



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

ترمودینامیک سطح مشترک آب حبس شده نزدیک سطوح مولکولی زبر

چکیده

ما اثرات زبر نانواسکوپیک را روی انرژی آزاد سطح مشترک آب حبس شده میان سطوح جامد مطالعه کرده ایم. آب SPC/E از لحاظ حبس میان دو سطح مسطح عظیم که از لحاظ توپولوژی فیزیکی شان متفاوت باشند، همسان است. یکی صاف و دیگری از لحاظ فیزیکی زبر در یک مقیاس طولی نانومتری می باشد. این دو از لحاظ ترمودینامیک شبیه هم در نظر گرفته شده اند و فشار ثابت یا به طور نرمال یا به طور موازی به دیواره ها منطبق با شرایط آزمایشگاهی مختلف دارند. ما دریافته ایم که زبری سطح در مقیاس مولکولی به طور معنی داری انرژی آزاد سطح مشترک جامد-مایع را در مقایسه با سطح صاف افزایش می دهد. برای سطوح ما با یک حداقل انرژی آب-دیوار برابر با -1.2 kcal/mol یک انتقال را از یک سطح هیدروفیلیک به یک سطح هیدروفوبیک در یک دامنه زبری حدود 3 \AA و یک طول موج حدود 11.6 \AA مشاهده می کنیم که با یک انرژی آزاد هم کنشگری است که علامت آن از منفی به مثبت تغییر می کند. در توافق با مطالعات قبلی آب نزدیک سطوح هیدروفوبیک، ما یک افزایشی را در قابلیت پرس شدن ایزوترمی آب با افزایش زبری سطح یافتیم. جالب اینکه، سنجش متوسط چگالی آب و تعداد پیوند هیدروژنی حاوی نشانی از هیدروفوبیسیتته افزایش یافته نیست. برعکس، یک تحلیل موضعی مرطوب زدایی ناپایدار آب در دره های سطوح زبر همراه با از دست دادن معنی دار پیوند هیدروژنی با یک تغییر در جهت گیری دوقطبی به سمت سطح را نشان داده است. این تغییرات میکروسکوپیک در چگالی، پیوند هیدروژن و جهت گیری آب در افزایش زیاد انرژی آزاد سطح مشترک و بار الکتریکی از یک خصوصیت هیدروفیلیک به یک خصوصیت هیدروفوبیک سطح نقش دارد.

1-مقدمه

آب یک نقش اساسی را در بسیاری پروسه های خودمونتازی بیومولکولی از جمله تاخوردگی پروتئین ها و تشکیل غشاهای لیپیدی ایفا می کند. در مراحل کلیدی این پروسه های بیومولکولی، آب اغلب به شدت حبس شده و برای نمونه به یک تعداد از مولکولهای آب میان سطوح بسط یافته یا ماکرومولکولهای بزرگ کاهش می یابد.

بادر نظرگیری تنوع توپولوژی شیمیایی و فیزیکی این سطوح، رفتار سطح مشترک آب در یک محیط سلولی بستگی حساسی به جزئیات سطوح حبس کننده دارد. رفتار مرطوب کننده سطوح و وابستگی آن به نانوساختار فیزیکی و شیمیایی نیز برای نمونه در ایجاد کانالهای جریان مایع با اصطکاک کم از لحاظ تکنولوژیکی مرتبط می باشد.

مطالعات آزمایشگاهی کمی آب در سطح های مشترک به شدت چالش برانگیز است و زبری می تواند یک پارامتر زبری باشد. پیشرفتهای اخیر هم در تئوری و هم در آزمایشات علاقه به بنیان مولکولی اثر هیدروفوبیک و رفتار آب را نزدیک به سطوح دوباره تجدید کرده است. آب حبس شده میان سطح مشترک جانوسی سطوح هیدروفوبیک و هیدروفیلیک به هم متصل مشخص گردیده است که به طور معنی داری طی بدشکلیهای برشی نوسان دارد. این مشاهده چندین سوال جالب را درباره آب در نزدیک سطوح ناهمگون و اینکه چگونه ناچوری موضعی (مرطوبسازی در مقابل عدم مرطوبسازی) ممکن است از لحاظ هیدروفوبیسیته و نوسانات چگالی میکروسکوپی بوجد آورده است. برای یافتن پاسخ به دست کم برخی از این سوالات، شبیه سازی های مولکولی می تواند آزمایشات آزمایشگاهی را تکمیل کند چون در همشکلی ها جزئیات سطح می تواند به دقت کنترل شود و اطلاعات مولکولی می تواند مستقیما بدست آید.

مطالعات تئوریک و شبیه سازی قبلی به طور نمونه بر ساختار، ترمودینامیک و دینامیک آب حبس شده میان سطوح صاف ایده آل ، میان سطوح وابسته به اتم درون نانولوله های کربن و میان سطوح پروتئین مانند واقع گرایانه متمرکز بوده است. این مطالعات به طور وسیعی درک ما در سطح مولکولی را از تغییرات مورد انتظار در رفتار آب به دلیل حبس و وجود سطوح هیدروفیلیک در مقابل هیدروفوبیک بهبود داده است.

دریک آزمایش آزمایشگاهی، یک راه مشخصه سازی سطوح به شکل هیدروفیلیک یا هیدروفوبیک اندازه گیری زاویه تماس ماکروسکوپی قطرات کوچک آب روی این سطوح است. مطالعات شبیه سازی مولکولی اخیر از یک انالوگ میکروسکوپی زاویه تماس ماکروسکوپی برای معین کردن هیدروفوبیسیته سطوح استفاده کرده است. Giovambattista و همکارانش از داده های زاویه تماسی برای نشان دادن اینکه رفتار آب می تواند یک تابع بی اهمیت قطبیت سطح باشد، استفاده کردند. Godawat و همکارانش رفتار آب نزدیک به ساختارهای تک لایه ای خودمونتژی با یک طیف وسیع از شیمی ها را مطالعه کرد و نشان داد که هیدروفوبیسیته چنین

سطوحی بنا به اندازه گیری با زاویه تماسی می تواند به خوبی با اندازه گیری های مرتبط با نوسانات چگالی آب مشخصه سازی شود. ما مشابها نوسانات چگالی آب تقویت شده را نزدیک به سطوح غیرقطبی بسط یافته دیدیم که مرتبط با عبور میان نواحی مرطوب و خشک موضعی بوده و منجر به یک مایع-بخار وسعت یافته مانند یک نمایه چگالی سطح مشترک می شود.

