

ایجاد میدان نیروی پتانسیل بهینه شده برای شبیه‌سازی مایع (OPLS) ترکیب شیمیایی خردل گوگردی به منظور بررسی جذب بر روی گرافن

لیلا ابراهیمی^۱، علی خانلرخانی^{۱*}، محمد رضا واعظی^۱ و مهران بیری^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانوتکنولوژی و مواد پیشرفته، کرج، ایران.
^۲ آزمایشگاه تحقیقات شیمی دفاعی، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۷/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۹/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۰/۱۲

چکیده در این مطالعه، مدل OPLS تمام اتمی برای عامل شیمیایی خردل گوگردی به منظور بررسی جذب این ترکیب بر روی نانوساختار گرافن ارایه شده است. پارامترهای پیوندی درون ملکولی و همچنین پارامترهای غیرپیوندی لnard - جونز تک تک اتم‌های خردل، از منابع OPLS موجود استخراج شد. بارهای جزئی با استفاده از محاسبات کوانتومی آغازین به روش HF/6-31g(d) به دست آمد. نتایج حاصل نشان داد میدان نیروی OPLS خواص فیزیکی خردل مانند چگالی و گرمای تبخیر را به ترتیب با خطای میانگین کمتر از ۱٪ و ۵٪ در مقایسه با مقادیر گزارش شده تجربی در دو دمای ۲۹۸ K و ۲۹۳ K پیش‌گویی می‌کند. مقایسه پارامترهای پیوندی حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و بهینه‌سازی ساختاری به دست آمده از مکانیک کوانتومی نیز نشان داد که هم‌خوانی مناسبی بین نتایج حاصل از دو روش وجود دارد. همچنین مطالعه انرژی برهم‌کنش بین خردل و گرافن توسط محاسبات مکانیک مولکولی و مکانیک کوانتومی بر روی کروئن به عنوان مدلی از گرافن نشان داد که میدان نیروی OPLS می‌تواند به عنوان یک مدل صحیح و قابل اطمینان در مطالعات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جذب این ترکیب بر روی جاذب‌های پایه گرافنی مورد استفاده قرار بگیرد.

کلمات کلیدی: میدان نیرو، خردل گوگردی، چگالی، گرمای تبخیر، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.

Development of Optimized Potentials for Liquid Simulation (OPLS) Force Field to Sulfur Mustard in Order to Study its Adsorption on Graphene

Lelia Ebrahimi^{1,2}, Ali Khanlarkhani^{1*}, Mohammad Reza Vaezi¹ and Mehran Babri²

¹Material and Energy research Center, Department of Nanotechnology and Advanced Material, Karaj, Iran.

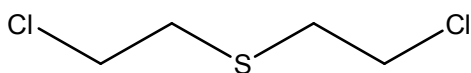
²Defense Chemical Research Lab (DCRL), P.O. Box: 31585-1461, Karaj, Iran.

Abstract In this study, the OPLS all-atom model was developed for sulfur mustard in order to study the adsorption of this compound on graphene. Intramolecular bonding parameters and Lennard-Jones nonbonding parameters are taken from the OPLS all-atom force field database. Partial charges are determined by ab initio calculations at HF/6-31g(d) level. The results showed that the OPLS all-atom force field predicts the physical properties of sulfur mustard like density and heat of evaporation with the mean error of less than 1% and 5% respectively at temperatures of 298 K and 293 K compared to experimental data. The comparison of intramolecular bonding parameters obtained from molecular dynamics simulation and quantum mechanical calculations showed that these results are well consistent with each other. Also, the study of the interaction energy between sulfur mustard and graphene by molecular mechanics and quantum mechanics on coronene as a model of graphene indicated that OPLS force field can be used as an accurate and reliable model in the molecular dynamics simulation studies of this compound on the adsorbents based on graphene.

Keywords: force field, sulfur mustard, density, heat of evaporation, molecular dynamics simulation.

