

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

بررسی میزان آب سنگین موجود در یک نمونه با استفاده از روش طیف سنجی FTIR و مقایسه آن با نتایج شبیه سازی شده توسط نرم افزار SPARTAN

سرافراز، هادی*^(۱) - عباسی، محمدرضا^(۲) - الهیاری زاده، قاسم^(۳)

۳ و ۲۱ دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته ای

چکیده:

در این پروژه مقدار آب سنگین موجود در نمونه های مختلف با روش طیف سنجی فرو سرخ بصورت تجربی اندازه گیری شده است. برای طیف سنجی از قرص های گذرای فرو سرخ KBr استفاده شده است که برای تهیه آن، حدود ۲۰۰ میلی گرم پودر پتاسیم برمید را و در محیط به دور از رطوبت و مواد دیگر کاملاً ساییده شده و توسط دستگاه پرس به قرص تبدیل می شود. در ادامه با استفاده از نرم افزار SPARTAN که یک برنامه برای شبیه سازی ملکولی و پیش بینی رفتاری مولکولی و خواص مواد است، ملکول های آب و آب سنگین شبیه سازی شده است. نتایج نشان دهنده تطابق نسبی بین نتایج تجربی و شبیه سازی می باشد. برای افزایش دقت نتایج شبیه سازی نیاز به افزایش جامعه آماری ملکول ها می باشد.

کلمات کلیدی: آب سنگین - طیف سنجی FTIR - نرم افزار SPARTAN

مقدمه:

آب سنگین با فرمول D_2O بر خلاف آب معمولی با فرمول H_2O به جای هیدروژن ایزوتوپ دوتریم با فرمول اتمی با اکسیژن ترکیب شده است. از کاربردهای این آب می توان به استفاده از آن در برخی رآکتورهای هسته ای، به عنوان کند کننده نام برد. آب سنگین همچنین در رزونانس مغناطیسی هسته ای، شیمی آلی (منبع دوتریم برای آماده سازی نشانه دار کردن مواد آلی)، طیف سنجی تبدیل فوریه، آشکارساز نوترینو و.. استفاده فراوان دارد [1].

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

در آب معمولی در کنار هر ۷۰۰۰ اتم هیدروژن ۱ اتم دوتریم موجود است که جدا کردن آن با توجه به نزدیکی خواص آب سنگین و آب سبک بسیار سخت است [2]. موجود بودن آب سنگین در نمونه آب را با روش های متفاوتی از جمله طیف سنجی فروسرخ (FTIR) می توان سنجید. برای تجزیه تحلیل های شیمیایی، قسمت ارتعاشی طیف فروسرخ دارای اهمیت است که طول موج بین $2.5 \mu\text{m}$ تا $25 \mu\text{m}$ را دربر می گیرد.

عدد موج با واحد cm^{-1} واحدی است که بیشتر شیمییدان ها به جای طول موج به کار می برند.

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \nu(\text{HZ}) = \bar{\nu}C = \frac{C(\text{cm/sec})}{\lambda(\text{cm})}$$

مراحل طیف سنجی با دستگاه FTIR:

آنالیز طیف فروسرخ مواد، درباره مولکول های موجود در نمونه و پیوند آنها به ما اطلاعاتی می دهد؛ دلیل اصلی کاربرد طیف سنجی فروسرخ همین اطلاعات است. به دستگاهی که طیف جذبی را در یک ترکیب اندازه می گیرد، طیف سنج فروسرخ می گویند.

تمامی ترکیباتی که دارای پیوند کووالانسی باشند، (آلی یا غیر آلی) فرکانس هایی از ناحیه الکترومغناطیس طیف فروسرخ را جذب می کنند. همانند دیگر انواع جذب انرژی، مولکول ها زمانی که طیف فروسرخ را جذب می کنند، به تراز انرژی بالاتر برانگیخته می شوند. فرآیند جذب فروسرخ همانند دیگر فرآیندهای جذب، یک فرآیند کوانتیزه است. یک مولکول فرکانس -ها (انرژی) خاصی از طیف فروسرخ را جذب می کند. جذب فروسرخ سبب تغییر رنج انرژی مولکول بین 40 kJ/mol تا ۸ می شود. در فرآیند جذب فرکانس های فروسرخ که برابر با فرکانس طبیعی مولکول می باشند، جذب می شوند و انرژی جذب شده سبب افزایش دامنه ارتعاشی پیوند در مولکول می شود. توجه کنید که همه پیوندها قادر به جذب فروسرخ نیستند، حتی اگر فرکانس آن با فرکانس طبیعی پیوند برابر باشد. فقط پیوندهایی که دارای ممان دوقطبی متغیر با زمان هستند، قادر به جذب فروسرخ می باشند.

برخی مزایای FTIR در مقایسه با روش های دیگر بطور خلاصه عبارتند از:

سرعت: چون در FTIR تمام فرکانس ها بطور همزمان اندازه گیری می شوند، به جای چند دقیقه حدود چند ثانیه طول می کشد.

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

حساسیت: میزان حساسیت در FTIR به چند دلیل افزایش یافته است. یکی اینکه دتکتورهای مورد استفاده حساس‌تر هستند و دیگر اینکه توان نوری بالاتر است.

کالیبره شده داخلی: این دستگاه‌ها بطور داخلی کالیبره می‌شوند و نیاز به کالیبراسیون توسط کاربر ندارند.

اکنون باید بررسی شود که استحکام پیوند و جرم اتم‌های درگیر در پیوند چگونه فرکانس جذب فروسرخ را تحت تاثیر قرار می‌دهد. یک مولکول دواتمی همانند دو جرم ارتعاش کننده است که به یک فنر متصل شده است. طول پیوند مرتبا تغییر می‌کند، ولی می‌توان مقدار میانگینی برای آن در نظر گرفت. وقتی این فنر تحت کشش یا فشار قرار می‌گیرد، انرژی پتانسیل سیستم افزایش می‌یابد. در حرکت هارمونیکی وقتی پیوند ارتعاش پیدا می‌کند، انرژی ارتعاشی آن پیوسته از انرژی سینتیکی به انرژی پتانسیل تبدیل می‌شود.

یک جسم نوسانگر دارای سختی یا ثابت سختی k می‌باشد و دو جرم m_1 و m_2 جرم اتم‌ها می‌باشند. پس اجسامی با جرم‌های متفاوت دارای طیف متفاوت هستند. که از این همین خصوصیت برای تشخیص وجود آب سنگین در نمونه آب استفاده شده است.

آماده‌سازی نمونه: برای طیف‌گیری از آب مایع، از قرص‌های گذرای فروسرخ KBr استفاده می‌کنیم. برای تهیه قرص KBr، حدود ۲۰۰ میلی‌گرم پودر پتاسیم برمید را وزن کرده و در هاون خشک و در محیط به دور از رطوبت و مواد دیگر کاملا ساییده می‌شود. سپس آنرا در دستگاه پرس قرار داده و بطور کامل پرس می‌کنیم. پس از تهیه قرص، ابتدا آنرا در محل نمونه قرار داده و طیف زمینه‌ای از آن تهیه می‌کنیم. هدف از تهیه طیف زمینه اینست که اختلاف آن با نمونه را محاسبه و طیف اصلی نمونه را بدون وجود عوامل دیگر، تهیه کنیم. پس از ذخیره قطره‌ای از آب مورد آزمایش را روی قرص ریخته و در محل مخصوص قرارگیری نمونه قرار می‌دهیم.

نحوه اندازه‌گیری با دستگاه: پس از قرار دادن نمونه در محل مخصوص، دستگاه را روشن می‌کنیم. اگر چراغ روی دستگاه، سبز باشد یعنی کالیبره است و در صورت قرمز بودن یعنی به کالیبراسیون نیاز دارد. سپس از نرم‌افزار، اسکن را می‌زنیم. (اگر طیف زمینه باشد، آنرا بصورت زمینه ذخیره می‌کنیم.) سپس نوع آنالیز (عبوری و جذبی) را مشخص و پس از انتخاب نام برای طیف ذخیره شونده، مراحل را به پایان می‌رسانیم. طیف ارتعاشی بصورت عکس یا مقادیر آن در فایل اکسل قابل دسترسی است.

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

تئوری و روش حل نرم افزار اسپارتان^۱:

در این برنامه برای پیش بینی رفتار مولکول ها از روش های متفاوتی از جمله " مکانیک مولکولی، روش های نیمه تجربی (اوربیتال مولکولی) و یا روش هارتری-فوک^۲ (اوربیتال مولکولی) میتوان استفاده کرد که در حال حاضر روش مولکولی تنها روش عملی برای محاسبات بر روی مولکول بسیار بزرگ و یا با تعداد بسیار زیاد و یا برای جستجوی ساختاری بر روی مولکول بسیار انعطاف پذیر است. در این پروژه از روش MMFFaq استفاده شده است که از زیر گروه محاسبات مکانیک مولکولی است و ثابت شده که یک ابزار قابل اعتماد و سریع برای تجزیه و تحلیل ساختاری است و هیچ محدودیتی اتمی در محاسبات مکانیک مولکولی وجود ندارد و همچنین علاوه بر این خصوصیات از اصلاح داده های انرژی مربوط به حلال های آبی نیز برخوردار است.

روش کار با برنامه اسپارتان:

اسپارتان برنامه برای شبیه سازی ملکولی و پیش بینی رفتاری مولکولی و خواص مواد است. روش کار در این مقاله بدین صورت است که ابتدا مولکول آب سنگین را شبیه سازی کرده و تعداد مولکول ها را به تعدادی که بتواند نتیجه نزدیک به داده های تجربی را حاصل کند، می رسانیم.

پس ابتدا در محیط برنامه اسپارتان ۱۵۰ مولکول آب سنگین را قرار می دهیم سپس برنامه با استفاده ابزاهای بهینه سازی هندسه^۳ انرژی ساختار را به حداقل ممکن و پایدارترین حالت می رسانیم. که در این حالت مولکول ها در بهینه ترین حالت از لحاظ انرژی دافعه و جاذبه نسبت به یکدیگر قرار گرفته اند. حال پس از این مرحله می توانیم از ساختار شبیه سازی شده ی خود طیف سنجی کنیم که برای این پژوهش از روش MMFFaq از زیر گروه روش های مکانیک مولکولی که در قبل توضیح داده شد، استفاده می شود.

¹ SPARTAN

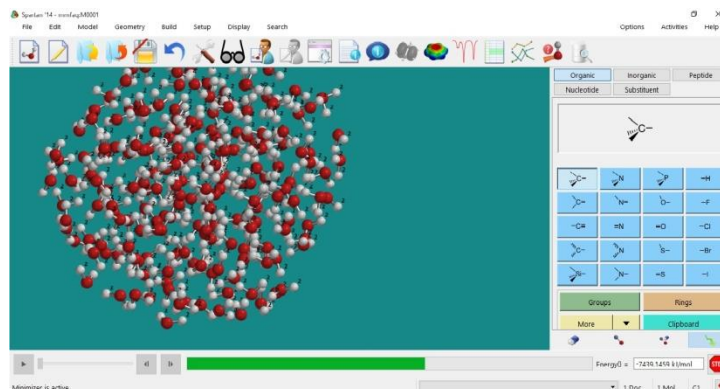
² Hartree-Fock

³ geometry optimization

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

حال به پایگاه داده ای احتیاج داریم که شامل طیف هایی با درصدهای متفاوتی میان آب و آب سنگین باشد تا بتوان با مقایسه طیف بدست آمده از دستگاه (FTIR) با این پایگاه داده به میزان آب سنگین موجود در نمونه آب مورد آزمایش دست یافت.

بدین منظور تعداد ۱۵۰ مولکول آب سنگین را (با توجه مراحل گفته شده) شبیه سازی کرده و طیف سنجی نموده و همین مراحل را با ۱۴۹ مولکول آب سنگین و ۱ مولکول آب تکرار میکنیم و این کار را تا ۱۵۰ مولکول آب ادامه می دهیم تا طیف هایی با درصد متفاوت آب سنگین به وجود آید. در نتیجه پایگاه داده مورد نظر بدست آمده است.

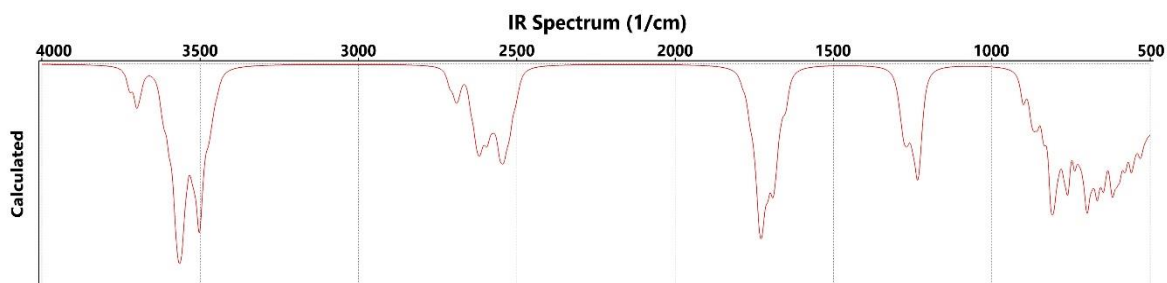


شکل ۱: محیط نرم افزار SPARTAN

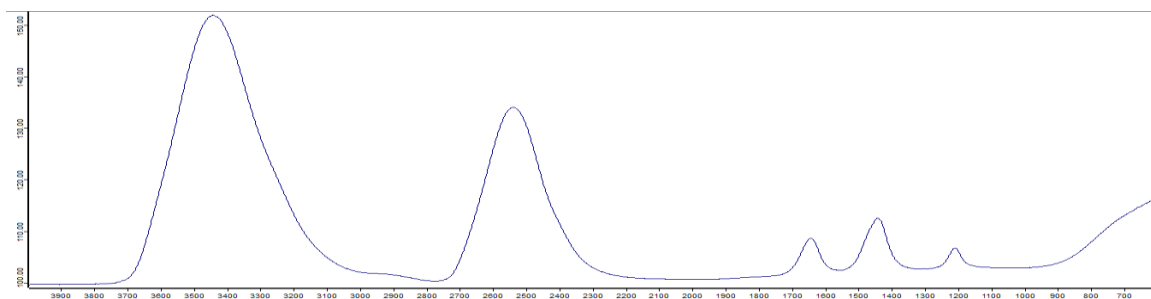
نتایج:

در زیر چند نمونه از طیف های شبیه سازی توسط برنامه اسپارتان در مقایسه با طیف های نمونه های استاندارد آب سنگین ساخته شده با درصد های وزنی ۲۵/۵ ، ۷۵ و ۱۰۰ را مشاهده می کنید. شکل ۱ نتایج مستخرج از نرم افزار اسپارتان و شکل ۲ طیف های گرفته شده با دستگاه FTIR می باشد.

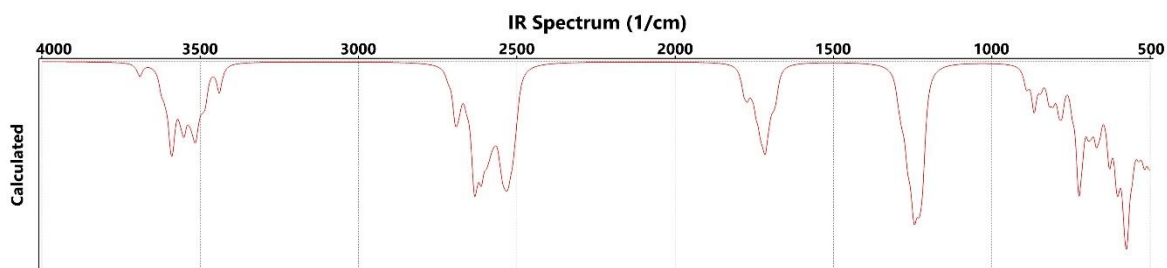
۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد



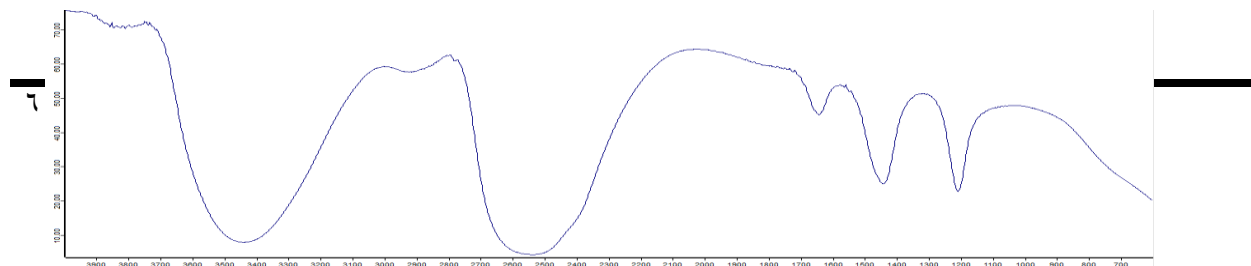
شکل ۲: نتایج شبیه سازی برای ۵۰ ملکول H_2O و ۵۰ ملکول D_2O



شکل ۳: نتایج تجربی FTIR برای ۲CC آب سنگین + ۲CC آب

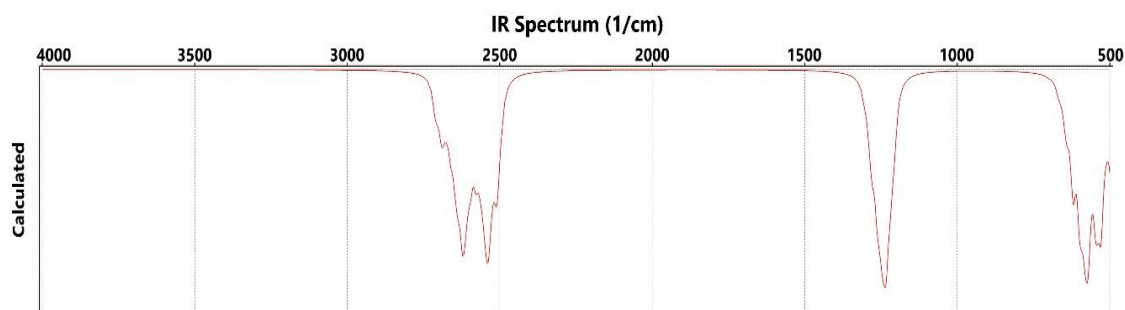


شکل ۴: نتایج شبیه سازی برای ۵۰ ملکول H_2O و ۱۰۰ ملکول D_2O

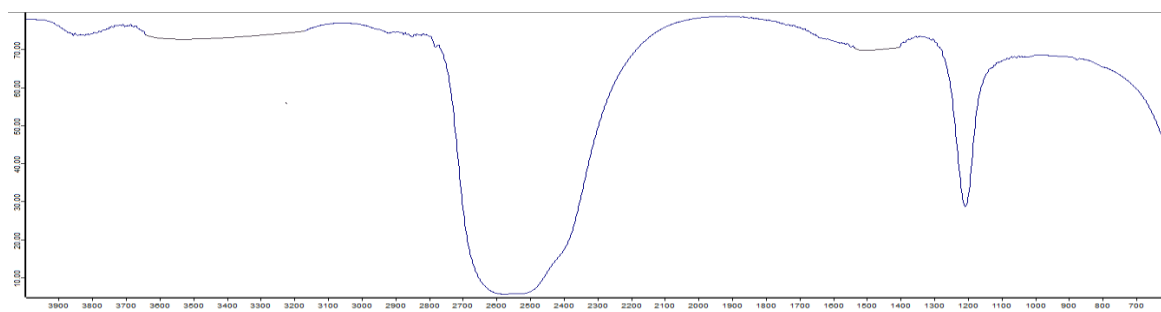


۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

شکل ۵: نتایج تجربی FTIR برای ۳ cc آب سنگین + ۱ cc آب



شکل ۶: نتایج شبیه سازی برای ۱۰۰ ملکول D₂O



شکل ۷: نتایج تجربی FTIR برای ۴ cc آب سنگین

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

بحث و نتیجه گیری :

نتایج نشان می دهد که با بالا بردن تعداد مولکول ها در شبیه سازی می توان به داده هایی با دقت بسیار بالاتر نیز رسید که با هر چه دقیق تر شدن این طیف ها می توان به راحتی با مقایسه طیف گرفته شده از یک نمونه آب مجهول با پایگاه داده ای بدست آمده از شبیه سازی با برنامه اسپارتان، به میزان دقیق درصد آب سنگین موجود در نمونه آب پی برد. برای مثال اگر ما نمونه ۱۰۰ درصد آب سنگین را نمونه مجهول فرض کنیم چون طیف ما دارای ۳ قله در نقاط (۵۶۰، ۱۲۰۶، ۲۵۷۸ و ۵۶۰) می باشد با مقایسه با پایگاه داده اسپارتان می توان دریافت که نمونه ما دارای ۱۰۰ درصد D_2O بوده است.

که این روش می تواند در راکتورهای آب سنگین برای تشخیص وجود نشتی و کاهش خلوص آب سنگین به کار برده شود. از دیگر کاربردهای آن نیز می توان به کارخانه های تولید آب سنگین و یا پیدا کردن منابع آبی با درصد آب سنگین زیاد اشاره کرد.

مراجع:

[1]. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "heavy water"

[2]. Altwegg, K. ; Balsiger, H. ; Bar-Nun, A. ; Berthelier, J. J. et al. (2014). "67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio". Science 347: 1261952. doi:10.1126/science.1261952. retrieved Dec 12, 2014

[3]. Hersant, Franck; Gautier, Daniel; Hure, Jean Marc (2001). "A Two dimensional Model for the Primordial Nebula Constrained by D/H Measurements in the Solar System: Implications for the Formation of Giant Planets" (PDF). The Astrophysical Journal 554 (1): 391–407. Bibcode:2001ApJ...554..391H. doi:10.1086/321355.