این امر در متون مرطوب سازی سطح مشخص است که زبری فیزیکی سطح می تواند باعث زاویه تماس برای تغییر معنی دار گردد. این تغییر به طور نمونه با یا مدل Cassie یا مدل Wenzel بسته به خواص مرطوب کنندگی سطح صاف شرح داده شده است. این مدل‌های وسیعاً برای شرح اثرات زبری مزوسکوپیک (در مقیاس میکرون) سطوح فوق العاده هیدروفوبیک مانند برگ‌های لوتوس بکار رفته است. در مورد اینکه چگونه زبری سطح از رده با قطرهای اندک مولکولی که برای نمونه به مشخصه سازی سطوح پروتئینی مرتبط می باشند، بر رفتار سطح مشترک آب اثر می گذارد، خیلی کم دانسته شده است.

این درک ضعیف از اثرات زبری سطح بر ترمودینامیک سطح مشترک نیز به شدت قابلیت کاربرد سطح-مساحت را بر اساس مدل‌های راه حلی محدود کرده است. بسیاری مدل‌های وسیعاً استفاده شده برای پیوند لیگاندی و خودمونتاژی متکی بر انرژی آزاد سطح مشترک سطوح برای پیشگویی انرژی آزاد راه حل آنها می باشد. اما در مقیاس مولکولی تصحیح‌ها باید برای انرژی آزاد سطح مشترک برای توجیه انحنا و زبری فیزیکی به عمل آید. مثالهایی از چنین تصحیح انحنا متکی بر مفهوم ماکروسکوپیک طول Tolman یا متکی بر مشاهدات میکروسکوپیک از انحنا بسته به دفع آب از حفره می باشد.

برای بررسی اینکه چگونه زبری فیزیکی در مقیاس مولکولی بر انرژی آزاد سطح مشترک اثر دارد ما شبیه سازی های دینامیکی مولکولی آب محبوس شده میان دیوارها را انجام داده ایم. یکی از مشکلات اساسی در اجرای شبیه سازی های آب محبوس شده تعریف حالت ترمودینامیکی سیستم و اطمینان از این است که آب در یک تعادل ایستای ترمودینامیکی موجود است. در اینجا ما دو گروه ترمودینامیکی را در نظر گرفته ایم که با فشارهای نرمال ثابت و موازی (تصویر 1) در یک درجه حرارت ثابت و با یک تعداد ثابت از ذرات تعریف شده اند. ما نیز مولفه های منفرد برای تانسور فشار را برای اطمینان از اینکه سیستم در یک حالت ایستا طی زمان کل شبیه سازی است، مورد نظارت قرار داده ایم.

در سیستم مدل شما، زبری دیوار می تواند به یک حالت کنترل شده با تعدیل وضعیت موضعی دیوار با توابع دوره ای دامنه و طول موجهای معین تغییر کند (تصویر 2). ما دریافته ایم که افزایش زبری دیواره که با افزایش دامنه زبری و یا کاهش طول موج زبری تعیین می شود می تواند به طورمعنی داری انرژی آزاد سطح مشترک جامد-مایع را افزایش دهد. زبری می تواند حتی علامت انرژی آزاد سطح مشترک را از منفی (هیدروفیلیک) به مثبت (هیدروفوبیک) تغییر دهد. ما منشا میکروسکوپی این تغییر را در رفتار مرطوب کنندگی در زمینه ساختار آبدهی نزدیک به دیوارهای زبر و چگالی مرتبط و توزیعات پیوند هیدروژنی بررسی می کنیم.

2- مدل ها و روش ها

ما از یک سیستم $N_w = 1500$ SPC/E مولکول های آب در یک جعبه مستطیلی با شرایط مرزی دوره ای در دو جهت مختصات X و Y و شرایط مرز تثبیت شده بکار بسته شده در جهت Z استفاده می کنیم. دیوارها با یک پتانسیل زبر-دانه ای 9 تا 3 Lennard-Jones نشان داده شده اند:

$$V(z) = \epsilon \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right], \quad (1)$$

که در آن به طور مکرر برای نشان دادن تعاملات میان یک ذره مایع و یک دیواره متشکل از 12 تا 6 ذره Lennard-Jones بکار می رود. در اینجا ϵ و σ به ترتیب انرژی تعاملی آب-دیوار و پارامترهای فاصله می باشند. Z فاصله میان اتم اکسیژن آب و سطح دیواره است. ما از $\sigma = 0.346$ nm و $\epsilon = 1.15$ kcal/mol در این کار استفاده می کنیم. عمق خوب منتج تعامل دیوار-آب برابر با -1.21 kcal/mol \approx می باشد. برای نشان دادن دیوار زبر بنا به شکل 2 ما از یک تابع دوره ای به شکل ذیل استفاده می کنیم:

$$z(x, y) = a \cos \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) \cos \left(\frac{2\pi y}{\lambda} \right), \quad (2)$$

که در آن $z(x, y)$ نمایانگر وضعیت دیواره به عنوان تابع مختصات X و Y می باشد. a دامنه زبری و λ طول موج زبری است که یک فراکسیون صحیح از طول جعبه شبیه سازی در جهت X و Y است. تعامل منتج $V[z_i - z(x_i, y_i)]$ یک مولکول اکسیژن و دیواربستگی به همه این سه مختصات اکسیژن (x_i, y_i, z_i) دارد.

رفتار تعادل سیستم آب محبوس شده ما از شبیه سازی های دینامیک مولکولی با استفاده از LAMMPS در یک گروه قانونی بدست می آید. درجه حرارت در 300K با استفاده از ترموستات Nose-Hoover با یک ثابت زمانی 0.5 ps ثابت نگه داشته می شود. مرحله زمان شبیه سازی 2 fs است. برای هر حالت برای یک زمان کلی 4 ns، شبیه سازی کرده ایم. 2 ns اولیه به شکل زمان تعادل دورانداخته شده و 2ns باقیمانده دوره های شبیه سازی برای آنالیز نهایی استفاده شده است. تعاملات الکترواستاتیک با حل کننده ذره-ذره-ذره-تور محاسبه گردیده است. برای توجیه عدم دوره ای بودن در جهت Z ما جعبه شبیه سازی را به سه برابر طول H بسط داده ایم و تصحیح مطروحه توسط Yeh & Berkowitz را بکار بسته ایم.