۱- مقدمه

منحصر به فرد مانند مساحت سطح بالا، خواص مکانیکی و الکتریکی فوق‌العاده، هدایت گرمایی زیاد در زمینه‌های گوناگون مانند جاذب‌ها، سلول‌های خورشیدی، پیل‌های سوختی، ابزارهای تبدیل و ذخیره انرژی و حسگرها مورد استفاده قرار گرفته است [۸-۶].



شکل ۱. ساختار خردل گوگردی

شایان ذکر است که با توجه به سمی بودن ذاتی ناشی از عوامل شیمیایی جنگی، شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای یکی از روش‌های مناسب و موثر برای مطالعه مستقیم این ترکیبات می‌باشد. تاکنون مطالعات رایانه‌ای متفاوتی بر روی خردل انجام شده است. به‌عنوان مثال انرژی صورت‌بندی‌های مختلف این ترکیب با استفاده از روش‌های مکانیک مولکولی^۲ و مکانیک کوانتومی^۳ مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که هم‌خوانی مطلوبی بین این دو روش در بررسی خواص هندسی وجود دارد هرچند اختلاف قابل‌ملاحظه‌ای در پیش‌گویی انرژی آن‌ها مشاهده می‌شود. در این مطالعه از میدان‌های نیروی MM2^۴، MM3^۵، AMBER^۶ و OPLS استفاده شده است [۱۰]. در تحقیقی دیگر، رفتار فیزیک‌وشیمیایی مولکول‌های خردل گوگردی بر روی یک غشای بیولوژیکی با هدف مطالعه مکانیزم انتقال آن به اجزای سلول، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توسط مدل GROMOS96 بررسی شده است [۱۱]. اگرچه در این مطالعات از میدان‌های نیروی مختلف استفاده شده است ولی در تمامی این بررسی‌ها، روش اتم متحد^۵ به‌کار رفته است.

در این مطالعه از مدل پتانسیل بهینه شده برای شبیه‌سازی مایع^۶ (OPLS) تمام اتمی^۷ [۹] بهره‌برداری شده است. در مدل تمام اتمی، میدان نیرو به‌جای گروهی از اتم‌ها بر روی تک‌تک آن‌ها اعمال می‌شود. براساس اطلاعات نویسندگان این مقاله تاکنون گزارشی از ایجاد مدل OPLS تمام اتمی برای خردل ارائه نشده است.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یکی از ابزارهای مفید برای مطالعه ترکیبات در مقیاس اتمی است و تا زمانی که میدان نیروی مناسبی در اختیار باشد، می‌توان اطلاعات مفیدی بر اساس نقش برهم‌کنش‌های بین مولکولی از آن استخراج نمود [۱]. میدان نیرو در واقع مجموعه‌ای از معادلات ریاضی است و بیانگر نیروهای بین‌ذره‌ای و درون‌ذره‌ای می‌باشد. انتخاب یک پتانسیل بین اتمی یعنی نحوه برهم‌کنش اتم‌ها، لازمه اصلی برای توسعه یک مدل اتمی است. در حقیقت در انجام شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای، مهمترین گام یافتن پتانسیل یا یک میدان نیروی مناسب می‌باشد که اهمیت زیادی در دقت و صحت نتایج شبیه‌سازی‌ها دارد. بیشتر میدان‌های نیرو شکل مشابهی دارند که شامل کشش‌های پیوندی، خمش زاویه‌ای و سری‌های فوریه^۱ مربوط به انرژی‌های پیچشی به منظور محاسبه برهم‌کنش‌های درون مولکولی و جمله‌های کولنی و لنارد جونز برای برهم‌کنش‌های بین مولکولی غیرپیوندی می‌باشد. برای بررسی صحت میدان‌های نیرو از خواص ترمودینامیکی ترکیبات خالص مانند گرمای تبخیر و چگالی و مقایسه آن‌ها با مقادیر تجربی گزارش شده، استفاده می‌شود [۲]. هدف این مطالعه یافتن یک میدان نیروی مناسب برای خردل گوگردی (HD) (شکل ۱)، به منظور بررسی جذب این ترکیب بر روی گرافن، با استفاده از ابزار شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌باشد. خردل که در زمره خطرناک‌ترین عوامل شیمیایی جنگی است، زیرمجموعه عوامل تاول‌زا بوده و از طریق تمامی قسمت‌های بدن مانند چشم‌ها، غشاهای مخاطی، شش‌ها و پوست جذب شده و سبب التهاب، تاول و تخریب کلی بافت می‌شود. خردل همچنین، یک عامل آلکیله کننده قوی است و به‌سرعت با اجزای سلولی نظیر DNA، RNA، پروتئین‌ها و غشاهای چربی واکنش داده و منجر به مرگ سلول‌ها می‌شود [۳-۵]. با توجه به تهدید ناشی از استفاده از این ترکیبات در میدان‌های نبرد، استفاده از جاذب‌های مناسب برای استفاده در لباس‌های محافظ نظامی و فیلتر ماسک‌های انفرادی، امری ضروری است. در این تحقیق، گرافن به‌عنوان یک نانوساختار کربنی جدید مورد توجه قرار گرفته است. گرافن به علت داشتن ویژگی‌های

^۱ Fourier series

^۲ Molecular Mechanics (MM)

^۳ Quantum Mechanics (QM)

^۴ Assisted Model Building with Energy Refinement

^۵ United-Atom (UA)

^۶ Optimized Potential for Liquid Simulations

^۷ All Atom (AA)

۲- روش تحقیق

برای انجام شبیه‌سازی خردل گوگردی در فاز مایع، تعداد ۲۵۰ مولکول از این ماده در یک سل مکعبی شکل به ابعاد ۳۷ Å توزیع شد. برای از بین بردن اثرات سطحی، شرایط مرزی تناوبی^۱ در هر سه راستا به این سل اعمال گردید. برهم کنش‌های الکترواستاتیک با استفاده از روش مجموع اوالد محاسبه [۱۴-۱۳] و برهم‌کنش‌های غیر پیوندی توسط پتانسیل لارد جونز با فاصله قطع ۱۵ Å مدل شد. شبیه‌سازی ابتدا به مدت ۵۰۰ ps با استفاده از دینامیک لانژوین در مجموعه هم‌دما-هم‌حجم (NVT) در دماهای ۲۹۸ K و ۲۹۳ K تعادل سازی شد. به منظور از بین بردن برهم‌کنش‌های نامطلوب موجود در پیکربندی اولیه سیستم، از حداقل‌سازی انرژی استفاده شد. سپس نمونه‌برداری از سیستم در مجموعه هم‌دما-هم‌فشار (NPT) در دماهای ۲۹۸ K و ۲۹۳ K و فشار ۱۰۱/۳ KPa به مدت ۱/۵ ns با استفاده از فشارپای لانژوین انجام شد. برای انجام شبیه‌سازی در فاز گازی، یک مولکول خردل در مرکز یک سل مکعبی بسیار بزرگ قرار داده شد. سیستم ابتدا به مدت ۵۰۰ ps تعادل‌سازی و سپس به مدت ۱ ns با استفاده از دینامیک لانژوین در مجموعه NVT نمونه برداری شد. در این مطالعه، زمان هر گام انتگرال‌گیری ۱ fs در نظر گرفته و داده‌ها هر ۱ ps جمع‌آوری شد. تمام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی توسط نرم‌افزار NAMD [۱۵] انجام شده است.

