., et al. 1993. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14, 1347-1363.
- Shi, Q., He, Z., Gupta, K. M., Wang, Y. & Lu, R. 2017. Efficient ethanol/water separation via functionalized nanoporous graphene membranes: insights from molecular dynamics study. *Journal of Materials Science*, 52, 173-184.

- Soetens, J.-C. & Bopp, P. A. 2015. Water–methanol mixtures: simulations of mixing properties over the entire range of mole fractions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119, 8593-8599.
- Taheri, S., Lakmehsari, M. S. & Soltanabadi, A. 2017. Separation based adsorption of ethanol–water mixture in azeotropic solution by single–walled carbon, boron-nitride and silicon-carbide nanotubes. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 75, 149-164.
- Thomas, M. & Corry, B. 2016. A computational assessment of the permeability and salt rejection of carbon nanotube membranes and their application to water desalination. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374, 20150020.
- Tunuguntla, R. H., Henley, R. Y., Yao, Y.-C., Pham, T. A., Wanunu, M. & Noy, A. 2017. Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in subnanometer carbon nanotube porins. *Science*, 357, 792-796.
- Werber, J. R., Osuji, C. O. & Elimelech, M. 2016. Materials for next-generation desalination and water purification membranes. *Nature Reviews Materials*, 1, 16018.
- Winarto, Takaiwa, D., Yamamoto, E. & Yasuoka, K. 2015. Water–methanol separation with carbon nanotubes and electric fields. *Nanoscale*, 7, 12659-12665.
- Wu, G., Robertson, D. H., Brooks, C. L. & Vieth, M. 2003. Detailed analysis of grid-based molecular docking: a case study of CDOCKER-A CHARMM-based MD docking algorithm. *Journal of Computational Chemistry*, 24, 1549-1562.
- Zhang, N., Li, W., Chen, C. & Zuo, J. 2013. Molecular dynamics simulation of aggregation in dimethyl sulfoxide–water binary mixture. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1017, 126-135.