ما انرژی آزاد سطح مشترک جامد-مایع را میان آب محبوس شده و دیوارهای محبوس شده از اختلاف میان فشارهای نرمال و موازی ذیل محاسبه کرده ایم:

$$\gamma \equiv \gamma_l + \gamma_u = \int_0^H (P_N - p_P(z)) dz = (P_N - P_P)H, \quad (3)$$

که در آن $P_P = H^{-1} \int_0^H p_P(z) dz$ متوسط فشار موازی وابسته به Z می باشد. γ_l و γ_u انرژی های آزاد سطح مشترک به ازای مساحت سطح (از سطح برآمده به سمت سطح XY) میان آب محبوس شده و دیوار پایینی و بالایی به ترتیب با فرض قابلیت جداماندگی می باشد.

3- نتایج و بحث

برای محاسبه اینکه چگونه زبری دیوار ممکن است بر انرژی آزاد سطح مشترک برای سیستم آب محبوس نشان داده شده در تصویر 2 اثر بگذارد، ما ابتدا معادلات فشار حالت را به شکل تابعی از فاصله دیوار H محاسبه کرده ایم. معادلات حالت برای دو گروه تحت فشارهای موازی و نرمال ثابت متفاوت است. به عنوان سیستم دیوارصاف شروع کننده ($a=0$)، ما از پارامتر تعامل دیوار-اکسیژن $e = 1.15 \text{ kcal/mol}$ و طول اطمینان $H = 16.75 \text{ \AA}$ برای کسب یک سیستم نزدیک به یک تعادل ترمودینامیک ایستا و با حدود 4 لایه آب میان دیوارها استفاده می کنیم. برای بررسی اثرات زبری، ما سپس مکان دیوار سطح پایینی را طبق تابع دوره ای در معادلات 1 و 2

تعدیل می کنیم. نتایج انرژی آزاد سطح مشترک در حالات تعریف شده بنا به شرایط فشار 1 اتمسفر در هر دو جهت نرمال (P_N) یا جهت موازی (P_P) مقایسه خواهد شد (تصویر 1).

تصویر 3 (چپ، داخلی) فشار نرمال P_N و فشار موازی P_P را به شکل تابعی از H برای دامنه های زبری a بین 0 و 10 \AA (از چپ به راست) دیواره پایینی نشان می دهد. فشارهای شبیه سازی به طور صحیح توسط یک چندجمله ای مکعب در H متناسب سازی شده است. معادلات متناسب سازی شده حالت به ما امکان یافتن مقادیر H را که برای آن P_P یا P_N معادل 1 اتمسفر است می دهد. نگاه ما از مقدار مرتبط H برای ارزیابی مولفه فشار استفاده می کنیم که ثابت نگه داشته نمی شود یعنی $P_P(P_N = 1 \text{ atm})$ و $P_N(P_P = 1 \text{ atm})$. از تناسبات مکعب، ما نیز قابلیت فشرده سازی ایزوترمال $\kappa_T = -H^{-1}(dH/dP)$ را در هر دو جهت نرمال و موازی محاسبه می کنیم. نتایج در تصویر 3 (راست، پایین) نشان داده شده است که در آن dP/dH در $P_P = 1 \text{ atm}$ و $P_N = 1 \text{ atm}$ به ترتیب ارزیابی می شود. ما دریافته ایم که κ_T با افزایش a برای هر دو ثابت های P_P و P_N افزایش می یابد. اب محبوس با این حساب نزدیک به سطوح زبر قابلیت فشرده سازی بیشتری دارد. ما می خواهیم اشاره کنیم که این امر رفتار کلی سیستم محبوس است و رفتار موضعی نزدیک یک سطح به شکل مطالعه قبلی Godawat و مطالعه قبلی ما نیست. یک افزایش مشابه κ_T برای سیستم اب محبوس شده توسط Giovambattista با کاهش قطبیت سطح و از اینرو افزایش هیدروفوبیسیته سطح یافت گردید. نیز قابلیت فشرده سازی برای یک سیستم در P_N ثابت در مقایسه با P_P ثابت برای یک a معین بالاتر است.

قابلیت ثبات ترمودینامیکی نگرانی احتمالی در شبیه سازی های سیستم های محبوس است. برای دامنه های زبری $a \geq 7.5 \text{ \AA}$ ما دریافته ایم که تناسب مکعب با داده های P-H تولید ریشه های متعددی برای $P(H) = 1 \text{ atm}$ می نماید. برای $a \geq 7.5 \text{ \AA}$ ما با این حساب انتظار همزیستی فاز (در یک سیستم بزرگ) را میان یک فاز مایع و بخار یا نوسانات (در یک سیستم کوچک) را میان دو فاز انتظار داریم. برای این دامنه های بزرگ زبری $a \geq 7.5 \text{ \AA}$ ، سیستم شبیه سازی شده با این حساب احتمالاً فرا ایستا است.

سیستم های شبیه سازی نیز می تواند در معرض عدم ثباتهای مکانیکی قرار گیرد. با یکی از مولفه های فشار، P_P یا P_N که به 1 اتمسفر تثبیت شده باشد، دیگری می تواند منفی باشد. همانگونه که در تصویر 3 نشان داده

شده است (پانل سمت چپ) ، $P_P (P_N = 1 \text{ atm})$ برای $a \geq 3 \text{ \AA}$ منفی است و $P_N (P_P = 1 \text{ atm})$ برای $a \leq 1.5 \text{ \AA}$ منفی است. برای بررسی اینکه سیستم متحمل جداسازی فاز (از طریق تشکیل حبابهای نانومقیاسی) شده است یا خیر، ما تانسور فشار کامل را دنبال کرده ایم و مطمئن شده ایم که مولفه های فشار مورب درون سطح مسطح در توافق هستند یعنی $P_{xx} = P_{yy}$ و اینکه فشارهای نرمال روی دیوارهای پایینی و بالایی معادل است یعنی $P_{zz,l} = P_{zz,u}$. ما هیچگونه نشانه ای از چنین انحرافات برای کلیه نقاط حالت در نظر گرفته شده در این کار بویژه برای شرایط نزدیک به 1 اتمسفر فشار در هر دو جهت نرمال و موازی نیافتیم. نیز شیب معادلات فشار حالت (تصویر 3 چپ) همیشه منفی بوده است یعنی $\partial P / \partial H < 0$ که به معنای آن است که شرایط قابلیت ثبات ترمودینامیک برآورده شده است ($\chi_T > 0$ ، تصویر 3 سمت راست پایین). این مشاهدات همراه با هم یک دلیل کافی را برای این باور فراهم می کند که سیستم های مورد علاقه ما در یک تعادل ترمودینامیکی (با دست کم یک تعادل فراایستا) طی زمانهای شبیه سازی کامل است.

