



Original Research

Petroleum Research

Petroleum Research, 2025(December-January), Vol. 35, No. 144, 31-34

DOI: 10.22078/pr.2025.5763.3562

Prediction of the Molecular Diffusion Coefficient of Hydrogen Sulfide in Water Using Molecular Dynamics Simulation

Hojatollah Moradi¹, Hedayat Azizpour^{1,*}, Hossein Hejazi²

1. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

2. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Technical college, University of Razi, Iran

h.azizpour@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5763.3562

Received: September 25, 2025

Modify Date: December 08, 2025

Accepted: November 23, 2025

Introduction

Hydrogen sulfide (H_2S) is a toxic, foul-smelling, and irritating gas that exists as an impurity in fuel gases such as natural gas, biogas, synthesis gas, and wastewater streams [1]. For removing H_2S and CO_2 from these gases, chemical absorption in aqueous alkanolamine solutions is commonly used. Many fuel gas streams must be purified before they can be used for energy production or chemical processing, mainly to remove acidic components such as hydrogen sulfide (H_2S). Moreover, the removal or conversion of H_2S has long been a major challenge in process industries, not only because of economic considerations but also due to environmental and safety concerns. Furthermore, in industrial applications, absorption into aqueous alkanolamine solutions is the most common method for treating natural gas, biogas, and similar streams. Moreover, the performance of these absorption systems depends strongly on both chemical reactions and mass transfer in the liquid phase. Also, for this reason, accurate modeling of such processes requires reliable transport properties, particularly the molecular diffusion coefficient [1]. In addition, the molecular diffusion coefficient is a fundamental parameter that describes how fast a solute moves through a solvent. Also, it plays an important role in the design and simulation of absorption, extraction, and reactive separation units. Moreover, beyond its practical importance, diffusion data also provide insight into molecular motion and solute-solvent interactions at the microscopic level [2].

Over the past few decades, molecular dynamics (MD)

simulation has become an effective tool for studying transport properties at the molecular scale. In MD simulations, the motion of individual molecules is followed over time by solving Newton's equations of motion. Moreover, this makes it possible to calculate diffusion coefficients directly from molecular trajectories using the mean square displacement, without relying on empirical assumptions [3]. Furthermore, with multiple force fields employed, MD results often show variations or agreements with experimental measurements. In addition, previous studies on gas-liquid systems have demonstrated that MD can reliably capture the effects of temperature and composition on diffusion [4]. In this study, molecular dynamics simulation is used to predict the molecular diffusion coefficient of H_2S in water over a range of temperatures. Moreover, different force fields are evaluated and the simulation results are validated against available experimental data and classical correlations such as the Wilke-Chang equation. Also, after identifying an appropriate molecular model, the effect of temperature on diffusion behavior is examined in detail. Finally, an Arrhenius-type expression is developed to describe the temperature dependence of the diffusion coefficient within the studied range.

Material and Methods

Materials Studio 2017 software was used to predict the molecular diffusion coefficient. Initially, the energy of the structures of water and H_2S molecules was optimized before generating the cells, and an optimized structure was used for molecular simulation

and molecular diffusion coefficient prediction. Moreover, the COMPASS force field was employed to optimize the atoms of water and H_2S . In addition, the Group-Based method was used for electrostatic and van der Waals interactions [4]. Furthermore, after forming the structures of water and H_2S atoms, various force fields were applied to optimize the simulation cells in order to obtain the optimal force field for predicting the molecular diffusion coefficient by comparison with experimental results. For predicting the molecular diffusion coefficient, the simulation cell was first structurally optimized, then the cell was optimized in the temperature range of 250–500 K, and finally, the isothermal-isobaric (NPT) ensemble was used to reach equilibrium. In addition, to predict the molecular diffusion coefficient, the box density was first predicted using the isothermal-isobaric ensemble, then the simulation cell was reconstructed, and the molecular diffusion coefficient was predicted using molecular dynamics simulation. The simulation time for density prediction was set to 100 ps. Moreover, amorphous structures were generated using the Amorphous Cell module by random packing of constituent molecules at the target density, followed by geometry optimization. Interatomic interactions were described using the Forcite module with selected force fields. In addition, atomic partial charges were assigned using the Charge Equilibration method to account for polarization effects in the condensed phase. Reliable experimental data are limited due to laboratory constraints [5], but MD simulation has become a powerful tool in recent decades for calculating molecular diffusion coefficients [4]. In this study, MD simulation was used to predict the molecular diffusion coefficient of H_2S in water, and the results were validated against experimental data [6-9] and the Wilke-Chang equation [6].

Results and Discussion

To validate the simulation results, the molecular diffusion coefficient of H_2S in water was calculated in the temperature range of 288–313 K using the COMPASS, Dreiding, Universal, CVFF, and PCFF force fields and compared with experimental data. In addition, the molecular dynamics simulation results (with a simulation time of 500 ps) for various force fields, along with their errors relative to the experimental results of Haimour and Sandall [7], at 288 K are shown in Fig. 1. Furthermore, the lowest error (7.96%) corresponds to the COMPASS force field. In all simulations, the reported molecular diffusion coefficient is the geometric mean of 10 independent runs.

In Fig. 2, the changes in the molecular diffusion coefficient obtained from the simulation (Fig.2-a) and the error (Fig. 2-b) relative to experimental results can be observed for simulation times of 100 & 500 ps using each of the two force fields COMPASS and Dreiding.

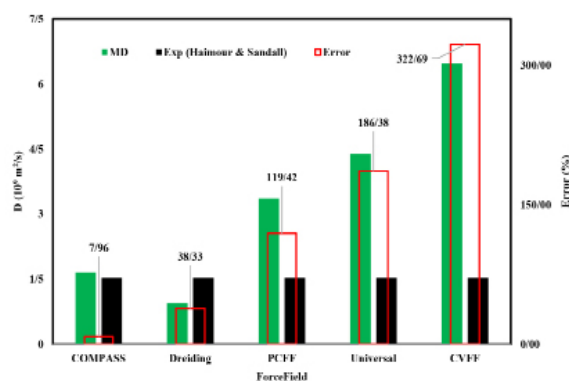


Fig. 1 Comparison of experimental and simulated results of molecular diffusion coefficient of H_2S in water and error at temperature 288 K for different force fields and at constant simulation time 500 ps.

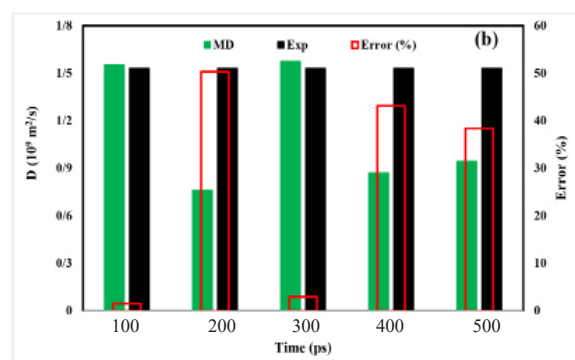
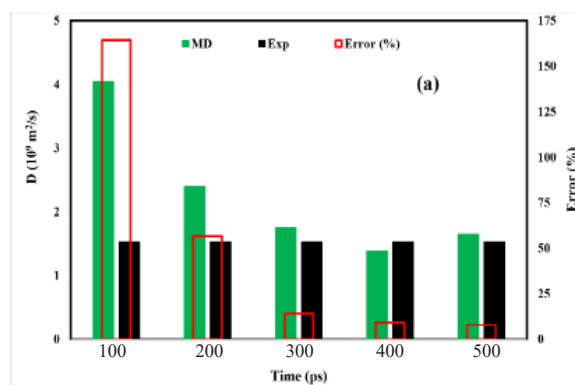


Fig. 2 Variations of molecular diffusion coefficient and error obtained from simulation and experiment with simulation time for the force field, a) COMPASS b) Dreiding at a temperature of 288 K.

