

مروری بر کاربرد روش‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در مطالعه خواص نفوذی گازها در نانوچندسازه‌های بسپاری

امیرحسین حاجی‌علیرضایی^۱، امیرحسین نوارچیان^{۱*}، حسن سبزیان^۲

۱- اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه مهندسی شیمی

۲- اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه شیمی

پیام‌نگار: navarchian@eng.ui.ac.ir

چکیده

بررسی و بهبود خواص نانوچندسازه‌های بسپاری از جمله نفوذ گازها در این مواد و یا خاصیت انسدادی آنها در برابر عبور گاز مستلزم بررسی و شناسایی در سطح مولکولی است. انجام مطالعات آزمایشگاهی در این مقیاس علاوه بر لزوم صرف زمان زیاد، با هزینه‌های بالا و خطاهایی همراه است. روش‌های شبیه‌سازی راهکارهای جایگزین مناسبی برای این منظور هستند. با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌توان بر مبنای نظری و با صرفه‌جویی در زمان و هزینه، رفتار سامانه‌های نانوچندسازه‌ای را مورد مطالعه قرار داد و اطلاعات مفید بیشتری به دست آورد. در این مقاله، ابتدا اصول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است و سپس مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه نفوذ گازها در سامانه‌های بسپاری و خاصیت انسدادی آنها در برابر عبور گازها صورت گرفته و انواع نرم‌افزارهای موجود برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی این خواص معرفی شده است. در پایان، نرخ انتشار مقالات با موضوعات فوق طی سالهای اخیر مورد ارزیابی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانوچندسازه‌های بسپاری، نفوذ، میدان نیرو

۱- مقدمه

پدیده نفوذ و تراوایی در سامانه‌های نانوچندسازه‌ی بسپاری، موضوعی با اهمیت با دامنه وسیعی‌ای از کاربردها است که از جداسازی انتخابی گازها در غشاءهای بسپاری (که در آنها پدیده غالب، نفوذ انتخابی است) و طراحی سامانه‌های دارویی جدید برای رهایش کنترل‌شده دارو (که در آن نفوذ کنترل‌شده مدنظر است)، تا تولید لایه‌های بسته‌بندی مواد غذایی (که بهبود خاصیت انسدادی و کاهش نفوذ، هدف می‌باشد) را دربرمی‌گیرد [۴]. سازوکار تراوایی را می‌توان در سه مرحله، جذب اجزای نفوذکننده درون بسپار، نفوذ این اجزا از میان بسپار که براساس شیب^۱ غلظت انجام می‌گیرد و

نانوچندسازه‌های بسپاری دسته جدیدی از مواد مهندسی هستند که دارای دو فاز متفاوت، یکی بافت بسپاری و دیگری ذرات پرکننده (در حدود ۱۰-۱٪) [۱] با ابعاد نانومتری می‌باشند و خواص فیزیکی آنها، مانند استحکام مکانیکی، مقاومت گرمایی، تحمل در برابر شعله و خواص انسدادی و نفوذی [۲]، به مراتب بهتر از خواص نانوچندسازه‌های متداول است [۳]. از ذرات پرکننده می‌توان به خاکرس، نانولوله‌های کربنی، یا ذرات سیلیکاتی، سرامیکی، و فلزی اشاره کرد.

1. Concentration Gradient

دفع اجزای نفوذکننده از سطح بسیار، بیان کرد [۵].

عوامل تأثیرگذار بر تراوایی، شامل انحلال‌پذیری ماده نفوذکننده به درون بسیار، میزان قطبیت، بلورینگی، جهت‌گیری بافت بسیاری و نوع، مقدار و نحوه پخش‌پرکننده می‌باشد. برای مثال، بسپارهای با بلورینگی بالا، به خاطر ساختار منظم‌شان، معمولاً نفوذپذیری کمتری دارند و بنابراین، فضاهای خالی کمتری برای عبور گازها خواهند داشت [۶]. از عوامل مؤثر دیگر در نفوذپذیری گازها در مواد بسیاری، می‌توان به اندازه مولکول نفوذکننده، کسر حجم آزاد و تحرک‌پذیری زنجیره بسیار و همچنین برهم‌کنش‌های میان مولکول نفوذکننده و سامانه بسیار، دما، فشار و رطوبت نسبی، اشاره کرد [۷و۸].

سامانه‌های بسیاری همراه با ذرات پرکننده به‌عنوان عوامل انسدادی برای گازها، بخارات و مایعات می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند. برای مثال، نوارچیان و همکاران در مدل‌سازی خواص انسدادی سامانه‌های نانوچندسازه‌ای (بسپار- خاکرس) نشان داده‌اند که تنها با وارد نمودن درصد کمی از صفحات سیلیکاتی خاکرس درون بافت بسیاری، خواص انسدادی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۹]. در بررسی خواص انسدادی این نوع نانوچندسازه‌ها، دو عامل اهمیت دارد. اولین عامل، عامل هندسی است که با توجه به نفوذناپذیر بودن صفحات خاکرس، باعث طولانی و پیچ‌پیچ‌شدن مسیر حرکت مولکول‌های نفوذکننده شده و بسته به چگونگی قرار گرفتن صفحات در بافت بسیاری، منجر به کاهش تراوایی می‌گردد. حتی با محتوای کمی از نانوصفحات خاکرس، تراوایی گاز از میان فیلم‌های بسیاری به میزان ۵۰ تا ۵۰۰ برابر کمتر گزارش شده است [۹و۱۰]. دومین عامل، تغییر تراوایی محلی در نزدیکی صفحات خاکرس است که به دلیل برهم‌کنش‌های ایجادشده بین مولکول نفوذکننده و صفحات خاکرس می‌باشد [۱۱].

اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی معمولاً تأثیر توأمی از این دو عامل را بیان می‌کنند و تفکیک کامل تأثیر این دو عامل به روش تجربی کار دشواری است. بنابراین، ضروری است برای بررسی دقیق این عوامل، از روش‌های شبیه‌سازی در مقیاس مولکولی استفاده شود [۱۱]. به کمک این روش‌ها می‌توان ساختارهای نانوچندسازه‌ای مناسبی برای کاربردهای مهندسی طراحی کرد [۱۲]. دو روش رایج محاسباتی در مقیاس مولکولی و اتمی که تاکنون برای سامانه‌های نانوچندسازه‌ای

بسپاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مونت‌کارلو می‌باشند [۱۳]. هدف در این مقاله این است که با مرور روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، کاربرد این روش در مطالعه خواص انسدادی و نفوذ گازها در بسپارهای پر شده با نانوذرات مشخص گردیده و روش‌های کار مورد استفاده توسط پژوهشگران مختلف با یکدیگر مقایسه گردد. بررسی مقالات چاپ‌شده نشان می‌دهد که با وجود مطالعات زیادی که در زمینه سامانه‌های نانوچندسازه‌ای بسیاری در دهه‌های اخیر انجام گرفته، بر روی شبیه‌سازی خواص این مواد، مانند خواص نفوذی و انسدادی، به روش دینامیک مولکولی کار چندانی صورت نگرفته است. اطلاعات جمع‌آوری شده به پژوهشگرانی که متمایل به انجام تحقیق در این زمینه هستند، مفاهیم و اطلاعات مفیدی را برای شروع کار منتقل می‌کند.