تصویر 4 نشان دهنده انرژی آزاد سطح مشترک γ به عنوان تابع دامنه زبری دیوار a (سمت چپ) و طول موج λ (سمت راست) تحت ثابت های P_P یا P_N معادل با 1 اتمسفر می باشد. ما دریافته ایم که γ علامت را با افزایش زبری دیواره یا با افزایش a (با $\lambda = 11.6 \text{ \AA}$ ثابت شده) یا با کاهش λ (با $a = 3 \text{ \AA}$ ثابت شده) تغییر می دهد. این تغییر در علامت به معنی آن است که سطح صاف هیدروفیلیک ($\gamma < 0$) با افزایش زبری در مقیاس مولکولی هیدروفوبیک ($\gamma > 0$) شده است. ما نیز دریافته ایم که γ یک وابستگی نسبتاً قوی به a دارد و این وابستگی برای سیستم ها تحت محدودیت فشار موازی ثابت P_P قوی تر است. وابستگی γ به طول موج λ برای یک مقدار ثابت $a = 3 \text{ \AA}$ ضعیفتر از وابستگی به دامنه a است (تصویر 4 سمت راست). با افزایش λ ، مقادیر محاسبه شده γ به سمت حد دیوار صاف مورد انتظار برای $\lambda \rightarrow \infty$ هرچند با اِهستگی افت می یابد. مهمتر از همه، زبری فیزیکی سطوح روی مقیاس طول یک مولکول آب منفرد می تواند رفتار مرطوب سازی آب محبوس شده را با کیفیت از هیدروفیلیک ($\gamma < 0$) به هیدروفوبیک ($\gamma > 0$) تغییر دهد.

اگر ما مفروض داریم که انرژی آزاد سطح مشترک دیوار صاف γ_{us} از زبری دیواره پایینی مستقل باشد می توانیم انرژی آزاد سطح مشترک را برای دیوار زبر با تفریق مقدار برای دیوار صاف از انرژی آزاد کل

ارزیابی کنیم. ما درمی یابیم که انرژی آزاد سطح مشترک برای دیوار زیر که به این شیوه محاسبه شده بین $+89.1 \text{ mN/m}$ - -8.1 mN/m برای $P_p = 1 \text{ atm}$ و بین $+41 \text{ mN/m}$ - -3.6 mN/m برای $P_N = 1 \text{ atm}$ متغیر است.

با مفروض سازی یک انرژی آزاد سطح مشترک جامد-بخار برابر با $\gamma_{SV} \approx 0 \text{ mN/m}$ ما می توانیم از معادله یونگ براساس تعادل مکانیکی برای یافتن زاویه تماسی θ آب SPC/E روی سطوح زبرمان استفاده کنیم:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (4)$$

که در آن γ_{SV} ، γ_{SL} و γ_{LV} به ترتیب فشارهای سطح مشترک جامد-بخار، جامد-مایع و مایع-بخار می باشد. با یک فشار سطح مشترک مایع-بخار برابر با $\gamma_{LV} = 61.3 \text{ mN/m}$ برای آب SPC/E در 300 K و با یک $\gamma(a)$ که مفروضاً معادل γ_{SL} و $\gamma_{SV} \approx 0$ می باشد می توانیم از معادله 4 برای تخمین زاویه تماسی استفاده کنیم. در مقدار ثابت $P_N = 1 \text{ atm}$ ، زاویه تماس از 87 درجه برای یک سطح مشترک تخت به 132 درجه برای $a = 10 \text{ \AA}$ و $\lambda = 11.6 \text{ \AA}$ تغییر می کند.

برای فشار موازی ثابت یک زاویه تماس برابر 180 درجه سانتیگراد صرفاً به بالای $a = 6 \text{ \AA}$ می رسد که از $\theta \approx 82^\circ$ برای یک سطح تخت شروع می شود. برای دامنه های بزرگتر $a \geq 7.5 \text{ \AA}$ انرژی آزاد محاسبه شده سطح مشترک مایع-جامد از مال سطح مشترک ترکیبی مایع-بخار و مایع-جامد تجاوز می کند. با این حساب از لحاظ ترمودینامیکی برای جداسازی فاز مایع از سطح زبر با یک لایه بخار یک درمیان مطلوب است و معادله 4 یک راه حل برای زاویه ثابت θ ندارد. این قابلیت فرائبات هماهنگ با معادله حالت در $P_p = 1 \text{ atm}$ است که ریشه های متعدد برای $a \geq 7.5 \text{ \AA}$ دارد (تصویر 3). اما یادآور شده ایم که در مدل ما این تغییرات برجسته در رفتار مرطوب سازی سطوح زبر از لحاظ میکروسکوپی منجر به اثرات ترکیبی زبری دیواره و محبوس سازی می شود.

برای درک منشا انرژی آزاد سطح مشترک افزایش یافته اب محبوس شده نزدیک سطوح زبر، ما سنجش های ساختاری مختلفی را محاسبه کرده ایم که مشخصه توزیع آب فضایی و جهتی می باشد. ما تنها این تحلیل ها را برای سیستم ها تحت محدودیت فشار نرمال ثابت یعنی $P_N = 1 \text{ atm}$ انجام داده ایم.

تصویر 5d نمایه های چگالی آب را نزدیک به دیواره های بالایی صاف و پایینی زبر را نشان می دهد. چگالی آب به شکل تابعی از فاصله موضعی (وابسته به X و Y) از دیوار به ترتیب $z_u - z$ و $z_l - z$ که روی کل سیستم میانگیری شده است رسم نمودار گردیده است. به طور قابل ملاحظه ای نه در دیوار صاف و نه در دیوار زبر ما هیچ گونه تغییرات برجسته ای در چگالی متوسط اولین پوسته دیواره نیافته ایم. حتی برای محبوس سازی محدودکننده تنظیم شبیه سازی ما، حضور یک سطح زبر مشخص نیست که بر توزیع چگالی نزدیک سطح مخالف اثر گذاشته باشد. اما همانگونه که در ذیل بحث کرده ایم، تغییرات موضعی در چگالی که با زبری ایجاد شده است برجسته می باشد.