Given that the COMPASS force field exhibited the lowest errors compared to experimental results at simulation times of 500 ps and Dreiding for force field at 100 ps, both the COMPASS and Dreiding force fields were used for the other temperatures in the subsequent studies. Additionally, the error ranges were obtained as 108–295% for the Universal force field, 68–323% for the CVFF force field, and 31–245% for the PCFF force field.

With increasing temperature, the average kinetic energy of gas molecules increases, leading to higher molecular speeds. As molecular speeds increase, the

probability of collisions between molecules rises; and consequently, the molecular diffusion coefficient is increased [4]. The experimental results (in the temperature range of 288–368 K) and molecular dynamics simulation results (in the temperature range of 288–313 K) for the two force fields COMPASS and Dreiding are shown in Fig. 3. Moreover, the Dreiding force field exhibits lower error than the COMPASS force field only at 288 K. In addition, the average errors obtained at temperatures of 293, 298, 303, and 308 K for the COMPASS and Dreiding force fields were 5.29% and 20.48%, respectively. In this study, as temperature increases, the size of the simulation lattice cell expands, which it increases the speed of atoms, and ultimately it leads to an increase in the molecular diffusion coefficient.

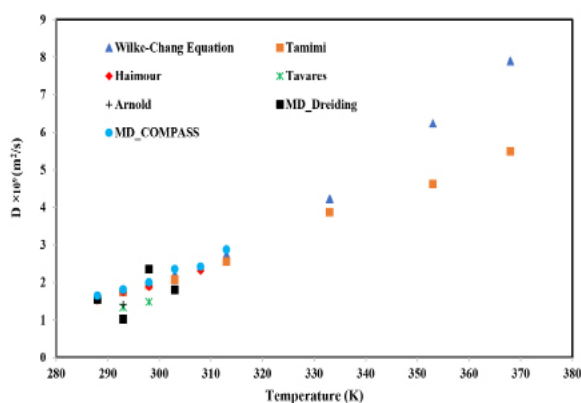


Fig. 3 Comparison of experimental and simulated results of the molecular diffusion coefficient of H_2S in water at different temperatures.

Arrhenius Behavior of Molecular Diffusion Coefficient
In a specific temperature range, the molecular diffusion coefficient often follows Arrhenius behavior [10]. After calculating the coefficients of the Arrhenius equation, an equation for the molecular diffusion coefficient of H_2S in water was obtained using the Arrhenius equation based on the simulation results. Furthermore, using Arrhenius Equation, the molecular diffusion coefficient of H_2S in water was calculated in the temperature range of 288–368 K and compared with the Arrhenius equation derived from the Wilke-Chang equation as well as with experimental values.

Fig. 4 shows the variation of the molecular diffusion coefficient with temperature obtained from the Arrhenius equation in the temperature range of 288–368 K, for molecular dynamics simulations, the Wilke-Chang equation, and experimental values. In Fig. 4, the molecular diffusion coefficient of H_2S in water at temperatures of 318, 323, 353, and 368 K was predicted using molecular dynamics simulation and compared with the results obtained from the Arrhenius equation based on the simulation results.

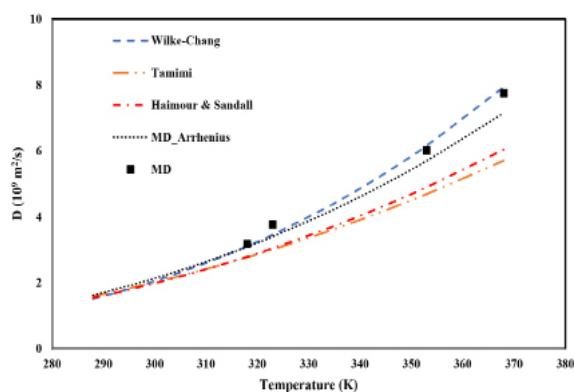


Fig. 4 Changes in molecular diffusion coefficient with temperature obtained from the Arrhenius equation.

Conclusions

Due to the negligible effect of the simulation lattice cell size on the molecular diffusion coefficient, the number of molecules was kept constant in all simulations (1 H_2S molecule and 100 water molecules). Moreover, to select the optimal force field, the diffusion coefficient was calculated using various force fields and compared with experimental results. Furthermore, the COMPASS (with an error of 7.96% and simulation time of 500 ps.) and Dreiding (with an error of 1.5% and simulation time of 100 ps.) force fields exhibited the lowest errors. In addition, at temperatures of 293, 298, 303, and 308 K, the average errors for COMPASS and Dreiding were 5.29% and 20.48%, respectively. Moreover, as temperature increased, the expansion of the simulation lattice cell led to higher molecular speeds and more collisions, which it results in an increase in the molecular diffusion coefficient. Furthermore, in the temperature range of 288–313 K, the Arrhenius behavior of the diffusion coefficient was investigated. In addition, the diffusion coefficient of H_2S in water at higher temperatures (318, 323, 353, and 368 K) was predicted using simulations and the Arrhenius Equation. Ultimately, the average error of the simulation results relative to the Arrhenius equation derived from the simulations and the Wilke-Chang equation was 6.8% and 3.96%, respectively, while the error of the simulation-derived Arrhenius equation relative to the Wilke-Chang equation was 4.56%.

References

- Pudi, A., Rezaei, M., Signorini, V., Andersson, M. P., Baschetti, M. G., & Mansouri, S. S. (2022). Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends. *Separation and Purification Technology*, 298, 121448. doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121448.
- Zhao, X., Luo, T., & Jin, H. (2021). A predictive model for self-, Maxwell-Stefan, and Fick diffusion coefficients of binary supercritical water mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 324,

114735. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114735.
3. P Artola, P. A., & Rousseau, B. (2013). Thermal diffusion in simple liquid mixtures: what have we learnt from molecular dynamics simulations?. *Molecular Physics*, 111(22-23), 3394-3403, doi: 10.1080/00268976.2013.837534.
 4. Moradi, H., Azizpour, H., Bahmanyar, H., Mohammadi, M., & Akbari, M. (2020). Prediction of methane diffusion coefficient in water using molecular dynamics simulation. *Heliyon*, 6(11).
 5. Sun, W., Chen, X., Wu, L., Hu, Y., & Zhang, W. (2023). Analysis of the distribution and influencing factors of diffusion coefficient model parameters based on molecular dynamics simulations. *ACS omega*, 8(25), 22536-22544. doi.org/10.1021/acsomega.3c00754.
 6. Tamimi, A., Rinker, E. B., & Sandall, O. C. (1994). Diffusion coefficients for hydrogen sulfide, carbon dioxide, and nitrous oxide in water over the temperature range 293-368 K. *Journal of Chemical and Engineering data*, 39(2), 330-332. doi.org/10.1021/je00014a031..
 7. Haimour, N., & Sandall, O. C. (1984). Molecular diffusivity of hydrogen sulfide in water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(1), 20-22. doi.org/10.1021/je00035a009.
 8. [8] Tavares de Silva, A., & Danckwerts, P. V. I. (1968). The effects of diffusivity in the liquid on rates of gas absorption. In *Chem Eng Symp Ser* (Vol. 28, pp. 48-63).
 9. Arnold, J. H. (1930). Studies in diffusion. II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems. *Journal of the American Chemical Society*, 52(10), 3937-3955. doi.org/10.1021/ja01373a025.
 10. Martins, L. F., Parreira, M. C. B., Ramalho, J. P. P., Morgado, P., & Filipe, E. J. (2015). Prediction of diffusion coefficients of chlorophenols in water by computer simulation. *Fluid Phase Equilibria*, 396, 9-19. doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.026.

پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی هیدروژن سولفید در آب با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

حجت‌اله مرادی^۱، هدایت عزیزپور^{۱*} و حسین حجازی^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشکده فنی، دانشگاه رازی، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۰۳ تاریخ آخرین تغییرات: ۱۴۰۴/۰۹/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۰۲

چکیده

هیدروژن سولفید، ماده‌ای بسیار سمی و خطرناک می‌باشد که به دلیل تشکیل محلول‌های اسیدی در حضور آب، جذب در آب آن از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. برای مشخص شدن مکانیسم انتقال جرم و همچنین مدلسازی فرآیندهای جذب، تعیین و پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی یکی از پارامترهای مهم می‌باشد. در این مطالعه، برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی هیدروژن سولفید در آب در محدوده دمایی ۲۸۸-۳۶۸ K از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شد. ابتدا ضریب نفوذ مولکولی هیدروژن سولفید در آب با استفاده از میدان نیروهای CVFF، Universal، Dreiding، COMPASS و PCFF، پیش‌بینی و با نتایج تجربی مقایسه شدند. میدان نیروهای COMPASS و Dreiding با زمان‌های شبیه‌سازی ۱۰۰ و ۱ ps، به ترتیب ۷/۹۶٪ و ۱/۱۵٪ خطا را با نتایج تجربی داشتند. همچنین میانگین خطای به‌دست آمده در دماهای ۲۹۳، ۲۹۸، ۳۰۳ و ۳۰۸ K برای میدان نیروهای COMPASS و Dreiding به ترتیب ۵/۲۹٪ و ۲۰/۴۸٪ به‌دست آمد. در پایان رفتار آرنیوسی ضریب نفوذ مولکولی بررسی شد. خطای معادله آرنیوس حاصل از شبیه‌سازی با معادله ویلک-چانگ ۴/۵۶٪ به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: هیدروژن سولفید، ضریب نفوذ مولکولی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، میدان نیرو، معادله آرنیوس.

مقدمه

[۱]. این گاز حتی در غلظت‌های پایین نیز خطرناک است. پس از قرار گرفتن طولانی مدت در غلظت حدود ۵ ppm، چشم‌ها و مجاری هوایی را تحریک می‌کند و در ۲۰۰۰-۱۰۰۰ ppm باعث مرگ فوری می‌شود [۱ و ۲]. از معایب سولفید هیدروژن می‌توان به کاهش ارزش حرارتی گازهای سوختی، خوردگی تجهیزات و خطوط لوله در اثر ایجاد محلول اسیدی و انتشار دی اکسید گوگرد اشاره کرد. به همین دلایل حذف این ترکیب از این جریان‌ها از

هیدروژن سولفید یک ماده شیمیایی بسیار تحریک‌کننده، بدبو و سمی است که به عنوان ناخالصی در بسیاری از گازهای سوختی مهم مانند گاز طبیعی، بیوگاز، گاز سنتز، گاز کوره کک، گاز محل دفن زباله، گاز پالایشگاه و جریانهای فاضلابی می‌شود

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی h.azizpour@ut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5763.3562)

برهمکنش‌های بین مولکولی) را با جزئیات بیشتر بررسی کرد [۲۱]. در مطالعه‌ای مرادی و همکاران [۷]، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای پیش‌بینی ضریب نفوذ متان در آب استفاده شده است. آنها تأثیر دما و همچنین غلظت بر ضریب نفوذ مولکولی را بررسی کردند و نشان دادند که ضریب نفوذ رابطه خطی با دما، و یک رابطه چندجمله‌ای درجه سه با غلظت دارد. همچنین در این شبیه‌سازی، تابع ضریب نفوذ مولکولی متان در آب بر حسب دما و غلظت را به‌دست آوردند.

در این مطالعه، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب استفاده شد. برای اعتبارسنجی نتایج شبیه‌سازی، ابتدا با مقایسه میدان نیروهای مختلف، ضریب نفوذ مولکولی پیش‌بینی و با نتایج تجربی [۴، ۲۴-۲۲] و همچنین معادله ویلک-چانگ [۴] مقایسه شد. پس از یافتن بهترین میدان نیرو، تأثیر دما بر روی ضریب نفوذ مولکولی بررسی شد. در پایان با استفاده از معادله آرنیوس یک معادله برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی در محدوده دمایی $288-313\text{ K}$ به‌دست آمد.

مدل‌سازی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در این مطالعه، ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دماهای مختلف شبیه‌سازی شد. برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی از نرم‌افزار مترالز استودیو ۲۰۱۷^۲ استفاده شد. در شکل ۱، می‌توان ساختار شیمیایی آب و H_2S را مشاهده کرد. در ابتدا، انرژی ساختار مولکول‌های آب و H_2S قبل از تولید سلول‌ها بهینه شد و از یک ساختار بهینه برای شبیه‌سازی مولکولی و ضریب نفوذ مولکولی استفاده شد.

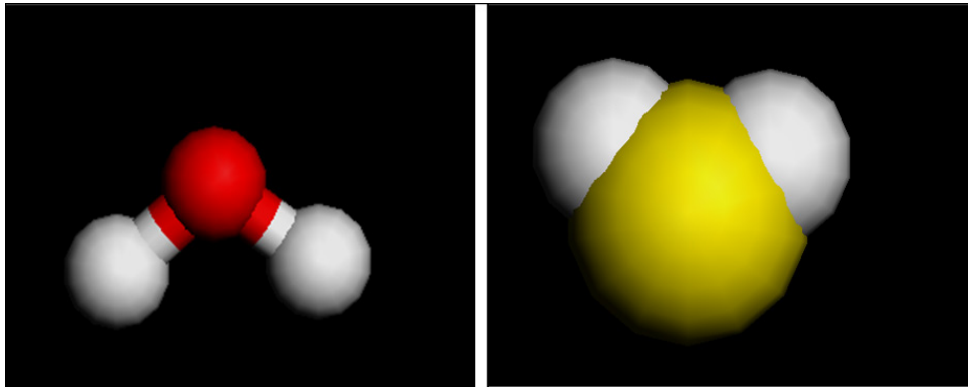
نظر اقتصادی و ایمنی ضروری است و انتشار آن برای بهبود اتمسفر و کیفیت زندگی باید کنترل و محدود شود [۳].

بسیاری از گازهای سوختی برای تولید انرژی یا تولید مواد شیمیایی نیاز به تصفیه جهت حذف یا تبدیل H_2S دارند. جذب و تبدیل سولفید هیدروژن (H_2S) یکی از چالش‌های دیرینه اقتصادی و زیست‌محیطی قرن گذشته بوده است [۱]. برای حذف گازهای اسیدی مانند H_2S و CO_2 از گاز طبیعی، بیوگاز و سایر جریان‌های گازی، معمولاً از روش جذب در محلول‌های آبی آلکانول‌آمین‌ها استفاده می‌شود. یکی از پارامترهای مهم و کلیدی مورد نیاز برای مدل‌سازی این انتشار با فرآیند واکنش شیمیایی در فاز مایع، ضریب نفوذ مولکولی می‌باشد [۴].