۲- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

خواص نانوچندسازه‌های بسیاری به برهم‌کنش‌ها در مقیاس اتمی و الکترونی وابسته است که در مقیاس زمانی نانو (10^{-9}) و یا پیکو (10^{-12}) و حتی فمتو (10^{-15}) ثانیه، و در مقیاس مکانی نانومتری اتفاق می‌افتد [۳]. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حرکت همه ذرات یک سامانه در اثر برهم‌کنش‌های بین مولکولی تا رسیدن به حالت تعادل، به‌صورت تکرار شونده در هر گام زمانی با حل معادلات نیوتون به‌صورت انتگرال‌گیری عددی برای دنبال کردن حرکت اتم‌ها و مولکول‌ها با زمان، توصیف می‌گردد. این روش به‌طور گسترده برای فهم خواص فیزیکی مواد مختلف، مانند بسپارها به‌کار برده شده است [۱۴و۱۵].

با استفاده از ابزار شبیه‌سازی (اتم-مولکولی)، می‌توان ساختار مولکولی را در مقیاس ۰/۱ تا ۱۰ نانومتر تحلیل کرد [۱۶]. در این مقیاس، می‌توان ترمودینامیک و سینتیک تشکیل ساختارهای مولکولی ممکن و برهم‌کنش‌ها و ضرایب نفوذ اتمی از درون نانوچندسازه‌های بسیاری را مشخص کرد [۱۳]. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، حرکت اتم‌ها در یک سامانه مولکولی با استفاده از دینامیک مولکولی محاسبه می‌شود و رفتار وابسته به زمان یک سامانه مولکولی براساس حرکت اتم‌های آن برآورد می‌شود و از آنجا مطالعه ساختار و خواصی مانند پایداری، نفوذ، انرژی پیوندی بین

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = & \sum_{i_{bond}}^{N_{bond}} U_{bond}(i_{bond}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \\
 & + \sum_{i_{angle}}^{N_{angle}} U_{angle}(i_{angle}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) + \sum_{i_{torsion}}^{N_{torsion}} U_{torsion}(i_{torsion}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d) \\
 & + \sum_{i_{inversion}}^{N_{inversion}} U_{inversion}(i_{inversion}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i}^N U_{vdw}(i, j, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \\
 & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i}^N U_{electrostatic}(i, j, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)
 \end{aligned} \quad (2)$$

چهار جمله اول، برهم کنش‌های پیوندی ناشی از طول پیوند، زاویه پیوند، زاویه فضایی دووجهی (پیچشی) و برهم کنش‌های وارونگی (در مورد ترکیبات NR_3) را بیان می‌کنند، و دو جمله آخر برهم کنش‌های غیرپیوندی یعنی انرژی واندروالسی و انرژی الکتروستاتیکی هستند. در این معادله $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d$ موقعیت‌های اتم‌های درگیر در برهم کنش‌های مربوطه را نشان می‌دهند و $N_{bond}, N_{angle}, N_{torsion}$ و $N_{inversion}$ بیانگر تعداد کل برهم کنش‌های مربوطه در سامانه می‌باشند. در جدول (۱)، توابع پتانسیل انواع برهم کنش‌های پیوندی و غیرپیوندی معرفی و توصیف شده‌اند [۱۸]. معادلات (۳) تا (۵) برهم کنش‌های پیوندی را با استفاده از توابع نوسانگر هماهنگ مربوطه بیان می‌کنند. در این روابط، k ثابت مربوط به سامانه، r طول پیوند، r_0 طول پیوند تعادلی، θ زاویه پیوندی، θ_0 زاویه پیوندی تعادلی، φ زاویه فضایی دووجهی (پیچشی)، n تناوب پیچش و V_n ارتفاع سد چرخشی می‌باشند. معادله (۶) مربوط به برهم کنش‌های وارونگی است که همانند رابطه U_{angle} (معادله (۴)) می‌باشد.

در مورد برهم کنش‌های غیرپیوندی، معادله (۷) انرژی واندروالسی را بیان می‌کند که در این رابطه، σ قطر مشخصه اتم یا مولکول است و قطر برخورد نامیده می‌شود. همچنین ε عمق چاه پتانسیل (مشخصه انرژی) است که در واقع بیشینه انرژی جاذبه بین جفت اتم‌ها یا مولکول‌هاست [۱۹]. رابطه (۸) مربوط به انرژی الکتروستاتیک است که در آن، q_i و q_j بارهای الکتریکی مربوط به اتم‌های i و j می‌باشند. تعدادی از میدان‌های نیرویی که در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرند، در جدول (۲) معرفی و به‌طور خلاصه توصیف شده‌اند، لازم به ذکر است که میدان نیروی مناسب برای انجام شبیه‌سازی بر روی یک سامانه معین، با توجه به اجزای تشکیل‌دهنده آن سامانه و برهم کنش‌های بین آنها تعیین می‌گردد.

مولکول‌ها و ارتعاش آنها امکان‌پذیر می‌شود. همچنین این روش به‌طور گسترده برای تعیین مکانیسم‌های جریان، جذب و جداسازی ترکیبات مولکولی چند جزئی در مواد نانوحفره‌ای و همچنین در سیستم‌های واقعی مانند زئولیت‌ها، مورد استفاده قرار گرفته است. برای مثال سبزیان و همکاران با استفاده از این روش به بررسی و مشخصه‌سازی جریان گازهای (CO/CO_2) در نانولوله‌های کربنی پرداخته‌اند [۱۵].

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شامل چهار مرحله است [۱۳]:

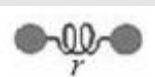
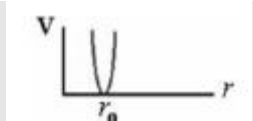

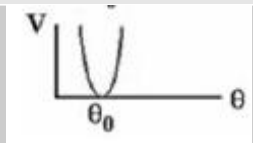
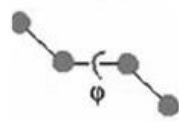
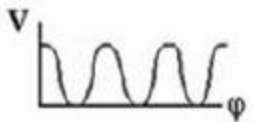
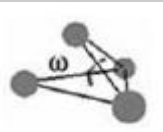





- ۱- تعیین مجموعه‌ای از شرایط اولیه (یعنی تعیین موقعیت‌ها و سرعت‌های اولیه ذرات سامانه).
 - ۲- تعیین میدان نیروی حاکم میان اجزاء و اعمال شرایط مرزی دوره‌ای.
 - ۳- حل مجموعه‌ای از معادلات حرکت مکانیک کلاسیک نیوتونی برای ذرات سامانه با پیشرفت زمان.
 - ۴- کنترل دما، فشار و محاسبه خواص (اتمی-مولکولی) و خواص آماری (مجموعه‌ای^۱).
- معادله کلی حرکت ذرات با استفاده از قانون دوم نیوتون به‌صورت زیر بیان می‌گردد:

$$\mathbf{F}_i(t) = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (1)$$

در اینجا، \mathbf{F}_i نیروی اعمال شده بر روی اتم i در زمان t است که به‌صورت منفی شیب پتانسیل برهم کنش به‌دست می‌آید. در این رابطه، m_i جرم اتمی و \mathbf{r}_i موقعیت اتم i است. مجموعه پتانسیل‌های برهم کنش (U) میان اجزای سامانه مورد بررسی همراه با پارامترهای مربوط به معادلات انرژی پتانسیل (مثل شعاع واندروالسی، ثابت‌های طول، زوایای پیوندی و زوایای دووجهی، بار الکتریکی، و غیره) میدان نیرو نامیده می‌شود. هسته هر میدان نیرو، توابع انرژی پتانسیل مورد استفاده برای توصیف برهم کنش‌های بین اجزای سامانه مورد نظر می‌باشد. بنابراین، یک تابع انرژی پتانسیل به تنهایی یک میدان نیرو را نمی‌سازد بلکه ترکیبی از توابع انرژی پتانسیل با پارامترهای آن، یک میدان نیرو را ایجاد می‌کند [۱۷]. توابع پتانسیل برهم کنش ممکن است به‌صورت زیر باشند [۱۳]:

1. Ensemble

جدول ۱- انواع توابع پتانسیل برای توصیف برهم‌کنش‌های پیوندی و غیرپیوندی

ردیف	انرژی پتانسیل	نماد	نمودار	رابطه
۱	پتانسیل طول پیوندی			$U_{bond}(r) = \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$ (۳)
۲	پتانسیل زاویه پیوندی			$U_{angle}(\theta) = \frac{1}{2}k(\theta-\theta_0)^2$ (۴)
۳	پتانسیل فضایی دووجهی یا پیچشی			$U_{torsion}(\phi) = \frac{V_n}{2}(1 + \cos[n\phi - \gamma])^2$ (۵)
۴	پتانسیل وارونگی (در مورد ترکیبات NR ₃)			$U_{inversion}(\omega) = \frac{1}{2}k(\omega-\omega_0)^2$ (۶)
۵	پتانسیل واندروالسی			$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ (۷)
۶	پتانسیل الکتروستاتیکی			$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r}$ (۸)

جدول ۲- تعدادی از میدان‌های نیروی مورد استفاده برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

ردیف	میدان نیرو	کاربرد
۱	میدان نیروی امبر ^۱ [۲۰]	شبیه‌سازی زیست‌مولکول‌ها در تعیین میدان نیروی اسیدهای نوکلئیک، پپتیدها، مولکول‌های آلی کوچک و همچنین شبیه‌سازی داروها و مولکول‌های کوچک لیگاندها در ترکیبی از زیست‌مولکول‌ها
۲	میدان نیروی چارم ^۲ [۲۱]	تعیین میدان نیروی مولکول‌های آلی و زیست‌شناختی در محلول‌های آبی، تعیین میدان نیروی پروتئین‌ها، لیپیدها، کربوهیدرات‌ها، اسیدهای نوکلئیک، ترکیبات مولکولی کوچک شامل کوآنزیم‌ها
۳	میدان نیروی دریدینگ ^۳ [۲۲]	تعیین میدان نیروی ساختارهای مولکول‌های آلی، زیست‌شناختی و گروه‌های غیرآلی، سامانه‌های بسیاری و نانوجندسازهای، فسفات‌ها، شکر، سولفات‌ها، سولفون‌ها، نیترات‌ها، کربنات‌ها، اسیدها
۴	میدان نیروی کامپس ^۴	شبیه‌سازی مواد فاز چگالیده، بسیاری از مواد و مولکول‌های کوچک غیرآلی، بسیاری از یون‌های فلزی، اکسیدهای فلزی و فلزات
۵	میدان نیروی PCFF	شبیه‌سازی بسیاری از اسیدهای نوکلئیک، مواد آلی، پلی‌کربنات‌ها، رزین‌های ملامینی، پلی‌ساکاریدها، مولکول‌های غیرآلی، فلزات، کربوهیدرات‌ها، لیپیدها همچنین بررسی انرژی‌های چسبندگی، خواص مکانیکی، تراکم‌پذیری و ظرفیت گرمایی

1. Amber
2. Charmm
3. Dreiding
4. Compass

در این الگوریتم، دقت محاسبات افزایش یافته ولی سرعت‌ها و موقعیت‌ها به‌طور همزمان به‌دست نمی‌آیند. بنابراین، الگوریتم ورلت سرعت به‌صورت زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$r(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (16)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t) \quad (17)$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t + \Delta t)) \quad (18)$$

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (19)$$

از سوی دیگر، دینامیک مولکولی یک روش مکانیک آماری است که توسط آن می‌توان پیکربندی‌های سامانه را با استفاده از توابع توزیع آماری یا مجموعه‌های آماری به‌دست آورد [۲۳]. برای این منظور، مجموعه‌های متفاوتی وجود دارند که از جمله رایج‌ترین آنها می‌توان به مجموعه بندادی^۴ (NVT) که تعداد ذرات، حجم و دما ثابت است، مجموعه (همدما-همفشار) (NPT) که در آن تعداد ذرات، فشار و دما ثابت است، بندادی بزرگ^۵ (μ VT) که در آن پتانسیل شیمیایی، حجم و دمای سامانه ثابت است و بندادی کوچک^۶ (NVE) که در آن، تعداد ذرات، حجم و انرژی کل ثابت است، اشاره کرد. براساس شرایط سامانه، مجموعه موردنظر انتخاب می‌گردد. برای ثابت نگه داشتن تقریبی دما و فشار به ترتیب از سامانه‌های دماپای^۷ و فشارپای^۸ در سامانه استفاده می‌شود [۲۳].

برای شبیه‌سازی فرایند نفوذ و تراوایی گازها در مواد، می‌توان از متوسط مربع جابجایی^۹ (MSD) اتم‌ها در یک فاصله زمانی معین (از صفر تا t) استفاده کرد که براساس تعریف زیر محاسبه می‌گردد [۱۹]:

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \quad (20)$$

که در اینجا نماد $\langle \dots \rangle$ بیانگر متوسط‌گیری بر روی میزان جابجایی همه اتم‌ها (یا همه اتم‌ها در یک زیرمجموعه مشخص) و N تعداد

الگوریتم‌های زیادی برای انتگرال‌گیری زمانی از معادله حرکت با استفاده از روش‌های تفاضل محدود وجود دارند. الگوریتم‌های انتگرال‌گیری زمانی ورلت^۱، ورلت سرعت^۲ و جهش قورباغه‌ای^۳ به‌طور رایج در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در همه الگوریتم‌های انتگرال‌گیری زمانی فرض می‌شود که موقعیت‌های اتمی، سرعت‌ها و شتاب‌ها می‌توانند توسط بسط سری تیلور تخمین زده شوند [۱۳]. رایج‌ترین الگوریتم انتگرال‌گیری زمانی، الگوریتم ورلت است که از دو بسط تیلور مرتبه سوم، یکی پیشرو و دیگری پسرو در زمان، برای موقعیت‌های $r(t)$ استفاده می‌کند. اگر سرعت با \mathbf{v} و شتاب با \mathbf{a} نمایش داده شود، آنگاه رابطه اصلی و پایه این الگوریتم را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد [۱۹]:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (9)$$

سرعت‌ها در زمان t و $t + \frac{1}{2}\Delta t$ را نیز می‌توان به‌صورت زیر تخمین زد [۱۳]:

$$\mathbf{v}(t) = (\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)) / 2\Delta t \quad (10)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = (\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)) / \Delta t \quad (11)$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t + \Delta t)) \quad (12)$$

از معایب این الگوریتم می‌توان به عدم امکان تعیین موقعیت‌ها و سرعت‌ها به‌طور همزمان، و مرتبه خطای پایین در به‌دست‌آوردن سرعت‌ها اشاره کرد. برای رفع این معایب، الگوریتم جهش قورباغه‌ای به‌صورت زیر بیان شده است:

$$r(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (13)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t \quad (14)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2}[\mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (15)$$

4. Canonical Ensemble
5. Grand Canonical Ensemble
6. Microcanonical Ensemble
7. Thermostat
8. Barostat
9. Mean Square Displacement

1. Verlet
2. Velocity Verlet
3. Leap-Frog

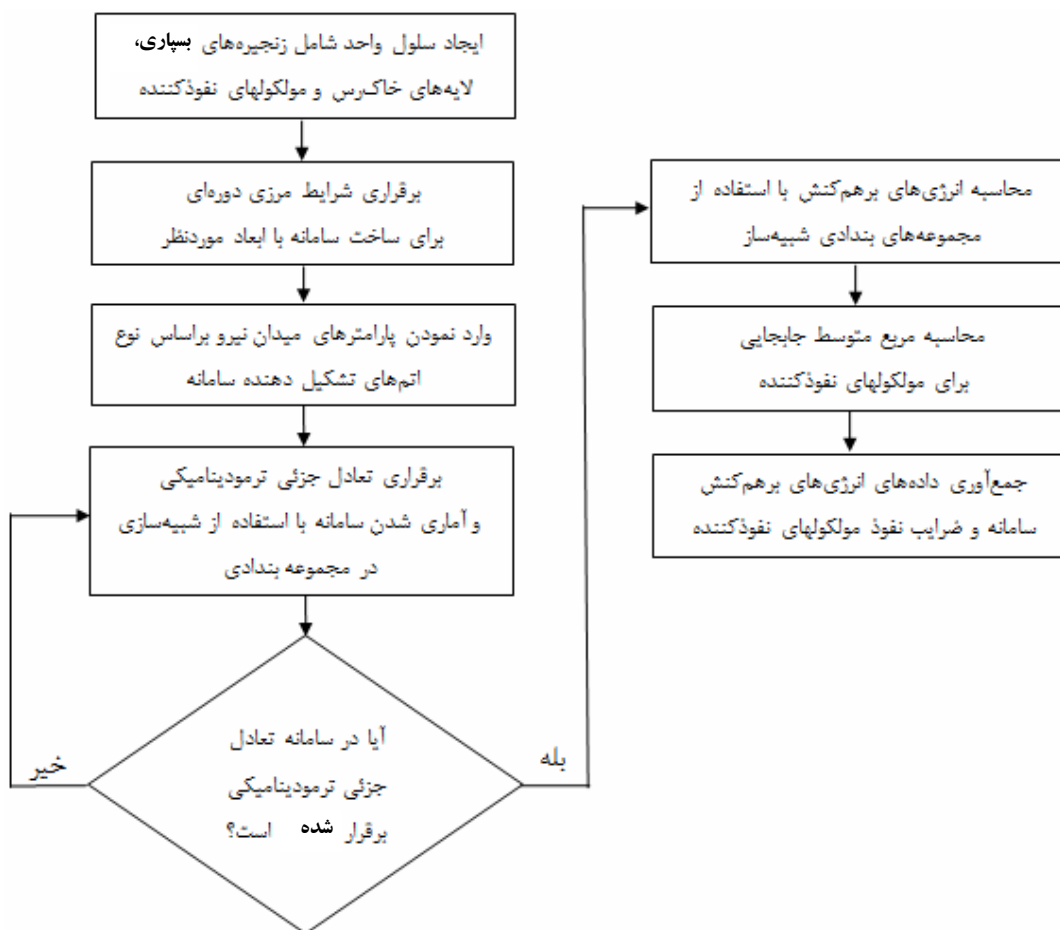
۳- روند شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

به‌طور کلی، روند شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای تعیین میدان نیرو و به‌دست‌آوردن برهم‌کنش‌های بین اجزای سامانه‌های بسیاری، چندسازه‌ها و نانوجندسازه‌ها و در نتیجه به‌دست‌آوردن چگونگی حرکت اجزاء با پیشرفت زمان، دارای چند مرحله اساسی است. با استفاده از این روند، برای بررسی خواص نفوذی و انسدادی سامانه، می‌توان ضرایب نفوذ اجزای نفوذکننده را به‌دست آورد. به‌طور نمونه الگوی کلی چنین روندی برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی فرایند نفوذ در نانوجندسازه‌های (بسپار- خاکرس) در شکل (۱) نشان داده شده است.

کل اتم‌ها می‌باشد. اگر سامانه جامد باشد، مقدار MSD به یک مقدار محدودی می‌رسد، درحالی‌که اگر سامانه سیال (مایع یا گاز) باشد، مقدار MSD برای زمان‌های شبیه‌سازی نه چندان بزرگ و نیز برای سامانه‌های با ابعاد بسیار بزرگ، به‌طور خطی با زمان افزایش می‌یابد. در این مورد، معمولاً رفتار سامانه با شیب تغییرات MSD با زمان که ضریب نفوذ (D) نامیده می‌شود، با استفاده از رابطه اینشتین^۱، مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۹]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} MSD \quad (21)$$

در این رابطه، عدد ۶ همان عدد کثوردیناسیونی^۲ در مدل شبکه^۳ سه‌بعدی (تعداد اولین همسایه‌های هر سلول) است و برای سامانه‌های دوبعدی این عدد باید با عدد ۴ جایگزین گردد.



شکل ۱- روند محاسبات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی فرایند نفوذ در نانوجندسازه‌های (بسپار- خاکرس)

1. Einstein Equation
2. Coordination Number
3. Lattice

۴- نرم افزارهای شبیه سازی دینامیک مولکولی

نرم افزارهای متعددی در زمینه شبیه سازی دینامیک مولکولی سامانه های بسیاری وجود دارد. اساس کار و الگوریتم های انتگرال گیری زمانی مورد استفاده برای انتگرال گیری از معادلات حرکت مکانیک کلاسیک نیوتونی در تمام این نرم افزارها تقریباً یکسان است، ولی در حل این معادلات برای به دست آوردن حرکت ذرات یک سامانه در اثر برهم کنش های بین مولکولی، روش های حل متفاوتی اتخاذ شده است. برای مثال در نرم افزار دی ال پلی^۱، روش حل معادلات در نسخه های مختلف آن متفاوت است. در نسخه ۲

این نرم افزار، روش حل به صورت داده های تکرار شونده^۲ است که با قسمت بندی سامانه و فرستادن هر قسمت به یک پردازشگر، کار شبیه سازی انجام می گیرد، در صورتی که در نسخه ۳ آن از روش تجزیه دامنه ای^۳ استفاده می شود که در آن با تقسیم سامانه به قسمت های مساوی و فرستادن هر کدام از آنها به یک پردازشگر، که پردازشگرها نیز باهم در ارتباط هستند، محاسبات شبیه سازی انجام داده می شود که نسبت به روش حل نسخه ۲ کارآمدتر بوده و باعث کاهش زمان شبیه سازی می گردد. خلاصه ای از ویژگی های این نرم-افزارها در جدول (۳) ارائه شده است [۲۳ و ۲۴].

جدول ۳- معرفی نرم افزارهای شبیه سازی دینامیک مولکولی

نام نرم افزار	زبان برنامه نویسی و محیط عمل	کاربرد و قابلیت ها	دسترسی نرم افزار و وبگاه مربوطه	شرکت یا نهاد توسعه دهنده
دی ال پلی نسخه ۲	فرترن. محیط های عامل یونیکس و لینوکس	شبیه سازی های ماکرومولکولی و یونی، نانوجندسازه های (آلی-غیرآلی) و بررسی ساختار خاکرس.	به صورت رایگان www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/dl_poly	آزمایشگاه دارسبوری ^۴ ، انگلستان
دی ال پلی نسخه ۳	فرترن. محیط های عامل یونیکس و لینوکس	شبیه سازی سامانه هایی با تعداد ذرات در حدود یک میلیون و بالاتر. محاسبه نیروهای با فواصل دورتر بین ذرات سامانه.	به صورت رایگان www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/dl_poly	آزمایشگاه دارسبوری، انگلستان
امبر	فرترن ۹۰ و C. مکتباتش، ویندوز و محیط های عامل یونیکس و لینوکس	شبیه سازی سامانه های زیست مولکولی مانند پروتئین ها، کربوهیدرات ها، مولکول های آلی و نوکلئیک اسیدها. تحلیل های ساختاری سامانه.	امبر ۹ به صورت رایگان قابل برداشت است. http://ambermd.org	دانشگاه کالیفرنیا، سانفرانسیسکو
گرومکس ^۵	C، فرترن. محیط های عامل یونیکس و لینوکس	سامانه های زیستی با برهم کنش های پیوندی پیچیده و بسته های مولکولی مقیاس-بزرگ. سامانه های شامل هزار تا میلیون ها ذره. محاسبه خوب و راحت برهم کنش های غیرپیوندی.	گرومکس ۴/۰ به صورت رایگان http://www.gromacs.org/	دانشگاه گرونینگن ^۶ ، هلند
لمپس ^۷	لمپس ۲۰۰۱، فورترن ۹۰ و لمپس ۲۰۰۴، C++	مورد استفاده در رایانه های موازی. شبیه سازی سامانه های اتمی و مولکولی با مقیاس بزرگ.	به صورت رایگان http://lammps.sandia.gov/download.html	آزمایشگاه های ملی ساندا، آمریکا
متریال استودیو ^۹	ویندوز xp و ویندوز ویستا	بررسی سامانه های نانوجندسازه (بسیار-خاکرس) و ساختار خاکرس. تعیین میدان نیروی بافت بسیاری و بین لایه های خاکرس.	خرید نرم افزار با حدود قیمت 400\$ http://accelrys.com/products/materials-studio/	شرکت نرم افزاری اکسلریس ^{۱۰} ، آمریکا

1. Replicated Data
2. DL_POLY
3. Domain Decomposition
4. Daresbury
5. GROMACS (GROningen MOlecular Simulation package)
6. Groningen
7. LAMMPS (Large-scaled Atomistic/Molecular Massively Parallel Simulator)
8. Sandia
9. Material Studio
10. Accelrys

۵- مطالعات انجام‌شده در مورد خواص نفوذی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

با توجه به مقالات مرور شده در این بخش، می‌توان نتیجه گرفت که نرم‌افزار متریال استودیو برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی خواص نفوذی در سامانه‌های بسیاری با استفاده از میدان نیروی کامپس بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است و در اغلب موارد، مجموعه بنادادی NPT برای برقراری تعادل جزئی ترمودینامیکی و مجموعه بنادادی NVT برای جمع‌آوری داده‌های حاصل از شبیه‌سازی به‌کار برده شده‌اند. نتایج حاصل از این شبیه‌سازی‌ها تطابق خوبی با نتایج تجربی دارند.

مطالعات بسیاری در مورد شبیه‌سازی خواص نفوذی یا انسدادی سامانه‌های بسیاری در برابر عبور گازها صورت گرفته است. جدول (۴)، خلاصه‌ای از نکات کلیدی این مطالعات و جدول (۵) فکر محوری و نتایج حاصل از شبیه‌سازی خواص نفوذی در سامانه‌هایی مثل نانوچندسازه‌های (بسپار- خاکرس)، و سایر چندسازه‌ها و مخلوط‌های بسیاری را بیان می‌کنند.

جدول ۴- نکات کلیدی در مرور مقالات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی خواص نفوذی مواد در سامانه‌های بسیاری

محقق (سال)	سامانه مورد بررسی	گاز نفوذ کننده	مجموعه‌های بنادادی مورد استفاده	شرایط شبیه سازی	نرم‌افزار و میدان نیرو
ژو و همکاران (۲۰۰۶) [۲۵]	پلی (۱-تری‌متیل‌سیلیل-۱-پروپین) / ذرات سیلیس کروی شکل	هیدروژن، نیتروژن، دی‌اکسیدکربن، متان و نرمال بوتان	NPT برای برقراری تعادل جزئی ترمودینامیکی و NVT برای جمع‌آوری داده	گام‌های زمانی بر حسب پیکوثانیه، دمای ثابت ۳۰۰K و فشار ثابت ۱۰ ^۵ Pa	متریال استودیو نسخه ۲/۲، میدان نیروی کامپس توسعه‌یافته توسط شرکت آکسلریس
کندوری و نایر (۲۰۰۷) [۲۶]	پلی‌دی‌متیل‌سیلوگزان ^۱ / سیلیکات AMH-3 نانومتخلخل	هلیوم، هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن	NVT و NPT برای برقراری تعادل جزئی ترمودینامیکی و NVT برای جمع‌آوری داده	گام‌های زمانی بر حسب پیکوثانیه، دمای ثابت ۳۰۰K و فشار ثابت اتمسفری	متریال استودیو نسخه ۳/۲، میدان نیروی PCFF
پن و همکاران (۲۰۰۸) [۲۷]	پلی‌وینیل‌الکل ^۱ / ذرات سیلیس نفوذناپذیر	بنزن، سیکلوهگزان	NPT برای برقراری تعادل جزئی ترمودینامیکی و NVT برای جمع‌آوری داده	گام‌های زمانی بر حسب پیکوثانیه، دمای ثابت ۳۲۳K و فشار ثابت ۱۰ ^۵ Pa	متریال استودیو، میدان نیروی کامپس توسعه‌یافته توسط شرکت آکسلریس
ژانگ و همکاران (۲۰۰۹) [۲۸]	پلی‌متیل‌متاکریلات) / سیلیسکوئیکزان‌های اولیگومری چند وجهی جایگزین شده باایزوبوتیل ^۲	اکسیژن، نیتروژن	NPT برای برقراری تعادل جزئی ترمودینامیکی، ابتدا NPT و سپس NVT برای جمع‌آوری داده	گام‌های زمانی برحسب فمتو ثانیه، دمای ثابت ۲۹۸K و فشار اتمسفری	متریال استودیو، میدان نیروی کامپس توسعه‌یافته توسط شرکت آکسلریس
پن و همکاران (۲۰۰۷) [۲۹]	پلی‌وینیل‌الکل / گرافیت	بنزن، سیکلوهگزان	NPT برای برقراری تعادل جزئی ترمودینامیکی، ابتدا NPT و سپس NVT برای جمع‌آوری داده	گام‌های زمانی برحسب فمتو ثانیه، دمای ثابت ۳۲۳K و فشار ۱۰ ^۵ Pa	متریال استودیو توسعه‌یافته توسط شرکت آکسلریس، میدان نیروی دریدینگ
رالابندی و همکاران (۲۰۰۰) [۳۰]	زنجیره‌های پلی‌متیلن / صفحات گرافیتی	هلیوم، نئون	در مقاله اشاره‌ای به مجموعه‌های بنادادی مورد استفاده نشده است	گام‌های زمانی برحسب فمتو ثانیه، انجام شبیه‌سازی در دماهای ۲۰۰K و ۴۰۰K	لمپس ^۳ ، میدان نیروی مورد استفاده قید نشده است.
پاول و همکاران (۲۰۰۵) [۳۱]	توده بی‌نظم پلی‌اتیلن (تیلن ترفتالیت) و مخلوط‌های آن با پلی‌استرهای آروماتیک پلی‌اتیلن)	اکسیژن، دی‌اکسیدکربن	استفاده از مجموعه‌های بنادادی NVT و NVE برای تولید و جمع‌آوری داده‌های موردنظر	گام‌های زمانی برحسب پیکو ثانیه، انجام شبیه‌سازی در دماهای ۳۰۰K، ۵۰۰K و ۶۰۰K	سریوس ^۴ نسخه ۴/۹ توسعه یافته توسط شرکت آکسلریس، میدان نیروی دریدینگ ۲/۲۱

1. Poly(vinyl alcohol) [PVA]
2. Oligomeric Silsesquioxanes Substituted with Isobutyl (iBuPOSS)
3. LAMMPS Software
4. Cerius Version 4.9

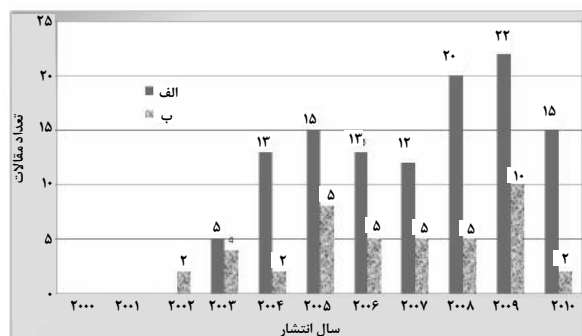
جدول ۵- فکر محوری و نتایج حاصل از شبیه‌سازی در مرور مقالات انجام گرفته

محقق (سال)	سامانه مورد بررسی	فکر محوری	نتایج به دست آمده و مقایسه با داده‌های تجربی
ژو و همکاران (۲۰۰۶) [۲۵]	پلی (۱-تری‌متیل-سیلیل-۱-پروپین) / ذرات سیلیس کروی شکل	بررسی غلظت و اندازه‌های متفاوت ذرات سیلیس، بررسی تغییرات حجم آزاد، دینامیک انتقال و انرژی‌های بین‌مولکولی	۱- نقش مهم اتم‌های سیلیسیم در بافت بسیاری برای برهم‌کنش‌های غیرپیوندی بین گازها و بسیار و تأثیر آنها بر روی ضرایب نفوذ گازها ۲- افزایش ضرایب نفوذ با افزایش غلظت و کاهش اندازه ذرات سیلیس به علت افزایش حجم آزاد بین بسپارها ۳- تطابق خوب با نتایج تجربی
کندوری و نایر (۲۰۰۷) [۲۶]	پلی‌دی‌متیل‌سیلوگزان / سیلیکات AMH-3 نانومتخلخل	پراکندگی ماده لایه‌ای سیلیکات غیرآلی به صورت لایه لایه در بسپار و بررسی نفوذ با ترکیب درصدی مختلف از ماده سیلیکاتی	۱- به طور کلی افزایش نفوذپذیری با افزایش ماده غیرآلی ۲- درمقدارهای بالا از ماده غیرآلی، افزایش استحکام زنجیره‌های بسپاری، تأثیر بر روی خواص انتقال و کاهش نفوذپذیری ۳- تطابق خوب ضرایب نفوذ حاصل از شبیه‌سازی نسبت به کارهای شبیه‌سازی که قبلاً صورت گرفته، با مقادیر آزمایشگاهی
پن و همکاران (۲۰۰۸) [۲۷]	پلی (وینیل‌الکل) / ذرات سیلیس نفوذناپذیر	بررسی نفوذ در ناحیه سطح مشترک (بسپار-ذرات سیلیس) و تأثیرات نفوذ بر روی ریخت‌شناسی سطح مشترک	۱- وابستگی ضرایب نفوذ مولکول‌های نفوذکننده به کسر حجم آزاد ^۱ ، افزایش ضرایب نفوذ و انتخاب‌پذیری با افزایش تحرک‌پذیری زنجیره بسپاری و حجم آزاد، ضرایب نفوذ ۲- پیش‌بینی یک رابطه نمایی بین ضریب نفوذ و عکس کسر حجم آزاد ۳- تطابق خوب ضرایب نفوذ حاصل از شبیه‌سازی با نتایج تجربی، ولی در بعضی موارد وجود تفاوت‌های قابل توجه بین مقادیر شبیه‌سازی و تجربی
ژانگ و همکاران (۲۰۰۹) [۲۸]	پلی (متیل متاکریلات) / (iBuPOSS)	بررسی میزان iBuPOSS بر نفوذپذیری مولکول‌های نفوذکننده سامانه	۱- افزایش ضرایب نفوذ هر دو گاز با افزایش میزان درصد iBuPOSS تا میزان درصد ۱۴/۸۵wt% و بعد از این میزان درصد، کاهش نفوذپذیری ۲- انتخاب‌پذیری نفوذ (O ₂ /N ₂) کمتر چندسازه‌های بسپاری نسبت به بسپار خالص ۳- تطابق خوب نتایج شبیه‌سازی تطابق با داده‌های تجربی
پن و همکاران (۲۰۰۷) [۲۹]	پلی (وینیل‌الکل) / گرافیت	تحلیل هندسی توزیع فضاهای حجم آزاد سامانه	۱- وابستگی حجم آزاد به فضای سطح مشترک بین بسپار و ذرات گرافیتی و فضای بین زنجیره‌ای در توده بسپاری ۲- افزایش ضرایب نفوذ با تحرک‌پذیری زنجیره‌های بالاتر و کسر حجم آزاد بیشتر و همچنین با افزایش بیشتر گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل بسپار ۳- تطابق کامل نتایج شبیه‌سازی در بررسی ضرایب نفوذ، تحرک‌پذیری زنجیر و کسر حجم آزاد، با نتایج آزمایشگاهی
رالابندی و همکاران (۲۰۰۰) [۳۰]	زنجیره‌های پلی‌متیلن / صفحات گرافیتی	تحلیل تراوایی مولکول‌های کوچک توسط دمای انتقال شیشه‌ای (T _g) سامانه	۱- ضرایب نفوذ گازی بالاتر در دمای ۴۰۰K (بالاتر از T _g) نسبت به دمای ۲۰۰K (پایین‌تر از T _g) ۲- عامل کلیدی میزان بارگذاری زنجیره‌های بسپاری بین صفحات در افزایش تراوایی، کاهش نفوذپذیری با افزایش تعداد زنجیره‌های بسپاری میان صفحات گرافیتی در هر دو دما ۳- تطابق پیش‌بینی‌های انجام گرفته با نتایج آزمایشگاهی
پاول و همکاران (۲۰۰۵) [۳۱]	توده بی‌نظم پلی‌اتیلن / ترفتالیت و مخلوط‌های آن با پلی‌استرهای آروماتیک پلی‌اتیلن	تحلیل تأثیر دما، دینامیک بسپار، چگالی و توزیع حجم آزاد بر روی خواص نفوذی	۱- افزایش ضریب نفوذ در مخلوط‌های بسپاری به طور کلی با افزایش دما ۲- سهم مهم حجم آزاد در فرایند نفوذ در مخلوط‌های پلی‌استری شبیه‌سازی شده ۳- کاهش کلی نفوذ به صورت خطی برای مخلوط‌های شبیه‌سازی شده، با افزایش درصد پلی‌استرها در پلی‌اتیلن ترفتالیت ۴- نتایج خوب شبیه‌سازی در مقایسه نتایج با داده‌های محاسبه شده به طور تجربی

^۱ Fraction of Free Volume (FFV)

۶- بررسی میزان و نحوه جهت‌گیری پژوهش‌های انجام شده

نظر به کاربرد روزافزون سامانه‌های نانوچندسازه‌ی بسیاری، مطالعه و پژوهش بر روی این مواد به‌طور کلی در حال افزایش می‌باشد. روند انتشار مقالات علمی با جستجو و بررسی‌های انجام گرفته در پایگاه‌های اینترنتی مجلات ISI، در زمینه مطالعه نانوچندسازه‌های بسیاری در دهه ۲۰۰۰ (تا قبل از نوامبر ۲۰۱۰) و مقایسه آن با مقالات منتشرشده در زمینه شبیه‌سازی نفوذ و یا خواص انسدادی در نانوچندسازه‌های بسیاری، در شکل (۲) نشان داده شده است. با توجه به شکل، می‌توان به اهمیت موضوع شبیه‌سازی این سامانه‌ها و آگاهی از روند علاقه به پرداختن به موضوعات شبیه‌سازی در سامانه‌های نانوچندسازه‌ای و به‌طور خاص، به شبیه‌سازی خواصی مانند نفوذ، پی برد که مستلزم توجه به انجام کارهای تحقیقاتی و توسعه‌ای در این زمینه‌ها می‌باشد [۳۲].



شکل ۲- تعداد مقالات منتشرشده در زمینه شبیه‌سازی نانوچندسازه‌های بسیاری (الف) و مقالات منتشر شده در زمینه شبیه‌سازی نفوذ و خواص انسدادی در نانوچندسازه‌های بسیاری (ب)

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله روند کلی روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه خواص نفوذی و انسدادی سامانه‌های نانوچندسازه در عبور گاز مرور گردید. توابع پتانسیل و میدان‌های نیرو در سامانه‌های مختلف معرفی شدند و ضمن معرفی الگوریتم‌های انتگرال‌گیری زمانی مختلفی که برای بیان پیشرفت زمانی در معادلات مکانی و سرعت استفاده می‌شود، نرم‌افزارهای متداول برای شبیه‌سازی

دینامیک مولکولی این سامانه‌ها مقایسه شدند. نتایج حاصل از مرور مقالات نشان می‌دهد نرم‌افزار مترپال استودیو برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی خواص نفوذی در سامانه‌های بسیاری با استفاده از میدان نیروی کامپس بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین در اغلب موارد، مجموعه (همدما- همفشار) NPT برای برقراری تعادل جزئی ترمودینامیکی و مجموعه بندادی NVT برای جمع‌آوری داده‌های حاصل از شبیه‌سازی به‌کار برده شده‌اند.

۸- تشکر و قدردانی

از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به خاطر حمایت مالی از این تحقیق قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] Lee J. Y., Baljon A. R. C., Loring R. F., "Simulation of Polymer Melt Intercalation in Layered Nanocomposites", J. Chem. Phys., pp. 10321-10330 (1998).
- [2] Fermeglia M., Ferrone M., Priol S., "Computer Simulation of Nylon-6/Organoclay Nanocomposites: Prediction of the Binding Energy", Fluid Phase Equilib., pp. 315-329 (2003).
- [3] Scocchi G., Posocco P., Fermeglia M., Priol S., "Polymer-Clay Nanocomposites: A Multiscale Molecular Modeling Approach.", J. Phys. Chem. B, pp. 2143-2151(2007).
- [4] Priol S., Fermeglia M., "Atomistic Molecular Dynamics Simulation of Gas Diffusion and Solubility in Rubbery Amorphous Hydrocarbon Polymers", Chem. Eng. Comm., pp. 1267-1292 (2003).
- [5] Eisenberg A., Kim J.-S., "Introduction to Ionomers", New York : Wiley, pp. 1-325 (1998).
- [6] Sperling L. H., "Introduction to Physical Polymer Science", New Jersey : John Wiley & Sons, pp. 174-183 (2006).
- [7] Qiu J., Zheng J.-M., Peinemann K.-V., "Gas Transport Properties of Poly(trimethylsilylpropyne) and Ethylcellulose Filled with Different Molecular Weight Trimethylsilylsaccharides: Impact on Fractional Free Volume and Chain Mobility", Macromol. Mater. Eng., pp. 3213-3222 (2007).
- [8] Cozmuta I., Blanco M., Goddard W. A., "Gas Sorption and Barrier Properties of Polymeric Membranes from Molecular Dynamics", J. Phys. Chem. B, pp. 3151-3166 (2007).

- [9] Ghasemi E., Navarchian A. H., "Modeling the Effects of Silicate Layer Orientation on Barrier Properties of Polymer/clay nanocomposites", 9th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2009), Tehran, (2009).
- [10] Choudalakis G., Gotsis A. D., "Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review", *Eur. Polym. J.*, pp. 967–984 (2009).
- [11] Gusev A. A., Lusti H. R., "Rational Design of Nanocomposites for Barrier Applications", *Adv. Mater.*, pp. 1641-1643 (2001).
- [12] Valavala P. K., Odegard G. M., "Modeling Techniques for Determination of Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, pp. 34-44 (2005).
- [13] Zeng Q. H., Yu A. B., Lu G. Q., "Multiscale Modeling and Simulation of Polymer Nanocomposites", *Prog. Polym. Sci.*, pp. 191–269 (2008).
- [14] Chen C., Depa P., Sakai V. G., Maranas J. K., Lynn J. W., Peral I., Copley J. R. D., "A Comparison of United Atom, Explicit Atom, and Coarse-Grained Simulation Models for Poly(ethylene oxide)", *J. Chem. Phys.*, pp. 1-11 (2006).
- [15] Sabzyan H., Tavangar Z., "Characterization of the flow of the CO/CO₂ gases through carbon nanotube junctions using molecular dynamic simulations", *J. Chem. Phys.*, pp. 120-129 (2009).
- [16] Fermeglia M., Priol S., "Multiscale Molecular Modeling in Nanostructured Material Design and Process System Engineering", *Comp. Chem. Eng.*, pp. 1-10 (2009).
- [17] Mackerell A. D. JR., "Empirical Force Fields for Biological Macromolecules: Overview and Issues", *J. Comput. Chem.*, pp. 1584-1604 (2004).
- [18] Todorov I. T., Smith W., "The DL_POLY 3 User Manual", Cheshire : CCLRC Daresbury Laboratory, pp. 1-211 (2006).
- [19] Ercolessi F., "A Molecular Dynamics Primer", Trieste : International School for Advanced Studies (SISSA-ISAS), pp. 1-52 (1997).
- [20] Cornell D., Cieplak P., Bayly C. I., Gould I. R., Merz W. K. M. Jr., Ferguson D. M., Spellmeyer D. C., Fox T., Caldwell J. W., Kollman P. A., "A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acid, and Organic Molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 5179-5197 (1995).
- [21] MacKerell A. D. Jr., Bashford D., Bellot M., Dunbrack R. L. Jr., Evanseck J. D., Field M. J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F. T. K., Nattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D. T., Prodhom B., Reiher W. E. III, Roux B., Schlenkrich M., Smith J. C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M., "All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins", *J. Phys. Chem.*, pp. 3586-3616 (1998).
- [22] Mayo S. L., Olafson B. D., William A. Goddard III, "DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations", *J. Phys. Chem.*, pp. 8897-8909 (1990).
- [23] Leach A. R., "Molecular Modelling, Principles and Applications", Second Edition. s.l. : Pearson Education Limited, pp. 1-773 (2001).
- [24] Todorov I. T., Smith W., "DL POLY 3: the CCP5 National UK Code for Molecular-Dynamics Simulations", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, pp. 1835–1852 (2004).
- [25] Zhou J-H., Zhu R-X., Zhou J-M., Chen M-B., "Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Gases in Pure and Silica-Filled Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP]", *Polym.*, pp. 5206–5212 (2006).
- [26] Konduri S., Nair S., "A Computational Study of Gas Molecule Transport in a Polymer/Nanoporous Layered Silicate Nanocomposite Membrane Material", *J. Phys. Chem.*, pp. 2017-2024 (2007).
- [27] Pan F., Peng F., Lu L., Wang J., Jiang Z., "Molecular Simulation on Penetrants Diffusion at the Interface Region of Organic –Inorganic Hybrid Membranes", *Chem. Eng. Sci.*, pp. 1072 – 1080 (2008).
- [28] Zhang Q. G., Liu Q. L., Wu J. Y., Chen Y., Zhu A. M., "Structure-Related Diffusion in Poly(methyl methacrylate)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Composites: A Molecular Dynamics Simulation Study", *J. Memb. Sci.*, pp. 1-8 (2009).
- [29] Pan F., Peng F., Jiang Z., "Diffusion Behavior of Benzene/Cyclohexane Molecules in Poly(vinyl alcohol)-Graphite Hybrid Membranes by Molecular Dynamics Simulation", *Chem. Eng. Sci.*, pp. 703 – 710 (2007).
- [30] Rallabandi P. S., Ford D. M., "Permeation of Small Molecules through Polymers Confined in Mesoporous Media", *J. Memb. Sci.*, pp. 239–252 (2000).
- [31] Pavel D., Shanks R., "Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of O₂ and CO₂ in Blends of Amorphous Poly(ethylene terephthalate) and Related Polyesters", *Polym.*, pp. 6135–6147 (2005).
- [32] Reuters, Thomson. www.isiknowledge.com. [Retrieved: 2010-10-14].