برای شرح رفتار پیوند هیدروژنی آب، ما از معیارهای انرژی زایی استفاده کرده ایم. یک جفت مولکول آب در صورتی با پیوند هیدروژنی تعریف شده است که انرژی جفت بین مولکولی آن که حاصل جمع انرژی های Coulombic و van der Waals میان کلیه اتم های دو مولکول می باشد زیر مقدار حداقل باشد. ما این انرژی های جفت را برای مولکولهای آب محاسبه کرده ایم که اتم های اکسیژن آن در محدوده 6 \AA می باشند. تصویر 5a توزیعات انرژی جفت منتج برای چندین دامنه زبری a با مقدار ثابت $\lambda = 11.6 \text{ \AA}$ را نشان می دهد.

پیک در مقادیر انرژی پایین تر به دلیل مولکولهایی است که اساساً با پیوندهای هیدروژنی به شدت کنار هم نگه داشته شده اند. کلیه منحنی ها از لحاظ اماری از یکدیگر قابل تشخیص بوده به این معنا که به طور متوسط زبری دیوار توزیع جفت انرژی را تغییر نداده است. از این توزیع، ما نیز یک هیستوگرام از تعداد پیوندهای هیدروژنی N_{HB} را در هر مولکول آب ساخته ایم. زیر یک حد قطع انرژی تعاملی برابر -2 kcal/mol یک جفت مولکول دارای پیوند هیدروژنی در نظر گرفته می شود. همانند توزیع انرژی، ما هیچ گونه تغییرات اصلی را در توزیعات $P(N_{\text{HB}})$ از تعداد پیوندهای هیدروژنی نیافته ایم که روی کل سیستم میانگیری شده حین اینکه دامنه زبری تغییر می کند.

جهت گیری دوقطبی آب نیز به طور حساسی بستگی به زبری دارد. تصویر 5(c) متوسط $\cos \theta$ را به شکل تابعی از فاصله $z_u - z$ نرمال برای دیواره ها (در جهت Z) نشان می دهد که در آن θ زاویه میان دوقطبی آب و محور Z منفی و z_u مکان دیوار صاف بالایی است. نزدیک به دیوار صاف بالایی ($z_u - z \approx 0$)، بردارهای گشتاور

دوقطبی به طور متوسط در سطح XY مسطح با $\langle \cos \theta \rangle \approx 0$ مقدار ثابت با شبیه سازی های اولیه قرار دارند. Lee, McCammon, and Rossky برعکس دوقطبی های مولکولهای آب داخل شیارهای زیر $(z_u - z > 1.5 \text{ nm})$ به طور متوسط به طور جزئی به سمت دیوار زیر پایینی با $\langle \cos \theta \rangle > 0$ جهت گیری شده اند.

به محض بازرسی دقیق تر ساختارهای فردی، ما دریافته ایم که مولکولهای آب در نوک بیرون زدگی های انگشت مانند نفوذ کننده به دره ها تمایل به تشکیل ساختارهای پیوند هیدروژنی منحصر به فرد دارند. این مولکولهای آب نوعاً به آب حجیم مانند بالایی با دو پیوند هیدروژنی متصل می شوند و یک یا دو پیوند OH خود را اویزان می کنند که به سمت سطح زیر معطوف است. یک مثال از یک مولکول آب پذیرنده دو پیوند هیدروژنی و بدون علامت در تصویر 6 نشان داده شده است (که با یک دایره توپر و یک فلش آبی روشن نشان داده شده است)

تعداد متوسط موضعی پیوندهای هیدروژنی به ازای هر مولکول آب با این تصویر هماهنگی دارد. با تعریف ما، ما به طور متوسط چهار پیوند هیدروژنی در فاز حجیم در مرکز تخته داریم (تصویر 7 راست). نزدیک به دیوار بالایی تخت متوسط تعداد $\langle N_{HB} \rangle$ پیوندهای هیدروژنی به سه افت می کند. در دره های سطح مشترک زیر، $\langle N_{HB} \rangle$ حتی بیشتر به حدود 1, 1.5, 2, 2.5 برای مقادیر $a = 1.5, 3, 4.5, 6 \text{ \AA}$ افت می کند.

این زیان برجسته تعاملات پیوند هیدروژنی در دره های سطح زیر همراه با تخلیه موضعی در چگالی آب بوده است. در صورتیکه چگالی آب متوسط به شکل تابعی از فاصله از سطح زیر تنها به طور ضعیفی وابسته به زبری باشد (تصویر 5d)، چگالی آب-اکسیژن موضعی در مرکز دره پایین است. بنا به تصویر 7 (چپ)، چگالی آب مستقیماً بالای مرکز دره ها تنها به طور تدریجی به سمت دیوار در تضاد تند با نمایه های چگالی پرتیب در دیوار تخت و در مرکز برآمدگی های سطح مشترک زیر (نشان داده نشده است) افت کرده است. این نمایه های چگالی وسعت یافته در دره ها یادآور سطح مشترک مایع-بخار و سطح مشترک نزدیک به ماده های حل شده هیدروفوبیک بسط یافته می باشد.

هماهنگ با نوسانات مویرگی موجی در چگالی نزدیک به مواد حل شده هیدروفوبیک بسط یافته تصاویر شبیه سازی نشان می دهد که برخی از دره ها به طور موقت با انگشت های آب فشرده موضعی پر می شوند (دایره زردرنگ توپر تصویر 6) در صورتی که سایر دره ها به طور موقت خالی هستند (دایره نقطه چین زردرنگ تصویر

6) . این آنالیز حاکی از آنست که دره ها در سطح مشترک زبر بین حالات مرطوب و خشک موضعی درنوسان است. این مرطوب زدایی موضعی به نظر دست کم تا اندازه ای در اثر از دست دادن پیوند هیدروژنی در ساختارهای آب انگشت مانند که قادر به نفوذ به دره ها می باشد، بوجود می آید. رویهمرفته نتایج ما حاکی از آنست که ترکیب از دست دادن انرژی پیوند هیدروژنی و رطوبت زدایی ناپایدار موضعی دره ها عوامل مهمی هستند که در افزایش انرژی آزاد سطح مشترک γ با زبری سطح مقیاس مولکولی نقش دارند.