ضریب نفوذ مولکولی به عنوان یک پارامتر اساسی مهم که منعکس‌کننده ظرفیت انتقال جرم است، کلید طراحی و توسعه بسیاری از فرآیندها است [۵]. تعیین و پیش‌بینی تجربی ضرایب نفوذ مولکولی، اهمیت نظری و ارزش عملی مهمی برای آشکار کردن مکانیسم انتقال جرم دارد. برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ مولکولی می‌توان از روش‌های تجربی و شبیه‌سازی استفاده کرد.

پیشرفت‌های زیادی برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی، با استفاده از روش‌های تجربی انجام شده است، اما به دلیل پایین بودن کیفیت و وضوح آزمایش‌ها، داده‌های تجربی معتبری در سطح مولکولی وجود ندارد [۶]. اما در دهه‌های اخیر شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی^۱ (MD) به ابزاری قدرتمند برای محاسبه ضرایب نفوذ [۷]، ایزوترم‌های جذب [۸-۱۲]، پارامتر حلالیت [۱۳-۱۵]، انرژی آزاد حلالیت [۱۶] چگالی [۱۷ و ۱۸] و استخراج [۱۹ و ۲۰]، تبدیل شده است. از آنجایی که شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حرکت مولکولی واقعی را توصیف می‌کند، با استفاده از آن می‌توان نقش پارامترهای مولکولی (مانند جرم مولکولی و

1. Molecular Dynamics (MD) Simulations
2. Materials Studio 2017



شکل ۱ ساختار شیمیایی مولکول‌های آب و H_2S .
Fig. 1 Chemical structure of Water & H_2S

برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی، ابتدا با استفاده از هنگرد هم‌دما-هم‌فشار، چگالی جعبه پیش‌بینی و سپس سل آمورف دوباره ساخته و ضریب نفوذ مولکولی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیش‌بینی شد. مدت زمان شبیه‌سازی برای پیش‌بینی چگالی ۱۰۰ ps در نظر گرفته شد. برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی از معادله ۱، میانگین جابجایی مربع^۴ استفاده شد [۲۵، ۱۸۱۸، ۷]:

$$D = \frac{1}{6N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (1)$$

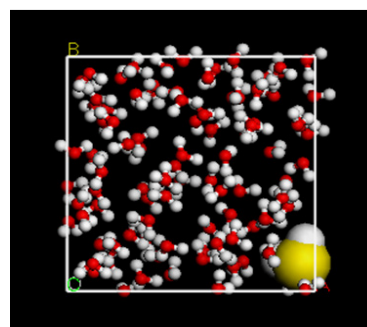
که در آن N_a تعداد اتم‌های پخش شده در سیستم و $r_i(t)$ بردار جابجایی مولکول i در زمان t می‌باشد. جهت محاسبه ضریب نفوذ، نمودار MSD بر حسب زمان را رسم و بهترین خطی ($MSD = a \times t + b$) که از این نقاط می‌گذرد را رسم می‌کنیم و با استفاده از معادله ۲ ضریب نفوذ را محاسبه می‌کنیم [۲۶]:

$$D = \frac{a}{6} \quad (2)$$

با توجه به اینکه قسمت ابتدایی MSD به حرکت بدون برخورد ماده حل شده اشاره دارد و با زمان رفتار خطی ندارد بایستی از محاسبه ضریب نفوذ حذف شود [۲۷].

برای مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی از درصد خطا (معادله ۳) استفاده شد:

از میدان نیروی^۱ COMPASS برای بهینه‌سازی اتم‌های آب و H_2S استفاده شد. برای برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و واندروالسی از روش Group-Based استفاده شد [۷]. پس از تشکیل ساختار اتم‌های آب و H_2S ، از میدان نیروهای مختلف برای بهینه‌سازی سلول‌های آمورف استفاده شد تا میدان نیروی بهینه برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی هنگام مقایسه با نتایج تجربی به‌دست آید. برای همه میدان نیروهای PCFF، CVFF^۲، COMPASS، Dreiding، Universal، برای برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و واندروالسی به ترتیب از روش‌های جمع Ewald با دقت ۰/۰۱ kcal/mol و Atom based با فاصله قطع^۳، ۱۲/۵ Å استفاده شد [۱۸ و ۲۷]. برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی ابتدا سل آمورف از نظر ساختاری بهینه شد، سپس سلول در محدوده دمایی ۲۵۰-۵۰۰ K بهینه شد، و در پایان برای رسیدن به حالت تعادل از هنگرد هم‌دما-هم‌فشار (NPT) استفاده شد. شکل ۲، ساختار سل آمورف آب و H_2S را در دمای ۲۸۸ K و فشار ۱ atm نشان می‌دهد.



شکل ۲ سل آمورف آب و H_2S در دمای ۲۸۸ K و فشار ۱ atm.
Fig. 2 Amorphous Cell of Water & H_2S at a temperature of 288 K and a pressure of 1 atm

1. Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
2. Consistent Valence Force Field
3. Cut off
4. Mean Square Displacement (MSD)

شبیه‌سازی‌ها تعداد مولکول‌های H_2S و آب در هر سلول، ثابت در نظر گرفته شده است. در مطالعه‌ای که توسط ژائو و همکاران [۲۷]، بر روی تأثیر ابعاد سلول‌های آمورف (تعداد مولکول‌های سل آمورف با درصد وزنی ثابت) در سه اندازه مختلف ۳۰، ۵۰ و ۷۰ Å انجام شد، نتیجه گرفته شد که ابعاد تأثیر ناچیزی بر پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی دارد، در مطالعات قبلی نتایج مشابه‌ای برای ضریب نفوذ مولکولی به‌دست آمد [۲۰، ۷]، به همین دلیل در این مطالعه برای کاهش زمان شبیه‌سازی‌ها، از ۱۰۰ مولکول آب و یک مولکول H_2S در هر سل آمورف استفاده شد. در جدول ۲، تعداد مولکول‌های استفاده شده در سل آمورف و درصد وزنی آنها را می‌توان مشاهده نمود.

$$Error(\%) = 100 \times \left| \frac{D^{exp} - D^{MD}}{D^{exp}} \right| \quad (3)$$

که در آن D^{exp} مقدار تجربی و D^{MD} مقدار شبیه‌سازی ضریب نفوذ مولکولی می‌باشد.

نتایج

میدان نیرو و اعتبارسنجی مدل

در جدول ۱، نتایج تجربی و نتایج به‌دست آمده از معادله ویلک-چانگ برای ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب، در محدوده دمایی ۲۸۸-۳۶۸ K آورده شده است. برای اعتبارسنجی نتایج شبیه‌سازی ابتدا ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب در محدوده‌ی دمایی ۲۸۸-۳۱۳ K با استفاده از میدان نیروهای COMPASS، Dreiding، Universal، CVFF و PCFF به‌دست آورده و با نتایج تجربی مقایسه شده است. در همه

جدول ۱ ضریب نفوذ مولکولی تجربی H_2S در آب، در دماهای مختلف

Table 1 Experimental data of molecular diffusion coefficient of H_2S in water vs different temperatures.