۲-۱ استخراج پارامترهای پیوندی و غیرپیوندی خردل

در این بررسی، تمام پارامترهای پیوندی از بانک‌های اطلاعاتی موجود [۱۶] و پارامترهای غیرپیوندی از منابع OPLS متفاوت [۲، ۱۷] استخراج شدند. برای به‌دست آوردن بارهای جزئی موجود بر روی هر اتم و هم‌چنین ارزیابی پارامترهای درون مولکولی (کشش پیوندی و خمش زاویه‌ای) از محاسبات مکانیک کوانتومی استفاده شد. بدین صورت که مولکول مورد بررسی، ابتدا با استفاده از محاسبات کوانتومی آغازین به روش HF/6-31g(d)، بهینه‌سازی ساختاری شد و سپس بارهای جزئی روی هر اتم توسط آنالیز CHELPG^۲ و با

به‌طور کلی میدان نیروی OPLS دارای شکل کلی زیر

می‌باشد:

$$V(r^N) = \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsions}} \left\{ \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\phi)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\phi)] + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\phi)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos(4\phi)] \right\} + \quad (1) \text{ معادله}$$

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right\} f_{ij}$$

$$f_{ij} = 0.5 \text{ if } i, j \text{ are } 1, 4; \text{ otherwise, } f_{ij} = 1.0$$

در این معادله، سه جمله نخست برهم‌کنش‌های پیوندی مولکول‌ها شامل کشش پیوندی، خمش زاویه‌ای و چرخش حول پیوند را نشان می‌دهد. در این رابطه، k_θ و k_b به ترتیب ثابت‌های پیوندی و زاویه‌ای و r_0 و θ_0 طول پیوند و زاویه پیوند مرجع است. هم‌چنین ϕ نشان‌دهنده زاویه چرخشی و V توصیف کمی از سدهای چرخشی است. جملات باقی‌مانده بیانگر سهم برهم‌کنش‌های غیرپیوندی بین اتم‌های دو مولکول مختلف یا بین اتم‌هایی از یک مولکول که حداقل با سه پیوند از یکدیگر جدا شده‌اند، است. این برهم‌کنش‌ها، شامل پتانسیل لاردجونز (۶-۱۲) و برهم‌کنش‌های کولنی برای بارهای جزئی می‌باشد. در این رابطه ε عمق چاه پتانسیل و σ فاصله‌ای است که در آن پتانسیل صفر می‌شود. در این رابطه q بارهای الکترواستاتیکی اتم‌های i و j و r فاصله بین دو بار می‌باشد [۱۲].

در این مطالعه، برای اطمینان از صحت میدان نیروی انتخاب شده برای خردل گوگردی، از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، هم در فاز مایع و هم در فاز گازی استفاده شده و نتایج حاصل با خواص ماکروسکوپی تجربی یا داده‌های حاصل از مطالعات کوانتومی، به عنوان یک مرجع صحیح و قابل اطمینان مقایسه شده است. هم‌چنین با توجه به اهمیت جذب خردل بر روی گرافن، انرژی برهم‌کنش این ترکیب بر روی کروتن به عنوان مدلی از گرافن مورد بررسی قرار گرفته است تا ارزیابی مناسبی از مدل OPLS انتخاب شده به‌منظور مطالعه مکانیزم جذب خردل بر روی جاذب‌های پایه گرافنی صورت پذیرد.

¹ periodic boundary conditions

² charges from electrostatic potentials using a grid-based method

افزایش دهد، بنابراین انرژی آن در مقایسه با محاسبه هر مولکول به تنهایی کاهش می‌یابد [۲۱]. برای برطرف کردن این خطا، از روش تصحیح متعادل‌کننده^۳ استفاده شد [۲۲].

۳- نتایج و بحث

۳-۱ بررسی پارامترهای پیوندی

ابتدا برای تایید میدان نیروی انتخاب شده، پارامترهای حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک مولکول خردل در فاز گازی، نظیر طول پیوند و خمش زاویه‌ای، با نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی ساختاری مکانیک کوانتومی با یکدیگر مقایسه گردید (جدول ۲ و ۳).

جدول ۲. مقایسه طول پیوند حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و

مکانیک کوانتومی مولکول خردل.

HD	S-C	C-C	C-H	C-Cl
r (Å) (MD)	۱٫۸۲	۱٫۵۰	**۱٫۰۹, *۱٫۰۷	۱٫۸۰
r (Å) (QM)	۱٫۸۲	۱٫۵۲	**۱٫۰۸, *۱٫۰۸	۱٫۷۹
r (Å) مقدار تجربی ^a	۱٫۸۲	۱٫۵۳	۱٫۰۹	۱٫۷۹

*: سایت مجاور کلر، **: سایت مجاور گوگرد

a: داده‌های حاصل از مرجع [۲۳].

جدول ۳. مقایسه خمش زاویه‌ای حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و

مکانیک کوانتومی مولکول خردل.

HD	Cl-C-C	Cl-C-H	H-C-C	H-C-H	C-C-S	S-C-H	C-S-C
Θ(°) MD	۱۰۶٫۱	۱۰۸٫۶	, *۱۱۴٫۲ **۱۱۱٫۳	, *۱۰۶٫۰ **۱۰۴٫۹	۱۰۸٫۵	۱۱۰٫۴	۹۹
Θ(°) QM	۱۱۰٫۴	۱۰۶٫۸	, *۱۱۱٫۶ **۱۱۰٫۰	, *۱۰۹٫۴ **۱۰۸٫۷	۱۰۸٫۹	۱۰۹٫۶	۹۹

*: سایت مجاور کلر، **: سایت مجاور گوگرد

نتایج به دست آمده بیانگر این است که هم‌خوانی مناسبی بین داده‌های حاصل از دو روش وجود دارد. هم‌چنین، این نتایج با مقادیر تجربی مقایسه شد. بررسی‌ها نشان می‌دهد داده‌های طول پیوند، هم‌خوانی زیادی با مقادیر تجربی دارد. لازم به ذکر است که تاکنون گزارش تجربی در مورد زوایای پیوندی

روش HF/6-31g(d) محاسبه گردید. مطالعات نشان می‌دهد روش HF/6-31g(d) بهترین تخمین را از بار جزئی اتم‌ها هنگام استفاده از آنالیز CHELPG فراهم می‌آورد، در نتیجه میدان نیروی حاصل قادر خواهد بود داده‌های تجربی مانند فشار بخار و چگالی مایع را به‌خوبی تولید نماید [۱]. اطلاعات مربوط به پارامترهای غیرپیوندی در جدول ۱ درج شده است. محاسبات مکانیک کوانتومی توسط نرم‌افزار Gaussian 09 [۱۸] انجام شده است.

جدول ۱. پارامترهای پتانسیل برهم‌کنش اتم - اتم مولکول خردل.

HD	ε (kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
C	^a ۰٫۰۶۶	^a ۳٫۵	**۰٫۰۹۹, -۰٫۰۲۳
H	^a ۰٫۰۳۰	^a ۲٫۵	**۰٫۰۴۶, *۰٫۱۰۸
S	^a ۰٫۳۵۵	^a ۳٫۶	-۰٫۳۴۴
Cl	^b ۰٫۳۰۰	^b ۳٫۴	-۰٫۲۱۲

a: داده‌های استخراج شده از میدان نیروی OPLS-AA/L [۲] و b: داده‌های

حاصل از مرجع [۱۷].

*: سایت مجاور کلر، **: سایت مجاور گوگرد

۲-۲ محاسبه انرژی برهم‌کنش خردل بر روی کرون

به‌منظور بررسی انرژی برهم‌کنش، یک مولکول کرون به فرمول $C_{24}H_{12}$ به عنوان مدلی از گرافن استفاده شد. مطالعات نشان می‌دهد این ترکیب می‌تواند به عنوان یک مدل کوچک و مناسب از گرافن مورد استفاده قرار بگیرد [۲۰-۱۹]. برای انجام این مطالعات، دو ساختار هندسی موازی و مورب از مولکول خردل در نظر گرفته شد و در فواصل مختلف نسبت به مولکول کرون قرار گرفت. سپس انرژی برهم‌کنش این ساختارها به‌صورت جداگانه با کرون، توسط روش‌های مکانیک مولکولی و مکانیک کوانتومی محاسبه شد. برای انجام محاسبات کوانتومی از نظریه تابعی چگالی^۱ و روش B3LYP/6-31g(d) استفاده شد. هنگام محاسبه انرژی برهم‌کنش، امکان وجود خطای برهم‌نهش مجموعه پایه^۲ وجود دارد. منشاء این خطا در این احتمال است که توابع پایه هر مولکول در کمپلکس، ممکن است مجموعه پایه دیگری را

^۱ density functional theory

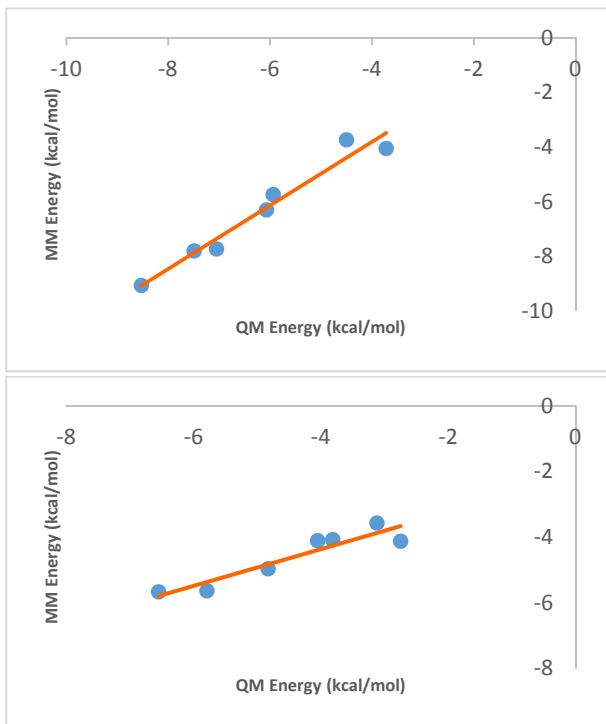
^۲ basis set superposition error (BSSE)

^۳ counterpoise correction

b: مقادیر به دست آمده از مرجع [۲۴]

۳-۴ بررسی انرژی برهم کنش بین خردل و کروئن

برای ارزیابی موثر بودن مدل OPLS در بررسی جذب خردل بر روی گرافن، پیکربندی‌های متفاوتی از خردل و کروئن در نظر گرفته شد و انرژی تک نقطه‌ای^۱ مربوط به هر ساختار با استفاده از محاسبات مکانیک مولکولی و مکانیک کوانتومی به دست آمد. شکل ۲ منحنی هم‌بستگی انرژی^۲ به ساختارهای موازی و مورب خردل بر روی کروئن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است هم‌بستگی انرژی مطلوبی بین داده‌های حاصل از محاسبات مکانیک کوانتومی و مکانیک مولکولی وجود دارد.



شکل ۲. منحنی هم‌بستگی انرژی مربوط به محاسبات مکانیک کوانتومی و مکانیک مولکولی انرژی تک نقطه‌ای پیکربندی‌های موازی (نمودار بالا) و پیکربندی‌های مورب (نمودار پایین) مولکول خردل بر روی کروئن.

۴ - نتیجه گیری

در این مطالعه مدل OPLS تمام اتمی برای عامل شیمیایی خردل گوگردی ایجاد شد. این مدل به خوبی خواص فیزیکی این ترکیب مانند چگالی و گرمای تبخیر را به ترتیب با خطاهای کمتر از ۱٪ و ۵٪ در مقایسه با مقادیر گزارش شده

خردل در منابع ذکر نشده است.

۳-۲ بررسی چگالی

پس از انجام شبیه‌سازی‌های خردل خالص در فاز مایع در دو دماهای ۲۹۸ K و ۲۹۳ K، حجم میانگین این ترکیبات با استفاده از نرم‌افزار VMD استخراج شد. سپس با استفاده از رابطه $\rho = m/v$ ، چگالی این دو ترکیب محاسبه و با مقادیر تجربی [۲۴-۲۵] مقایسه گردید (جدول ۴). نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مدل OPLS، چگالی مایع خالص خردل را با خطای ۰/۶۲٪ و ۰/۷۲٪ به ترتیب در دماهای ۲۹۸ K و ۲۹۳ K در مقایسه با مقادیر گزارش شده تجربی، پیش‌گویی می‌کند.

جدول ۴. چگالی مایع پیش‌گویی شده مولکول خردل.

ترکیب	چگالی تجربی در	چگالی تجربی در	چگالی تنوری در	چگالی تجربی در
	K ۲۹۸ (gr/ml ³)	K ۲۹۸ (gr/ml ³)	K ۲۹۳ (gr/ml ³)	K ۲۹۳ (gr/ml ³)
HD	۱,۲۶۰۶ ^a	۱,۲۶۸۵ ^b	۱,۲۶۴۹ ^a	۱,۲۷۴۱ ^c

a: مقادیر پیش‌گویی شده توسط مدل OPLS

b و c: مقادیر به دست آمده از مراجع [۲۴] و [۲۵].

۳-۳ بررسی گرمای تبخیر

برای به دست آوردن گرمای تبخیر از معادله (۲) استفاده شده است [۲۶].

$$\Delta H_{vap}(T) = E_{gas}^{potential}(T) - E_{liquid}^{potential}(T) + RT \quad (۲) \text{ معادله}$$

در این رابطه $E_{gas}^{potential}$ و $E_{liquid}^{potential}$ به ترتیب انرژی پتانسیل در فاز مایع و فاز گازی می‌باشد که از شبیه‌سازی مولکولی به دست می‌آید. R ثابت گازها و T دمای مورد نظر می‌باشد. مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با مقادیر تجربی [۲۴] در جدول ۵ نشان داده شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد میدان نیروی OPLS قادر به پیش‌گویی گرمای تبخیر خردل با خطای حدود ۴/۶۴٪ است.

جدول ۵. گرمای تبخیر پیش‌گویی شده مولکول خردل.

ترکیب	گرمای تبخیر تنوری در	گرمای تبخیر تجربی در
	۲۹۸ K در (kcal/mol)	۲۹۸ K در (kcal/mol)
HD	^a ۱۵,۶۹۶	^b ۱۵,۰۰۰

a: مقادیر پیش‌گویی شده توسط مدل OPLS

¹ single point energy

² energy correlation

- Semiempirical, and ab Initio Methods, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 3669-3674.
11. Müller, T.J., Müller-Plathe, F., A Comparison of Sulfur Mustard and Heptane Penetrating a Dipalmitoylphosphatidylcholine Bilayer Membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 13-24.
 12. Li, J., Yip, S., Basic Molecular Dynamics, *Handbook of Materials Modeling*, Springer, Netherlands, (2005).
 13. Darden, T., York, D., Pedersen, L., Particle Mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ Method for Ewald Sums in Large Systems, *The Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 10089-10092.
 14. Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M.L., Darden, T., Lee, H., Pedersen, L.G., A Smooth Particle Mesh Ewald Method, *The Journal of Chemical Physics*, 103 (1995) 8577-8593.
 15. Phillips, J.C., Braun, R., Wang, W., Gumbart, J., Tajkhorshid, E., Villa, E., Chipot, C., Skeel, R.D., Kale, L., Schulten, K., Scalable Molecular Dynamics with NAMD, *Journal of Computational Chemistry*, 26 (2005) 1781-1802.
 16. Zoete, V., Cuendet, M.A., Grosdidier, A., Michielin, O., SwissParam, a Fast Force Field Generation Tool for Small Organic Molecules, *Journal of Computational Chemistry*, 32 (2011) 2359-2368.
 17. Jorgensen, W.L., Schyman, P., Treatment of Halogen Bonding in the Opls-Aa Force Field: Application to Potent Anti-Hiv Agents, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8 (2012) 3895-3901.
 18. Caricato, M., Frisch, M.J., Hiscocks, J., Frisch, M.J., Gaussian 09: Iops Reference; Gaussian, (2009).
 19. Lazar, P., Karlický, F.E., Jurečka, P., Kocman, M.S., Otyepková, E., Šafařová, K.R., Otyepka, M., Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 6372-6377.
 20. Rohini, K., Sylvinson, D.M., Swathi, R.S., Intercalation of HF, H₂O, and NH₃ Clusters within the Bilayers of Graphene and Graphene Oxide: Predictions from Coronene-Based Model Systems, *Journal of Physical Chemistry A*, 119 (2015) 10935-10945.
 21. Simon, S., Duran, M., How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers?, *Journal of Chemical Physics*, 105 (1996) 11024-11031.
 22. Boys, S.F., Bernardi, F.D., The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors, *Molecular Physics*, 19 (1970) 553-566.
 23. Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I. Bond Lengths in Organic Compounds, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2 (1987) S1-S9.
 24. Army, U., Potential Military Chemical/Biological Agents and Compounds, Released as Fm 3-11.9, Mcrp 3-37.1 B, Ntrp 3-11.32, and Afttp (I) 3-2.55. January: (2005).
 25. O'Neil, M., Smith, A., Heckelman, P., The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck & Co. INC, New Jersey, (2006).
 26. Wang, J., Tingjun, H., Application of molecular dynamics simulations in molecular property prediction I: density and heat of vaporization, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7 (2011) 2151-2165.
- تجربی پیش‌گویی می‌کند. هم‌چنین بررسی پارامترهای درون مولکولی نشان می‌دهد هم‌خوانی مطلوبی بین داده‌های حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و داده‌های حاصل از بهینه‌سازی ساختاری به‌دست آمده از مکانیک کوانتومی وجود دارد. نتایج حاصل از انرژی برهم‌کنش بین خردل و کروئن نیز نشان می‌دهد میدان نیروی OPLS به‌درستی می‌تواند برهم‌کنش بین خردل و گرافن را پیش‌گویی نماید. بنابراین میدان نیروی OPLS، یک تخمین قابل اطمینان از خواص فیزیکی این ترکیب و برهم‌کنش آن با گرافن را فراهم می‌کند و می‌تواند به عنوان یک مدل صحیح و قابل اطمینان در مطالعات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد استفاده قرار بگیرد. در آینده، نتایج این بررسی در مطالعات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جذب خردل گوگردی بر روی جاذب‌های پایه گرافنی، توسط این گروه تحقیقاتی مورد بهره‌برداری قرار خواهد گرفت.
- ### مراجع
1. Sokkalingam, N., Kamath, G., Coscione, M., Potoff, J. J., Extension of the Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field to Dimethylmethyl Phosphonate, Sarin, and Soman, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 10292-10297.
 2. Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., Tirado-Rives, J., Development and Testing of the Opls All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 118(1996) 11225-11236.
 3. Feister, A.J., Medical Defense against Mustard Gas: Toxic Mechanisms and Pharmacological Implications; Taylor & Francis, (1991).
 4. Malhotra, R., Ganesan, K., Sugendran, K., Swamy, R., Chemistry and Toxicology of Sulphur Mustard-a Review, *Defence Science Journal*, 49 (1999) 97.
 5. Noort, D., Benschop, H., Black, R., Biomonitoring of Exposure to Chemical Warfare Agents: A Review, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 184 (2002) 116-126.
 6. Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews*, 110 (2009) 132-145.
 7. Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S., Govindaraj, A., Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 7752-7777.
 8. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Advanced Materials*, 22 (2010) 3906-3924.
 9. Jorgensen, W.L., Tirado-Rives, J., The Opls [Optimized Potentials for Liquid Simulations] Potential Functions for Proteins, Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin, *Journal of the American Chemical Society*, 110 (1988) 1657-1666.
 10. Donovan, W.H., Famini G.R., Conformational Analysis of Sulfur Mustard from Molecular Mechanics,