4- اظهارات نتیجه گیری شده

ما شبیه سازی های دینامیک مولکولی آب SPC/E محبوس شده میان دو سطح را اجرا کرده ایم که یکی کاملا تخت و دیگری با زبری سینوزوئیدی می باشد. آب تعاملات جذب قوی با هر دو سطح دارد (به عمق خوب -1.2 kcal/mol در یک پتانسیل 9-3). از اختلاف میان فشارهای موازی و نرمال ، ما انرژی های آزاد سطح مشترک را تعیین می کنیم. در حد سطوح عظیم در جداسازی های کلان، این انرژی های آزاد سطح مشترک منطبق با تنش های سطح می باشد. اما در اینجا دوسطح نزدیک در مقیاس مولکولی وجود دارد و ما انتظار داریم که انرژی آزاد سطح مشترک نیز تحت تاثیر احتباس قرار گیرد.

علی رغم داشتن قدرتهای تعامل برابر آب در هر دو سطح، ما دریافته ایم که انرژی آزاد سطح مشترک تنها برای سطوح صاف منفی است اما هنگامی که دامنه زبری از 3 \AA در طول موج 11.6 \AA تجاوز می کند مثبت می شود. این معکوس سازی علامت مبین آن است که مشخصه تغییرات سطح از هیدروفیلیک به هیدروفوبیک در نتیجه میزانهای نسبتا ملایم زبری در مقیاس مولکولی تغییر می کند. از لحاظ زوایای تماس، ما یک افزایش از 82 درجه را صرفا زیر 180 درجه که از یک سطح مشترک تخت به یک دامنه زبری $a=6 \text{ \AA}$ در فشار موازی ثابت $P_p = 1 \text{ atm}$ می رود، یافته ایم.

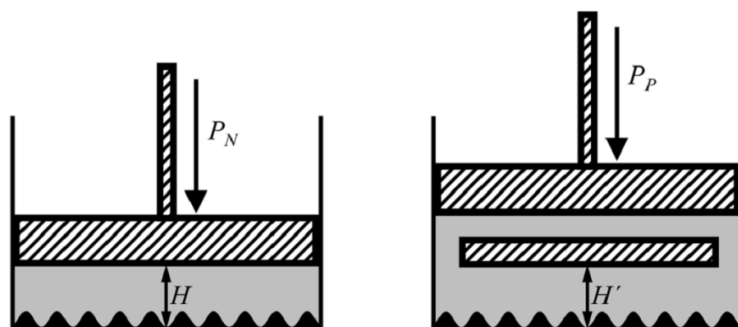
در نگاه اول، نتایج ما ممکن است به نظر دور از عقل سلیم است: ما با یک سطح با انرژی آزاد سطح مشترک (منفی) دلخواه $\gamma(a=0) < 0$ شروع کردیم. با زبرسازی سطح اما با حفظ استقامت تعامل با آب به عنوان تابعی از ارتفاع Z به طور موثر مساحت سطح قابل دسترسی به آب در مساحت برآمده ثابت شده افزایش می یابد. با تعاملات دلخواه بین آب و سطح، $\gamma(a=0) < 0$ ، و مساحت افزایش یافته قابل دسترسی، فرد می تواند به طور ساده انتظار داشته باشد که انرژی آزاد سطح حتی با افزایش سختی منفی تر شود. اما این بحث ساده سازی شده

ناکام می ماند چون توجه نمی کند که آب سطح مشترک باید شبکه پیوند هیدروژنی خود را برای پیروی از سطح ناصاف منحرف کند. در سیستم مدل ما، جریمه انرژی آزاد شبکه پیوند هیدروژنی انحراف یافته به نظر از بازده انرژی زایی حاصل از مساحت قابل دسترس بزرگتر بیشتر است. در نتیجه ما یک رطوبت زدایی جزئی و ناپایدار دره ها را مشاهده می کنیم و تغییرات سطح زبر مشخصات آن را از هیدروفیلیک به هیدروفوبیک تغییر می دهد.

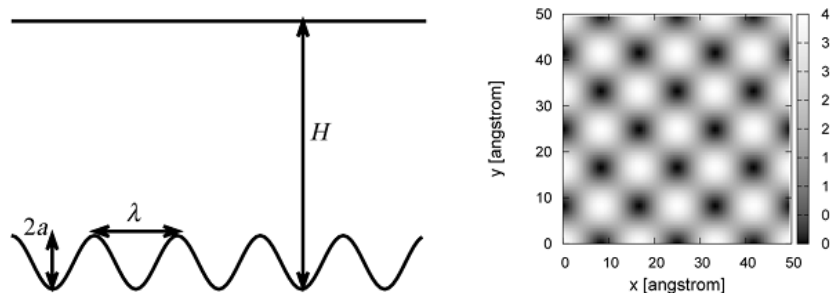
این وابستگی قوی انرژی آزاد سطح مشترک به زبری می تواند به طراحی سطوح ماورای هیدروفوبیک و پوشش دهی کانالهای نانو و میکروسیال با جریان بالا کمک کند. نتایج ما نیز دلالتهایی برای ترمودینامیک حل و تعاملات مشتق از هیدراسیون ماکرومولکولها از جمله پروتئین ها دارد. سطوح این مولکولها به طور ذاتی در مقیاس طول مولکولی زبر است. مدلهای مساحت سطح بهبود یافته حل می تواند احتمالاً با توجه از لحاظ اثرات قوی زبری مولکولی روی انرژی آزاد سطح مشترک آشکار بدست آید.

برای مولکولهای پروتئین، ناهمگنی شیمیایی سطح میزان دیگری از پیچیدگی را به محاسبات حل اضافه می کند. شبیه سازی های MD آب میان سطوح سیلیکاتی هیدروکسیله جزئی (الگوبرداری شیمیایی) نشان داد که مرز میان یک سطح هیدروفوبیک و هیدروفیلیک ممکن است به دلیل وصله شیمیایی نامشخص شود. با تغییر فراکسیون کلی و اندازه سایت های هیدروفیلیک روی یک سطح، آنها دریافتند که نوسانات سطح مشترک بزرگ و از لحاظ فضایی ناهمگن است. باز افزودن تعاملات کوچک یکنواخت جذاب سطح حلال مشخص گردید که سطح مشترک را به سطح حین اینکه نوسانات چگالی بزرگ نزدیک به شرایط رطوبت زایی حفظ می شود، نزدیک می سازد.