	Wilke-Chang Equation [4]	Tamimi [4]	Haimour and Sandall [22]	Tavares and Danckwerts [23]	Arnold [24]
T (K)	D (10 ⁹ m ² /s)				
288			1.53		
293	1.74	1.75	1.75	1.34	1.41
298	1.95	1.93	1.89	1.48	
303	2.22	2.07			
308			2.32		
313	2.75	2.55			
333	4.23	3.87			
353	6.24	4.62			
368	7.9	5.49			

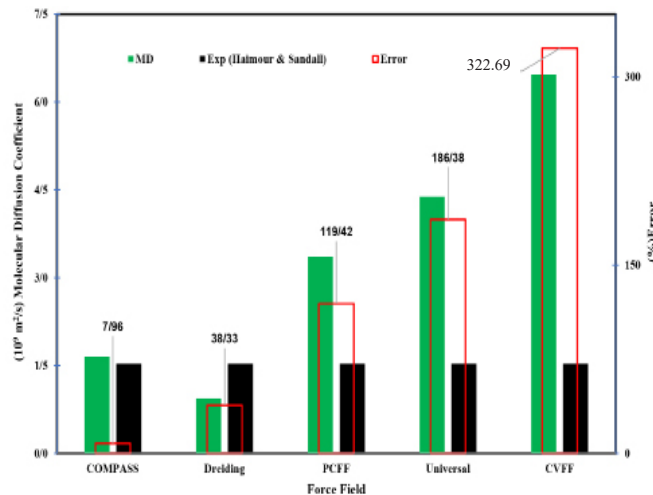
جدول ۲ تعداد مولکول و درصد وزنی استفاده شده در یک سل آمورف

Table 2 Number of Molecules and weight percentage in an amorphous cell.

Weight Percentage	Number of Molecule(s)	Molecule
1.856	1	H_2S
98.144	100	H_2O

شبیه‌سازی ۵۰۰ ps نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۳ می‌توان مشاهده نمود، در مدت زمان شبیه‌سازی ۵۰۰ ps کمترین خطا مربوط به میدان نیروی COMPASS با ۷/۹۶٪ می‌باشد.

در شکل ۳، نتایج به‌دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای میدان نیروهای مختلف و همچنین خطای آنها با نتایج تجربی هایمور و صندل [۲۲]، در دمای ۲۸۸ K برای مدت زمان



شکل ۳ مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی شده ضریب نفوذ مولکولی H₂S در آب و خطا در دمای ۲۸۸ K برای میدان نیروهای مختلف و در زمان شبیه‌سازی ثابت ۵۰۰ ps.

Fig. 3 Comparison of experimental and simulated results of molecular diffusion coefficient of H₂S in water and error at temperature 288 k for different force fields and at constant simulation time 500 ps.

نتایج تجربی برای زمان شبیه‌سازی ۵۰۰-۱۰۰ ps برای دو میدان نیروهای COMPASS و Dreiding می‌توان مشاهده نمود. با توجه به اینکه دو میدان نیروی COMPASS و Dreiding در زمان‌های شبیه‌سازی ۵۰۰ و ۱۰۰ کمترین خطا را با نتایج تجربی داشتند در ادامه برای دماهای دیگر از هر دو میدان نیروی COMPASS و Dreiding استفاده شد. همچنین محدوده‌ی خطا برای میدان نیروی Universal، ۲۹۵-۱۰۸٪، برای میدان نیروی CVFF، ۳۲۳-۶۸٪ و برای میدان نیروی PCFF، ۳۱-۲۴۵٪ به‌دست آمدند.

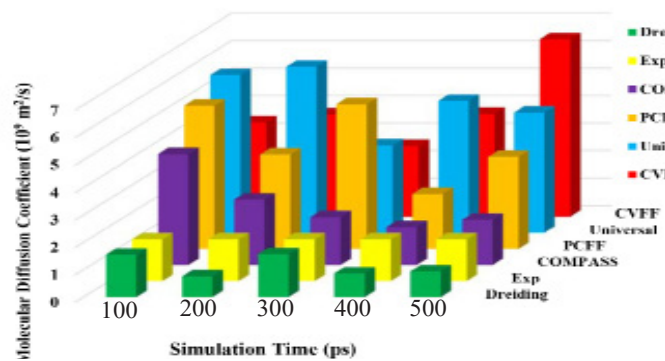
برای اطمینان از همگرایی نتایج شبیه‌سازی و همچنین مستقل بودن از شرایط اولیه، در همه شبیه‌سازی‌ها نمودار دما و انرژی بر حسب زمان شبیه‌سازی برای هر سل بررسی شدند، که نتایج بیانگر همگرایی نتایج شبیه‌سازی و مستقل بودن از شرایط اولیه بودند. نمودار ضریب نفوذ مولکولی بر حسب زمان شبیه‌سازی و دمای ۲۸۸ K در شکل ۶ آورده شده است. در شکل ۶ می‌توان مشاهده نمود که با افزایش زمان بیش از ۵۰۰ ps تقریباً ضریب نفوذ مولکولی ثابت و همگرا شده است و افزایش بیشتر زمان شبیه‌سازی تأثیری در پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی ندارد.

در همه شبیه‌سازی‌ها، ضریب نفوذ مولکولی به‌دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حاصل میانگین هندسی ۱۰ اجرای مختلف می‌باشد.

بهینه‌سازی زمان شبیه‌سازی

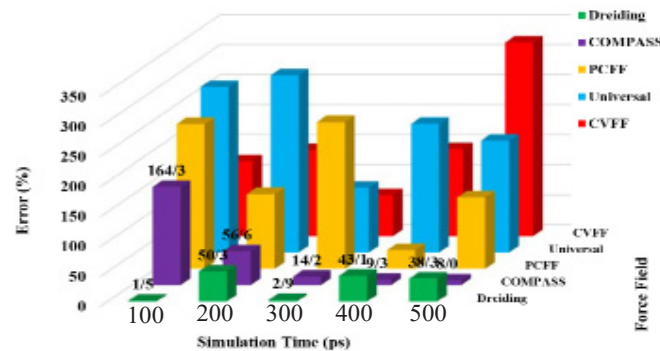
در شکل ۴-الف و ۴-ب، نتایج ضریب نفوذ مولکولی حاصل از شبیه‌سازی برای میدان نیروهای مختلف (شکل ۴-الف) و همچنین خطای آنها (شکل ۴-ب) با نتایج تجربی هایمور و سندل [۲۲] در دمای ۲۸۸ K و در محدوده زمانی ۵۰۰-۱۰۰ ps و با تعداد مولکول‌های ثابت نشان داده شده است. در میدان نیروی COMPASS با افزایش زمان شبیه‌سازی ضریب نفوذ پیش‌بینی شده به ضریب نفوذ تجربی نزدیک‌تر می‌شود و کمترین خطا برای میدان نیروی COMPASS در زمان شبیه‌سازی ۵۰۰ ps، ۷/۹۶٪ به‌دست آمد، اما در میدان نیروی Dreiding، با افزایش زمان شبیه‌سازی ضریب نفوذ پیش‌بینی شده روند به خصوصی را دنبال نکرده و در زمان‌های ۱۰۰ ps و ۳۰۰ ps کمترین خطا را با نتایج تجربی دارد، برای میدان نیروی Dreiding کمترین خطا در زمان شبیه‌سازی ۱۰۰ ps برابر با ۱/۵٪ به‌دست آمد.

در شکل ۵، تغییرات ضریب نفوذ مولکولی حاصل از شبیه‌سازی (شکل ۵-الف) و خطا (شکل ۵-ب) با

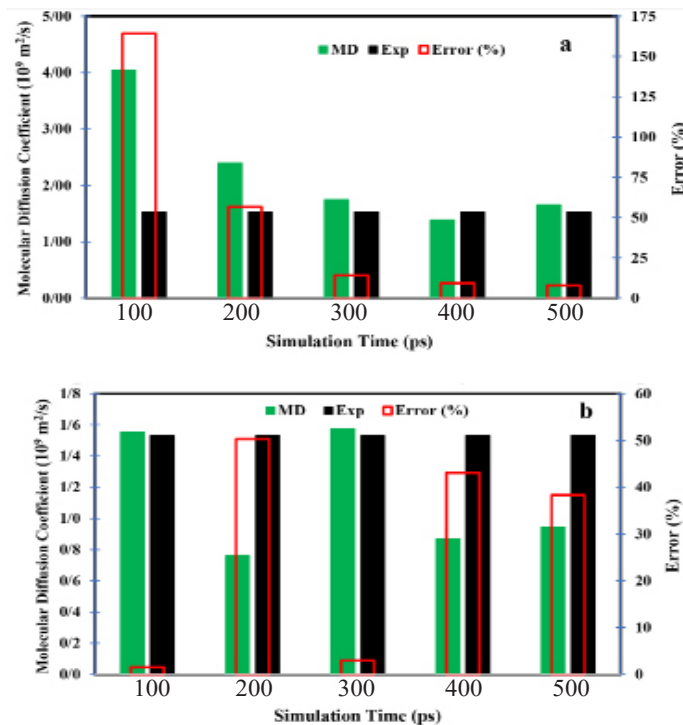


شکل ۴-الف: مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی شده ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب در دمای ۲۸۸ K برای میدان نیروهای مختلف و مدت زمان شبیه‌سازی مختلف.

Fig. 4-a Comparison of experimental and simulated results of molecular diffusion coefficient of H_2S in water at temperature 288 K for different force fields and at different simulation time.

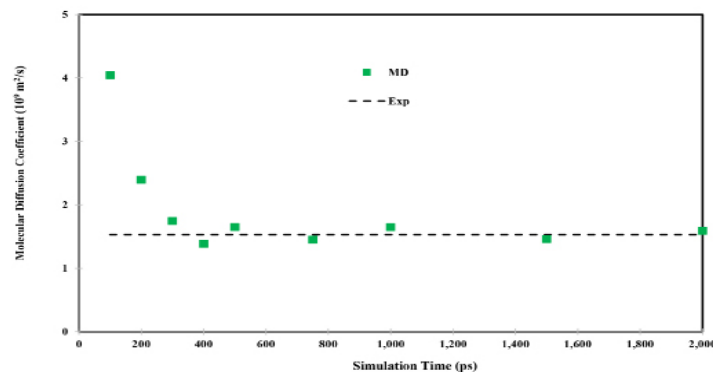


شکل ۴-ب: خطای ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب در دمای ۲۸۸ K برای میدان نیروهای مختلف و مدت زمان شبیه‌سازی مختلف.
Fig. 4-b: molecular diffusion coefficient's error of H_2S in water at temperature 288 K for different force fields and at different simulation time.



شکل ۵ تغییرات ضریب نفوذ مولکولی و خطای حاصل از شبیه‌سازی و تجربی با زمان شبیه‌سازی برای میدان نیروهای، الف) COMPASS ب) Dreding در دمای ۲۸۸ K.

Fig. 5 Variations of molecular diffusion coefficient and error obtained from simulation and experiment vs simulation time for the force field, a) COMPASS b) Dreding at a temperature of 288 K.



شکل ۶ تغییرات ضریب نفوذ مولکولی حاصل از شبیه‌سازی و تجربی با زمان شبیه‌سازی برای میدان نیروی COMPASS در دمای ۲۸۸ K. **Fig. 6** Variations of molecular diffusion coefficient obtained from simulation and experiment vs simulation time for COMF PASS force field at 288 K.

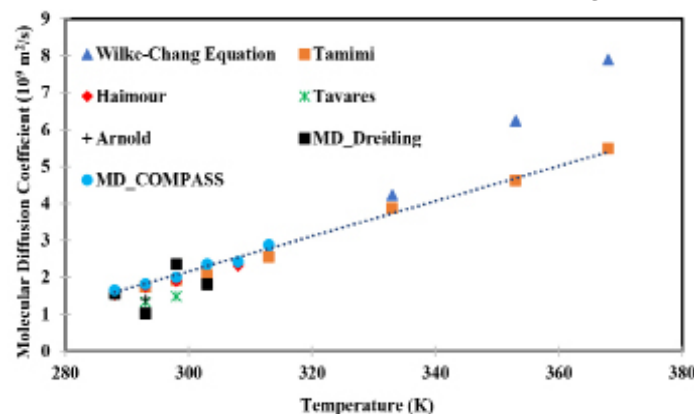
آمده در دماهای ۳۰۸، ۲۹۸، ۲۹۳ و ۳۰۳ K برای میدان نیروهای COMPASS و Dreiding به ترتیب ۵/۲۹ و ۲۰/۴۸٪ به‌دست آمد، بنابراین در ادامه برای پیش‌بینی ضریب نفوذ مولکولی از میدان نیروی COMPASS با زمان شبیه‌سازی ۵۰۰ ps استفاده خواهد شد.

با افزایش دما، میانگین انرژی جنبشی مولکول‌های گاز افزایش یافته که سبب افزایش سرعت مولکول‌ها می‌شود. هر چه سرعت مولکول‌ها بیشتر شود، احتمال برخورد بین مولکول‌ها و در نتیجه ضریب نفوذ مولکولی افزایش می‌یابد [۷]. معادله استوکس-اینشتین^۱ یکی از معادلات اساسی برای تعیین ضریب نفوذ گاز در مایعات می‌باشد، که بر اساس آن ضریب نفوذ با دمای مطلق نسبت مستقیم دارد (معادله ۴):

$$D = \frac{R}{6N_a \pi \eta_a} T \quad (۴)$$

تأثیر دما بر روی ضریب نفوذ مولکولی

نتایج تجربی (در محدوده‌ی دمایی ۲۸۸-۳۶۸ K) و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (در محدوده‌ی دمایی ۲۸۸-۳۱۳ K) برای دو میدان نیروی COMPASS و Dreiding، در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به اینکه دو میدان نیروی COMPASS و Dreiding به ترتیب در زمان‌های شبیه‌سازی ۵۰۰ ps و ۱۰۰ ps کمترین میزان خطا با نتایج تجربی را داشتند، در ادامه ضریب نفوذ مولکولی در دماهای ۲۹۸، ۲۹۳ و ۳۰۳ K نیز با این دو میدان نیرو و در زمان شبیه‌سازی ۱۰۰ ps و ۵۰۰ ps با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیش‌بینی شدند و با نتایج تجربی مقایسه گردید. همانطور که از شکل ۷، می‌توان مشاهده نمود، میدان نیروی Dreiding فقط در دمای ۲۸۸ K، خطای کمتری نسبت به میدان نیروی COMPASS دارد، میانگین خطای به‌دست



شکل ۷ مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی شده ضریب نفوذ مولکولی H₂S در آب در دماهای مختلف. **Fig. 7** Comparison of experimental and simulated results of the molecular diffusion coefficient of H₂S in water at different temperatures.