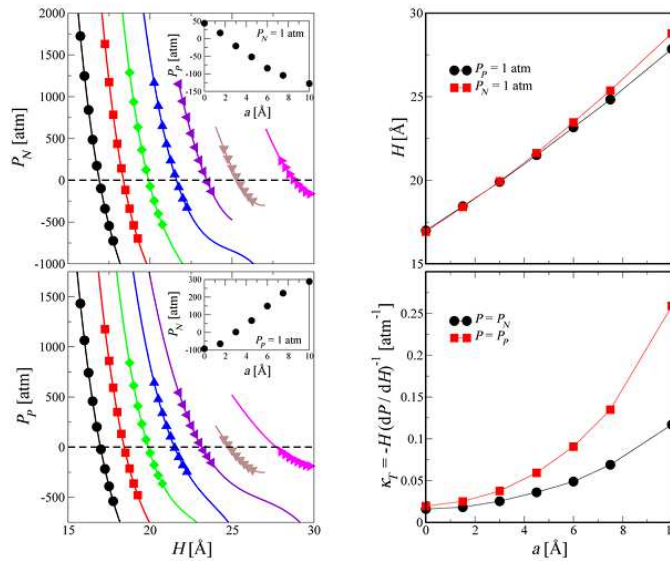
یک سوال باز مهم درجه ای است که تا آن محبوس سازی بر انرژی های آزاد سطح مشترک اثر دارد. برای بررسی این پرسش، شبیه سازی های سیستم های بزرگتر را می توان اجرا کرد که در آن جداسازی دو دیوار افزایش می یابد. نیز دیدن این امر جالب است که آیا زاویه تماس نتیجه گیری شده از γ هماهنگ با شبیه سازی های قطرات آب روی سطوح زبر می باشد یا خیر.



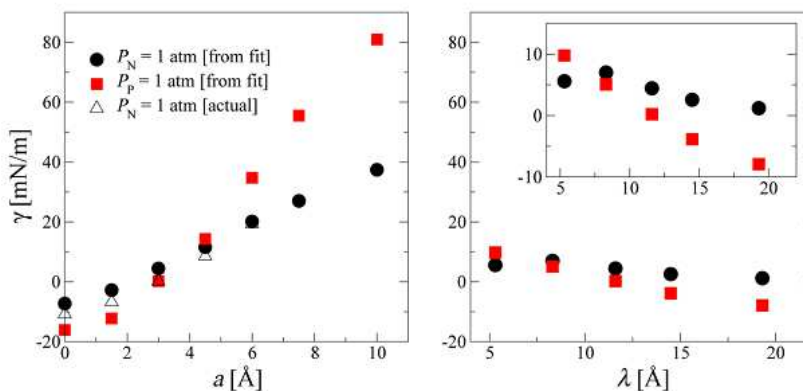
تصویر 1- گروه ترمودینامیکی. ما آب حبس شده میان یک دیوار زبر پایینی و یک دیوار صاف بالایی را با دو محدوده مختلف شبیه سازی کرده ایم. (سمت چپ) فشار نرمال ثابت P_N . از لحاظ آزمایشگاهی، موقعیت سطح بالایی تحت کنترل یک پیستون تحت فشار ثابت P_N می باشد. (سمت راست) فشار موازی ثابت P_P . در اینجا مایع محبوس شده در تعادل با مایع حجیم در یک فشار ثابت P_P می باشد. توجه کنید که در دو گروه چگالی ها و با این حساب ارتفاعات H و H' در کل برای یک تعداد معین از مولکولهای آب در یک جعبه با مساحت برآمده مشخص در سطح مسطح XY متفاوت خواهد بود.



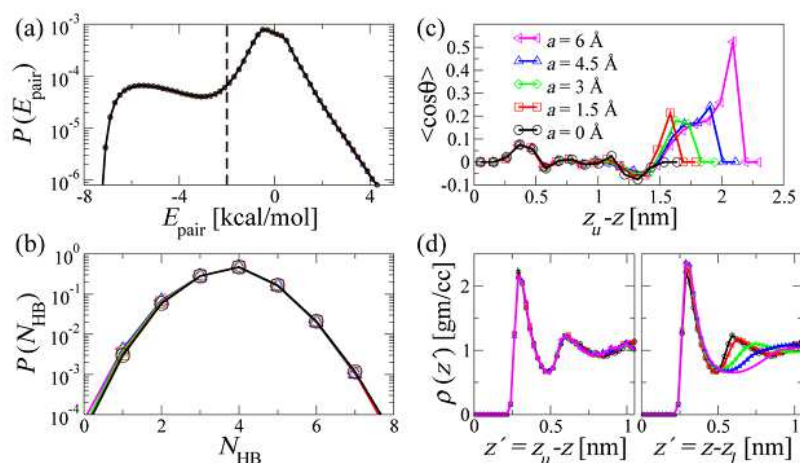
تصویر 2- سیستم مدل. دو دیوار محبوس کننده به طور نرمال با جهت Z و با فاصله H از هم جدا نگه داشته شده اند. زبری فیزیکی با یک تابع کسینوسی نمایش داده شده است که معادله 1 و 2 باشد که به الگوی دیوار با پیک ها و دره های نشان داده شده در سمت راست منجر شده است. پانل چپ نشان از یک مقطع یک بعدی ساده سازی شده از میان پیک ها در طول جهت X دارد. λ طول موج زبری است و a دامنه زبری است از اینرو موقعیت دیوار پایینی از $z = 0 - 2a$ متغیر خواهد بود.