نمودار آرنیوسی ضریب نفوذ H_2S در آب بر حسب دما نشان داده شده است. همچنین در شکل ۸، رفتار آرنیوسی ضریب نفوذ مولکولی برای معادله ویلک-چانگ [۲۲] و نتایج تجربی تیمیمی [۴] و هایمور و ساندل [۲۲] نشان داده شده است. مقادیر به دست آمده برای ضریب پیش نمایی و انرژی فعال سازی نفوذ در جدول ۳ آورده شده است.

پس از محاسبه ضرایب معادله آرنیوس، معادله‌ای برای ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب با استفاده از معادله آرنیوس برای نتایج شبیه سازی به دست آمد، با استفاده از معادله‌ی ۶ ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب را در محدوده دمایی ۲۸۸-۳۶۸ K به دست آورده و با معادله آرنیوسی به دست آمده از معادله ویلک-چانگ و مقادیر تجربی مقایسه شد.

$$D = 1472.92 \exp\left(-\frac{16.30}{RT}\right) \quad (۶)$$

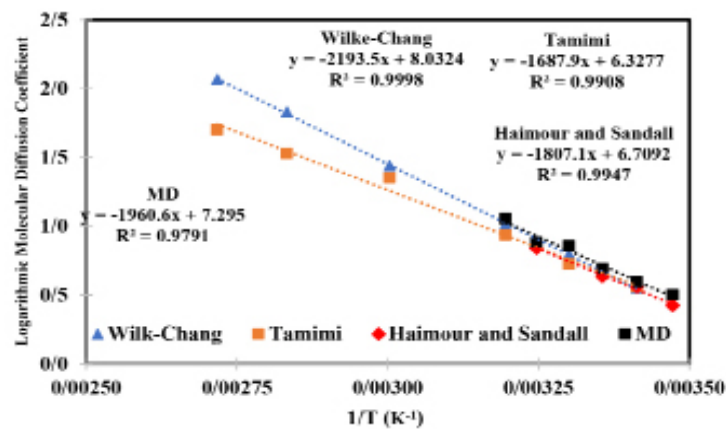
در این مطالعه با افزایش دما چون اندازه سلول آمورف افزایش می‌یابد، باعث افزایش سرعت اتم‌ها شده و در نهایت سبب افزایش ضریب نفوذ مولکولی می‌شود. در مطالعه‌ای که مرادی و همکاران [۲۸] بر روی ضریب نفوذ CO_2 و C_2H_6 در حلال‌های هیدروکربنی انجام دادند به نتایج مشابهی دست یافتند.

رفتار آرنیوس ضریب نفوذ مولکولی

در یک محدوده دمایی خاص ضریب نفوذ مولکولی اغلب از رفتار آرنیوس پیروی می‌کند (معادله ۵) [۲۹].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (۵)$$

در این معادله D_0 نشان‌دهنده ضریب پیش‌نمایی و E_a انرژی فعال‌سازی نفوذ می‌باشد. در شکل ۸،



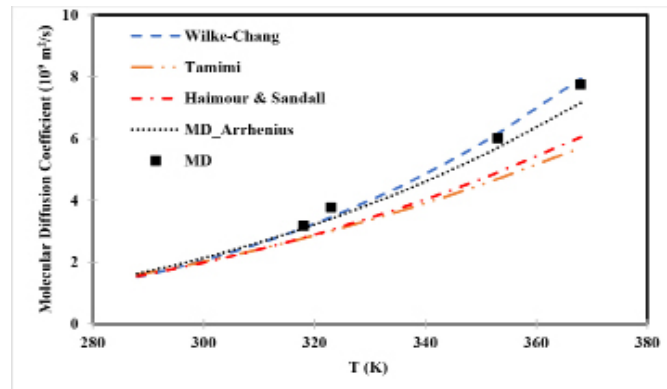
شکل ۸ نمودار آرنیوس ضریب نفوذ H_2S در آب در فشار اتمسفری بر حسب معکوس دما.
Fig. Arrhenius figure of H_2S diffusion coefficient in water vs $1/T$ at atmospheric pressure.

جدول ۳ ضریب پیش نمایی و انرژی فعال‌سازی نفوذ H_2S در آب.
Table 3 Pre-exponential factor and diffusion activation energy of H_2S in Water.

	Pre-exponential factor (m^2/s)	Diffusion Activation Energy (kJ/mol)
Wilke-Chang Eq. [22]	3079.12	18.24
Tamimi [4]	559.867	14.03
Haimour and Sandall [22]	819.914	15.02
Molecular Dynamics Result	1472.92	16.30

درصد خطای بین ضریب نفوذ مولکولی (با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی) با معادله آرنیوس (با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی) $6/18\%$ به‌دست آمد. خطای بین ضریب نفوذ مولکولی (با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی) با معادله آرنیوس (با استفاده از معادله ویلک-چانگ) $3/96\%$ به‌دست آمد. خطای معادله آرنیوس حاصل از شبیه‌سازی با معادله ویلک-چانگ $4/56\%$ به‌دست آمد.

شکل ۹، تغییرات ضریب نفوذ مولکولی با دما به‌دست آمده از معادله‌ی آرنیوسی در محدوده دمایی $288-368\text{ K}$ ، برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و معادله ویلک-چانگ و مقادیر تجربی را نشان می‌دهد. در شکل ۹، ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب در دماهای 318 ، 323 ، 353 و 368 K ، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیش‌بینی شد (نقاط مربع سیاه) و با نتایج حاصل از معادله آرنیوس برای نتایج شبیه‌سازی مقایسه شده است.



شکل ۹ تغییرات ضریب نفوذ مولکولی با دما به‌دست آمده از معادله آرنیوسی.
 Fig. 9 Changes in molecular diffusion coefficient with temperature obtained from the Arrhenius equation.

پیش‌بینی شد، که میانگین خطای به ترتیب $5/29$ و $20/48\%$ به‌دست آمد. با افزایش دما، به دلیل افزایش اندازه سلول آمورف، سرعت مولکول‌ها و برخورد بین مولکول‌ها و در نتیجه ضریب نفوذ مولکولی افزایش یافت.

در محدوده دمایی $288-313\text{ K}$ ، رفتار آرنیوس ضریب نفوذ مولکولی بررسی شد. همچنین با استفاده از شبیه‌سازی و معادله آرنیوس ضریب نفوذ مولکولی H_2S در آب در دماهای 318 ، 323 ، 353 و 368 K ، به‌دست آمد. میانگین درصد خطای نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در این دماها با معادله آرنیوسی به‌دست آمده از شبیه‌سازی و معادله ویلک-چانگ به ترتیب $6/18$ و $3/96\%$ به‌دست آمد. همچنین خطای معادله آرنیوس حاصل از شبیه‌سازی با معادله ویلک-چانگ $4/56\%$ به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری

به دلیل اینکه تعداد مولکول‌های سل آمورف (اندازه سل آمورف) تأثیر زیادی بر روی ضریب نفوذ مولکولی ندارد، در همه شبیه‌سازی‌ها، تعداد مولکول‌های سل آمورف (یک مولکولی هیدروژن سولفید و 100 مولکول آب) ثابت در نظر گرفته شد. برای یافتن میدان نیروی بهینه، ابتدا با میدان نیروهای مختلف ضریب نفوذ مولکولی را پیش‌بینی کرده و با نتایج تجربی مقایسه شد. دو میدان نیروی COMPASS و Dreiding به ترتیب با $7/96$ و $1/5$ ، کمترین خطا را با نتایج تجربی به‌دست آوردند. زمان شبیه‌سازی برای میدان نیروی COMPASS و Dreiding به ترتیب 500 ps و 100 ps به دست آمد. در ادامه برای تعیین میدان نیروی بهینه، ضریب نفوذ مولکولی را در دماهای 293 ، 298 ، 303 و 308 K با استفاده از دو میدان نیروی COMPASS و Dreiding،

مراجع

- [1]. Pudi, A., Rezaei, M., Signorini, V., Andersson, M. P., Baschetti, M. G., & Mansouri, S. S. (2022). Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends. *Separation and Purification Technology*, 298, 121448. doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121448.
- [2]. Beauchamp, R. O., Bus, J. S., Popp, J. A., Boreiko, C. J., Andjelkovich, D. A., & Leber, P. (1984). A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 13(1), 25-97, doi: 10.3109/10408448409029321.
- [3]. Reiffenstein, R. J., Hulbert, W. C., & Roth, S. H. (1992). Toxicology of hydrogen sulfide. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 32, 109-134. doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121448.
- [4]. Tamimi, A., Rinker, E. B., & Sandall, O. C. (1994). Diffusion coefficients for hydrogen sulfide, carbon dioxide, and nitrous oxide in water over the temperature range 293-368 K. *Journal of Chemical and Engineering data*, 39(2), 330-332. doi.org/10.1021/je00014a031.
- [5]. Zhao, X., Luo, T., & Jin, H. (2021). A predictive model for self-, Maxwell-Stefan, and Fick diffusion coefficients of binary supercritical water mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114735. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114735.
- [6]. Sun, W., Chen, X., Wu, L., Hu, Y., & Zhang, W. (2023). Analysis of the distribution and influencing factors of diffusion coefficient model parameters based on molecular dynamics simulations. *ACS Omega*, 8(25), 22536-22544. doi.org/10.1021/acsomega.3c00754.
- [7]. Moradi, H., Azizpour, H., Bahmanyar, H., Mohammadi, M., & Akbari, M. (2020). Prediction of methane diffusion coefficient in water using molecular dynamics simulation. *Heliyon*, 6(11).
- [8]. Moradi, H., Azizpour, H., Bahmanyar, H., & Mohammadi, M. (2020). Molecular dynamics simulation of H₂S adsorption behavior on the surface of activated carbon. *Inorganic Chemistry Communications*, 118, 108048. doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108048.
- [9]. Moradi, H., Azizpour, H., Bahmanyar, H., Mohammadi, M., & Akbari, M. (2020). Prediction of methane diffusion coefficient in water using molecular dynamics simulation. *Heliyon*, 6(11).
- [10]. Moradi, H., Azizpour, H., Bahmanyar, H., Rezamandi, N., & Zahedi, P. (2021). Effect of Si/Al ratio in the faujasite structure on adsorption of methane and nitrogen: a molecular dynamics study. *Chemical Engineering & Technology*, 44(7), 1221-1226.
- [11]. Moradi, H., Azizpour, H., & Mohammadi, M. (2023). Study of adsorption of propane and propylene on CHA zeolite in different Si/Al ratios using molecular dynamics simulation. *Powder Technology*, 419, 118329. doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118329.
- [12]. Moradi, H., Azizpour, H., Saroghi, H. H., Esmaeili, A., & Rezamandi, N. (2023). Prediction of water adsorption isotherm on 13X zeolite in different temperatures and investigating the effect of non-framework cations using dynamic simulation. *Applied Surface Science Advances*, 18, 100522. doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100522.
- [13]. Moradi, H., Rezamandi, N., Azizpour, H., Bahmanyar, H., Keynejad, K., & Nasrollahi, Z. (2022). Enhancement of supercritical carbon dioxide solubility models using molecular simulation data. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(3), 717-723.
- [14]. Moradi, H., Azizpour, H., Khadiv-Parsi, P., & Ghorbani Nia, R. (2023). Supercritical Methanol and Ethanol Solubility Estimation by Using Molecular Dynamics Simulation. *Chemical Engineering & Technology*, 46(10), 2167-2174.
- [15]. Azizpour, H., Moradi, M., AsHab, M., & Moradi, H. (2025). Prediction of supercritical carbon dioxide solubility parameter using molecular dynamics simulation and developed models. *Journal of Molecular Liquids*, 128492. doi.org/10.1016/j.molliq.2025.128492.
- [16]. Emamian, M., Azizpour, H., Moradi, H., Keynejad, K., Bahmanyar, H., & Nasrollahi, Z. (2022). Performance of molecular dynamics simulation for predicting of solvation free energy of neutral solutes in methanol. *Chemical Product and Process Modeling*, 17(5), 489-497.
- [17]. Moradi, H., Azizpour, H., Keynejad, K., Ghorbani Nia, R., & Esmaeili, A. (2023). Prediction of water-methanol mixture properties by molecular dynamics simulation. *Chemical Engineering & Technology*, 46(9), 1950-1956. doi.org/10.1002/ceat.202200629.
- [18]. Moradi, H., & Azizpour, H. (2024). Prediction of density, solubility parameter and diffusion coefficient of acetic acid in n-butyl acetate using molecular dynamics simulation. *Computational methods in engineering sciences*, 2(2), 31-45.
- [19]. Moradi, H., Bahmanyar, H., & Azizpour, H. (2024). Molecular simulation of liquid-liquid extraction of acetic acid and acetone from water in the presence of nanoparticles based on prediction of solubility parameters. *Heliyon*, 10(19).

- [20]. Moradi, H., Bahmanyar, H., & Azizpour, H. (2024). Investigation of solvent extraction of acetic acid and acetone from water in the presence of SiO₂ nanoparticles using molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 133, 108871.
- [21]. Artola, P. A., & Rousseau, B. (2013). Thermal diffusion in simple liquid mixtures: what have we learnt from molecular dynamics simulations?. *Molecular Physics*, 111(22-23), 3394-3403, doi: 10.1080/00268976.2013.837534.
- [22]. Haimour, N., & Sandall, O. C. (1984). Molecular diffusivity of hydrogen sulfide in water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(1), 20-22. doi.org/10.1021/jc00035a009.
- [23]. Tavares de Silva, A., & Danckwerts, P. V. I. (1968). The effects of diffusivity in the liquid on rates of gas absorption. In *Chem Eng Symp Ser (Vol. 28, pp. 48-63)*.
- [24]. Arnold, J. H. (1930). Studies in diffusion. II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems. *Journal of the American Chemical Society*, 52(10), 3937-3955. doi.org/10.1021/ja01373a025.
- [25]. Marry, V., Turq, P., Cartailier, T., & Levesque, D. (2002). Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7), 3454-3463. doi.org/10.1063/1.1493186.
- [26]. Zeebe, R. E. (2011). On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO₂, HCO₃⁻, and CO₃²⁻ and their dependence on isotopic mass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(9), 2483-2498. doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.010.
- [27]. Zhao, X., & Jin, H. (2020). Correlation for self-diffusion coefficients of H₂, CH₄, CO, O₂ and CO₂ in supercritical water from molecular dynamics simulation. *Applied Thermal Engineering*, 171, 114941. doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.114941.
- [28]. Moradi, M., Azizpour, H., & Mohammarehnezhad-Rabieh, M. (2023). Determination of diffusion coefficient of C₂H₆ and CO₂ in hydrocarbon solvents by molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 370, 121015. doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121015.
- [29]. Martins, L. F., Parreira, M. C. B., Ramalho, J. P. P., Morgado, P., & Filipe, E. J. (2015). Prediction of diffusion coefficients of chlorophenols in water by computer simulation. *Fluid Phase Equilibria*, 396, 9-19. doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.026.