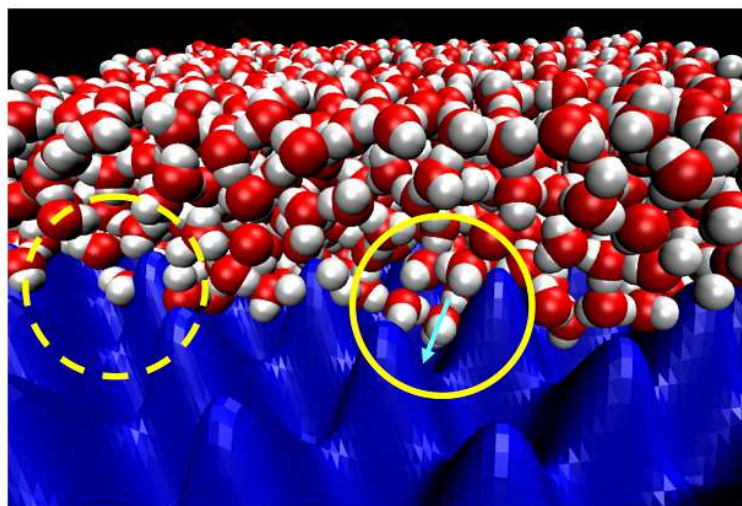
تصویر 3- معادلات حالت. (چپ) فشار نرمال P_N (بالا) و فشار موازی P_p (پایین) به شکل تابعی از فاصله H بین دیوارها. مساحت سطح مشترک A جعبه شبیه سازی شده در سطح مسطح xy ثابت نگه داشته شده است. چگالی آب با اینحساب با H متغیر است که به طور موثری برای ما فشار را طبق تابع چگالی فراهم می کند. داده های $P(H)$ برای افزایش دامنه زبری دیوار $a = 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 10$ Å (از چپ به راست) و برای طول موج زبری $\lambda = 11.59$ Å نشان داده شده است. سمبلها داده های شبیه سازی شده و خطوط متناسب با چندجمله ای مکعبی است. کادره های بالا و پایین به ترتیب $P_p(P_N = 1 \text{ atm})$ و $P_N(P_p = 1 \text{ atm})$ را به شکل تابعی از دامنه زبری دیوار a نشان می دهد (راست بالا). فاصله H میان دیوارها به عنوان تابعی از دامنه های زبری a در فشار 1 اتمسفر (مربع ها برای $P_N = 1 \text{ atm}$ و دایره ها برای $P_p = 1 \text{ atm}$) می باشد. (راست پایین) قابلیت فشرده سازی ایزوترمال κ_T به شکل تابعی از دامنه زبری دیواره a در فشار 1 اتمسفر (سمبلها مانند فوق). می باشد.



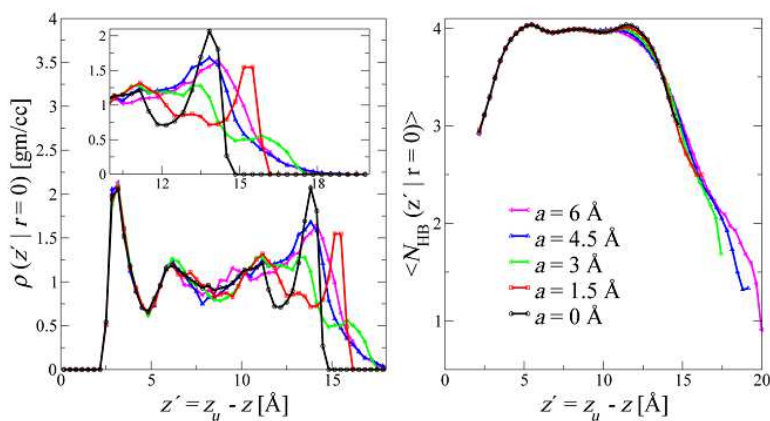
تصویر 4- اثر دامنه زبری دیوار و طول موج آن روی خواص سطح مشترک. انرژی آزاد سطح مشترک جامد-مایع ترکیبی γ میان آب حبس شده و هر دو دیواره های پایینی و بالایی به شکل تابعی از دامنه زبری دیوار پایینی a برای یک طول موج ثابت $\lambda = 11.6 \text{ \AA}$ (پانل سمت چپی) و طول موج زبری λ برای دامنه ثابت $a = 3 \text{ \AA}$ (پانل سمت راستی) نشان داده شده است. کادر درونی پانل راست قسمت بزرگ شده را نشان می دهد. سمبلهای پرشده مقادیر γ محاسبه شده با استفاده از معادله 3 و معادله فشار مکعب حالات متناسب شده است که در تصویر 3 نشان داده شده است. سمبلهای خالی داده های تولید شده با استفاده از شبیه سازی های اضافی در مقادیر H با هدف $P_N = 1 \text{ atm}$ طبق معادلات حالت است.



تصویر 5- ترتیب بندی آب میان دیوارها (a) توزیع جفت انرژی E_{pair} بین مولکولی میان دو مولکول آب که برای آن فاصله میان اتم های اکسیژن کمتر از 6 \AA می باشد. دو مولکول به شکل پیوندهیدروژنی تعریف می شود اگر این انرژی کمتر از -2 kcal/mol باشد که با خطوط نقطه چین عمودی نشان داده می شود. (b) توزیع تعداد پیوندهای هیدروژنی به ازای مولکول آب. (c) متوسط $\cos \theta$ که در آن θ زاویه میان دوقطبی آب و محور Z منفی می باشد که با تابع فاصله $z_u - z$ به دور از وضعیت دیوار صاف بالایی نشان داده شده است. (d) نمایه چگالی آب $\rho(z')$ که به شکل تابع فاصله از لحاظ موقعیت دیوار صاف بالایی z_u (چپ) و وضعیت دیوار زیر پایینی z_l (سمت راست) نشان داده شده است.



تصویر 6- نماهایی از ساختار آب. یک برش از سطح مسطح XZ نشان می دهد که آب (اکسیژن قرمز و هیدروژن سفید) به طور عمیق به داخل دره های (دایره زرد توپر) سطح زبر نفوذ کرده است (سطح ایزوشمارش انرژی ، آبی و سطح صاف روی بالا نشان داده نشده است) اما از دره های دیگر عقب کشیده است (دایره زرد نقطه چین). فلش آبی روشن نشاندهنده جهت یک آب نمونه در یک دره است که با دوقطبی اشاره شده به سمت سطح نشان داده شده است.



تصویر 7- ترتیب بندی موضعی آب بالای دره های سطح زبر. چگالی اکسیژن آب موضعی (چپ) که روی حجم های استوانه ای به شعاع 0.29 \AA بالای مراکز دره میانگیری شده است و به شکل تابعی از فاصله $z' = z_u - z$ از دیوار صاف بالایی رسم نمودار شده است. کادر درونی نسخه بزرگنمایی شده نزدیک سطح دیوار زبر است که وسعت سطح مشترک را با افزایش a نشان می دهد (سمت راست). متوسط تعداد پیوندهای هیدروژنی به ازای مولکول N_{HB} به شکل تابعی از z' می باشد.

این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی