

# شبیه‌سازی مونت کارلو ساختار کریستالی هیدرات CO<sub>2</sub> با استفاده از روش ولف

پژوهش نفت

سال بیست و یکم

شماره ۶۶

صفحه ۱۱-۴، ۱۳۹۰

علیرضا صادقی فر<sup>\*</sup>، میترا دادور و صفورا کریمی  
دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی  
Alirezasadeghifar@yahoo.com

## مقدمه

هیدرات‌ها ترکیبات جامد کریستالی هستند که در اثر هم‌جواری مولکول‌های آب و بعضی از گازها در دما و فشار خاصی به وجود می‌آیند که در صنعت نفت و گاز معمولاً به آنها هیدرات‌های گازی می‌گویند [۱ و ۲]. در ساختمان هیدرات‌ها، مولکول‌های آب (میزبان) با هم پیوندهای هیدروژنی تشکیل داده و ساختار مشبکی با فضاهای خالی ایجاد می‌کنند (شبکه میزبان). در دماهای نزدیک نقطه انجماد آب و فشارهای بالا، مولکول‌هایی نظیر CO<sub>2</sub>، متان و ... (میهمان) می‌توانند درون این فضاها قرار گرفته و هیدرات را پایدار نمایند [۳].

در صنایع نفت و گاز تشکیل هیدرات در خطوط لوله مشکلات فراوانی را در فرایندهای تولید و انتقال گاز به وجود می‌آورد. از زمانی که همراهی در سال ۱۹۳۴ تشکیل هیدرات در خطوط لوله را گزارش نمود، مطالعات بسیاری برای جلوگیری از تشکیل هیدرات انجام گرفته است. با شناخت بیشتر این ماده، دانشمندان کاربردهای سودمندی از تشکیل هیدرات را شناسایی نمودند که از

## چکیده

در تحقیق حاضر، با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو، ساختار هیدرات CO<sub>2</sub> در دمای ۲۷۰ K و فشار ۵ MPa پیش‌بینی شده است. برای این منظور از مدل پتانسیلی TIP3P برای برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های آب و از روش ولف برای محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک استفاده شده است. متداول‌ترین روشی که برای محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک در شبیه‌سازی مولکولی هیدرات CO<sub>2</sub> تاکنون مورد استفاده قرار گرفته، روش جمع اوالد می‌باشد. روش ولف نسبت به روش اوالد ساده‌تر بوده و سرعت محاسبات در آن سریع‌تر می‌باشد. بنابراین، می‌توان برای سیستم‌های پیچیده‌تر هیدرات، به صورت گسترده از آن استفاده کرد. در انتها نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج حاصل از مقالات معتبر و نتایج تجربی مقایسه شده که دقت بالای روش مورد استفاده را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات CO<sub>2</sub>، شبیه‌سازی مونت کارلو، روش ولف، مدل پتانسیلی TIP3P

فشار بر آن استفاده نمودند. اخیراً، گنگ و همکاران [۱۱] پایداری ساختار هیدرات متان،  $CO_2$  و مخلوط آنها را با استفاده از روش جمع اوالد بررسی کردند.

ولف و همکاران [۱۲]، روش جدیدی را برای محاسبه نیروهای الکترواستاتیک پیشنهاد نمودند. این روش بر این مینا استوار است که نیروهای الکترواستاتیک در سیستم‌های چگال به جای اینکه بلندبرد باشند، ماهیت کوتاه برد دارند. این روش در مقایسه با روش اوالد از نظر مفهومی واضح‌تر، از نقطه نظر محاسباتی سریع‌تر و از لحاظ کاربرد عملی آسان‌تر است.

در این مقاله با استفاده از روش ولف، ساختار هیدرات  $CO_2$  (هیدرات نوع I) در دما و فشار تشکیل، پیش‌بینی شده است. در پایان، نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج موجود در مقالات و نتایج تجربی مقایسه شده که بیان‌گر دقت بالای روش مورد استفاده در محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک می‌باشد.

## تئوری

### برهم‌کنش‌های بین ذرات

در هیدرات، آب به‌عنوان مولکول میزبان، شبکه میزبان را تشکیل می‌دهد. بنابراین برهم‌کنش این مولکول‌ها را باید در نظر گرفت. برای برهم‌کنش بین مولکول‌های آب از مدل‌های پتانسیلی آب استفاده می‌شود. فرم کلی این پتانسیل به‌صورت زیر است [۱۳]:

$$V(r_{0-0}) = \left( \frac{A}{r_{0-0}^{12}} - \frac{C}{r_{0-0}^6} \right) + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

که در آن  $q_i$  بار ذره  $r_{ij}$  فاصله بین ذرات  $i$  و  $j$  تعداد کل ذرات باردار،  $r_{o-o}$  فاصله بین اتم‌های اکسیژن و  $A$  و  $C$  ثوابتی هستند که به مدل پتانسیلی مورد استفاده بستگی دارند. پارامترهای مربوط به مدل پتانسیلی مورد استفاده در این مقاله، یعنی مدل TIP3P<sup>1</sup>، در جدول ۱ آمده است [۱۳].

مهم‌ترین آنها ذخیره گازهای گلخانه‌ای در اعماق زمین است [۵ و ۴].

گرم شدن زمین در اثر تولید روزافزون  $CO_2$  و دیگر گازهای گلخانه‌ای، از مشکلات جدی بشر در دهه‌های اخیر بوده است. افزایش غلظت این گاز گلخانه‌ای منجر به تغییرات عظیم آب و هوایی از طریق نوسانات تعادل رادیواکتیو زمین می‌شود. به منظور کاهش سطوح اتمسفری این گاز، چندین روش پیشنهاد شده که مهم‌ترین آن انباشته کردن این گاز به فرم هیدرات در اعماق اقیانوس‌ها می‌باشد [۵]. برای این منظور، پایداری هیدرات در شرایط دمایی و فشاری اعماق اقیانوس‌ها بسیار مورد توجه بوده است. در این راستا درک ساختار هیدرات  $CO_2$  برای بررسی پایداری و مطالعات پیچیده‌تری در زمینه سینتیک تشکیل آن ضروری به نظر می‌رسد. بهترین راه برای مطالعه ساختار و سینتیک تشکیل هیدرات‌ها، مطالعه آنها در ابعاد مولکولی است [۵]. در این مطالعات که به عنوان شبیه‌سازی‌های مولکولی شناخته می‌شوند، مدل‌های برهم‌کنش بین ذرات نقش مهمی در صحت و دقت نتایج دارند. در شبیه‌سازی‌های مولکولی، محاسبه برهم‌کنش‌ها به عنوان پیچیده‌ترین و زمان‌برترین مرحله شبیه‌سازی می‌باشد. در میان این برهم‌کنش‌ها، محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک از همه دشوارتر است [۷ و ۶]. متداول‌ترین روشی که برای محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک در مطالعه هیدرات  $CO_2$  تا کنون استفاده شده، روش جمع اوالد می‌باشد. رادهاکریشن و تروت [۸]، مکانیزم هسته‌زایی هیدرات  $CO_2$  را با کمک شبیه‌سازی مولکولی و با استفاده از روش جمع اوالد برای محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بررسی نمودند. یزدیمر و همکاران [۹]، همین روش را برای تحقیق در خصوص عملی بودن استخراج گاز متان از هیدرات آن با کمک  $CO_2$  به‌کار بردند. فردوس و اتا [۱۰] این روش را برای محاسبه ساختار هیدرات  $CO_2$  و بررسی اثرات دما و

جدول ۱- پارامترهای مدل TIP3P

طول پیوند (Å) O-H	زاویه بین پیوندهای O-H (°)	$A \times 10^{-3}$ (kcal . Å <sup>12</sup> /mol)	C (kcal . Å <sup>6</sup> /mol)	$q(O)$	$q(H)$
۰/۹۵۷۲	۱۰۴/۵۲	۰/۵۸۲	۰/۵۹۵	-۰/۸۳۴	۰/۴۱۷

برهم‌کنش الکترواستاتیک در سیستم‌های فازی چگال عملاً کوتاه‌برد است. روش آنها فاقد تناوب ذاتی موجود در مجموع اوالد می‌باشد. آنها پس از اعمال یک روش سه مرحله‌ای به معادله نهایی زیر رسیدند:

$$E_{tot}^{Mad}(R_C) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (r_j < R_C)}}^N \left( \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \lim_{r_j \rightarrow R_C} \left\{ \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha R_C)}{R_C} \right\} \right) - \left( \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_C)}{2R_C} + \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \right) \quad (3)$$

که در آن  $\alpha$  پارامتر روش ولف و  $R_C$  شعاع کره قطع شده در این روش می‌باشد. معادله نهایی روش ولف، یعنی معادله ۳، در مقایسه با معادله نهایی روش اوالد، یعنی معادله ۲، از نظر ریاضیاتی بسیار ساده‌تر بوده و کاربرد عملی آن آسان‌تر است. همچنین در معادله نهایی روش ولف، قسمت فضای وارون مجموع اوالد مشاهده نشده و در نتیجه زمان محاسبات آن بسیار کمتر است [۱۲].

برای برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های مهمان، ( $\text{CO}_2$ )، از معادله لنارد-جونز که پارامترهای آن در جدول ۲ ارائه شده، استفاده می‌شود [۱۵].

جدول ۲- پارامترهای مدل لنارد-جونز  $\text{CO}_2$

model	$\epsilon / K$	$\sigma [\text{\AA}]$
$\text{CO}_2$	۲۳۲	۳/۶۴۳

برهم‌کنش‌های بین  $\text{CO}_2$  و آب نیز از مدل لنارد-جونز محاسبه می‌گردد که پارامترهای مربوطه از معادلات لورنتز و برتلوت استخراج می‌شود. این معادلات به فرم زیر می‌باشد [۱۴]:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (4)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA} \epsilon_{BB}}$$

که  $\epsilon_{AA}$  عمق چاه پتانسیل برای ذره  $A$  و  $\sigma_{AA}$  قطر برخورد (نزدیکترین فاصله بین مرکز دو مولکول) (مشابه یا غیر مشابه) در یک برخورد) ذره  $A$  است.

#### تابع توزیع شعاعی

تابع توزیع شعاعی معیار ارزشمندی برای توصیف ساختار سیستم‌ها، به ویژه سیستم‌های مایع می‌باشد. این تابع، ساختار

عبارت دوم سمت راست معادله ۱، معادله کولن برای محاسبه نیروهای الکترواستاتیک می‌باشد. در صورت برقراری شرط  $N \rightarrow \infty$ ، معادله کولن که به صورت یک مجموع تعریف می‌شود، به طور مشروط همگراست [۱۲]. اوالد [۱۴] این مسأله را با در نظر گرفتن یک سیستم متشکل از  $N$  یون که در تمام جهات به صورت تناوبی تکرار شده‌اند، حل کرد. او سیستم تحت مطالعه را به دو قسمت فضای حقیقی و وارون تقسیم نمود و با اضافه نمودن تصحیحاتی، معادله‌ای برای محاسبه نیروهای کولنی ارائه نمود. معادله نهایی او به شکل زیر است:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\sum_{n=0}^{\infty} q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha |r_{ij} + n|)}{4\pi\epsilon_0 |r_{ij} + n|} + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{\pi^2} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \cos(k \cdot r_{ij}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^N \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0} + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} r_i \right| \right\} \quad (2)$$

بخش اول سمت راست معادله، مربوط به محاسبه نیروهای فضای حقیقی می‌باشد.  $\alpha$  پارامتر جداکننده،  $\epsilon_0$  ثابت گذردهی خلا،  $\operatorname{erfc}$  تابع خطای مکمل و بردار  $n$  مربوط به فرض تکرار جعبه شبیه‌سازی در تمام جهات است و  $n$  به صورت  $n = (n_x L, n_y L, n_z L)$  تعریف می‌شود که  $n_x, n_y, n_z$  اعداد صحیح هستند. قسمت دوم سمت راست معادله، مربوط به محاسبه فضای وارون مجموع اوالد است.  $L$  طول جعبه شبیه‌سازی،  $k$  بردار وارون با مقدار  $k = 2\pi/L n$  و  $k$  تعداد بردارهای وارون است [۶ و ۷]. در واقع قسمت فضای وارون مجموع اوالد، زمان‌برترین قسمت معادله اوالد می‌باشد. جملات سوم و چهارم سمت راست معادله در واقع تصحیحاتی برای مجموع اوالد می‌باشد [۷]. روش جمع اوالد صحیح‌ترین روش محاسبه دقیق نیروهای بلندبرد در یک شبیه‌سازی مولکولی است. اشکال عمده این روش این است که از نظر محاسباتی بسیار زمان‌بر می‌باشد [۱۳].

ولف و همکاران [۱۲]، روشی را برای محاسبه نیروهای الکترواستاتیک پیشنهاد نمودند. آنها مشاهده کردند که

### نتایج شبیه‌سازی

در شکل‌های ۱ و ۲ توابع توزیع شعاعی اکسیژن-اکسیژن و  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  حاصل از شبیه‌سازی مونت کارلو برای کریستال هیدرات  $\text{CO}_2$  رسم شده است. در شکل ۱ چندین ماکزیمم و می‌نیمم مشاهده می‌شود که در حقیقت پروفایل ساختاری یک جامد کریستالی را نشان می‌دهد. این نقاط نشان‌دهنده نظم ساختاری موجود در ماده شبیه‌سازی شده است، که از پیش برای هیدرات  $\text{CO}_2$  انتظار می‌رفت.

مشابه چنین نمودارهایی برای آب محیط هم به دست می‌آید ولی در آب ماکزیمم‌های بسیار کوتاه‌تری مشاهده می‌شود [۱۵] که نشان از ساختار مایع دارد.

در شکل ۱ محل اولین ماکزیمم فاصله نزدیک‌ترین اتم‌های اکسیژن در سیستم شبیه‌سازی را نشان می‌دهد. این فاصله در حدود  $2.75 \text{ \AA}$  به دست آمده که در مقایسه با مقدار تجربی یعنی  $2.76 \text{ \AA}$  [۵] دقت قابل توجهی را نشان می‌دهد. چنانچه از این مقدار طول پیوند O-H در مولکول آب را کم کنیم، طول پیوند هیدروژنی برابر با  $1.75 \text{ \AA}$  به دست می‌آید که این مقدار با مقدار تجربی  $1.76 \text{ \AA}$  [۵]، تقریباً برابر است. همان‌گونه که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، مقدار تابع توزیع در این نقطه حدود  $4/5$  است که با توجه به توضیحاتی که پیشتر اشاره گردید، به این معناست که احتمال یافتن دو اتم اکسیژن و هیدروژن در فاصله  $1.76 \text{ \AA}$  از هم در سیستم شبیه‌سازی،  $4/5$  برابر احتمال یافتن همین دو اتم در گاز ایده‌آل است.

موضعی و نظم ذره‌ها را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد. این تابع به عنوان احتمال یافتن ذره  $B$  در فاصله  $r$  از ذره  $A$  نسبت به همین احتمال در گاز ایده‌آل در چگالی یکسان است. فرم عمومی رابطه تابع توزیع شعاعی به صورت زیر است [۱۶]:

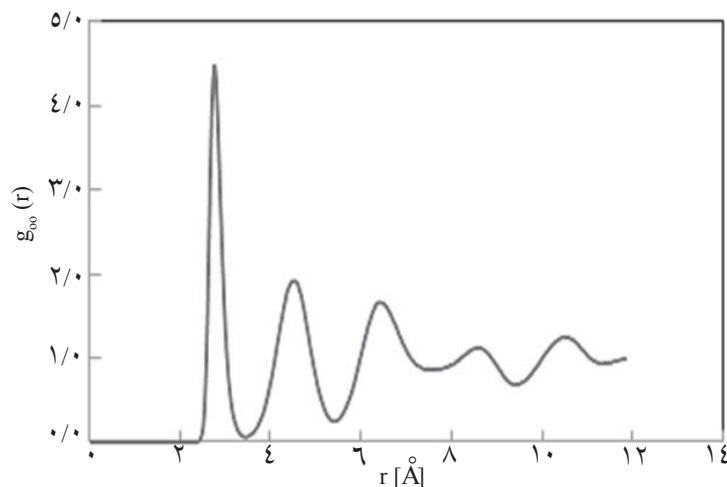
$$g_{AB}(r) = \frac{V_s}{N_A N_B} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N_A} n_{iB}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (5)$$

که در آن  $N_B$  و  $N_A$  تعداد ذرات  $B$  و  $A$  در سیستم تحت مطالعه،  $\Delta r$  طول محدوده در نظر گرفته شده برای شمارش ذرات درون حجم  $V_s$  و  $n_{iB}(r)$  تعداد جفت ذرات  $A$  و  $B$  می‌باشد که در محدوده شمارش ذرات، در فاصله‌ای برابر با  $r$  از همدیگر قرار گرفته‌اند.

### جزئیات شبیه‌سازی

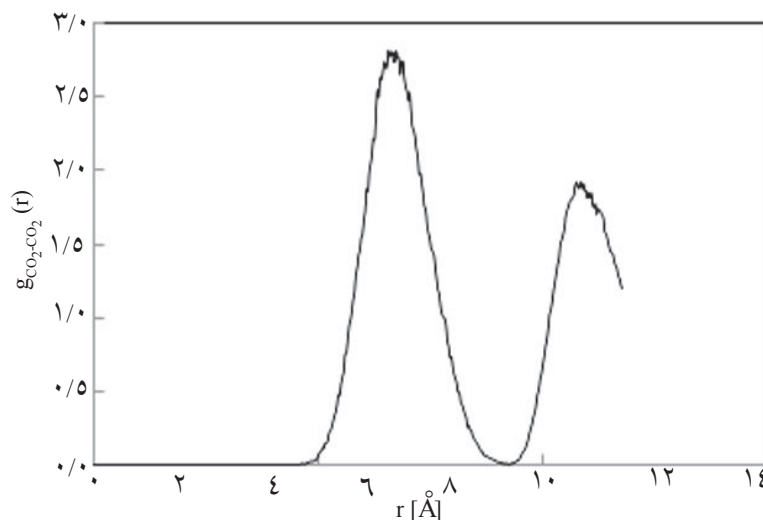
در این مقاله، از روش شبیه‌سازی مونت کارلو در هنگرد (ensemble) NPT<sup>۱</sup> استفاده شده است. این هنگرد امکان مقایسه مناسب بین نتایج شبیه‌سازی با نتایج حاصل از مقالات معتبر که در دما و فشار ثابتی انجام شده‌اند را فراهم می‌آورد.

جعبه شبیه‌سازی مکعبی شامل ۸ سلول واحد هیدرات نوع I بوده و طول هر ضلع آن  $24.1 \text{ \AA}$  است. هر سلول واحد هیدرات نوع I شامل ۴۶ مولکول آب و ۸ مولکول میهمان می‌باشد [۱۵]. بنابراین جعبه شبیه‌سازی شامل ۳۶۸ مولکول آب و ۶۴ مولکول میهمان است. تعداد مراحل تعادلی و نهایی به ترتیب برابر با ۲۰۰۰۰۰ و ۶۰۰۰۰۰ می‌باشد.



شکل ۱- تابع توزیع شعاعی اکسیژن-اکسیژن حاصل از این تحقیق

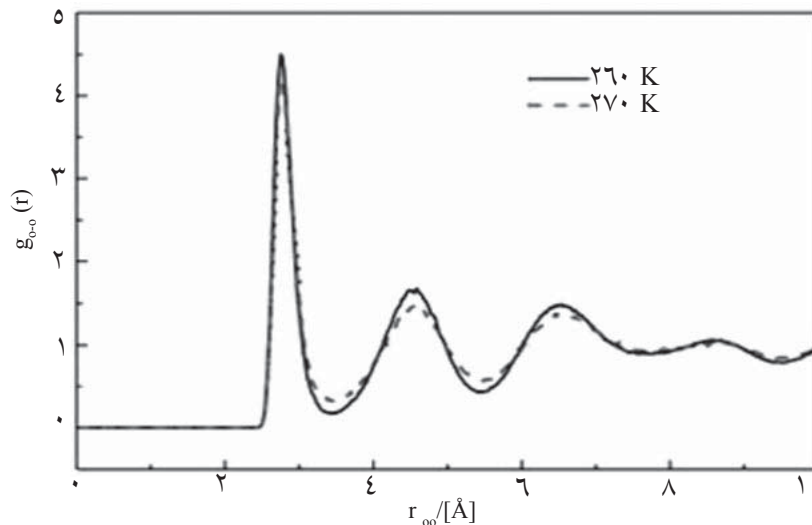
۱. NPT نشان‌دهنده پارامترهای ثابت در این هنگرد یعنی دما (T)، فشار (P) و تعداد ذرات (N) است.



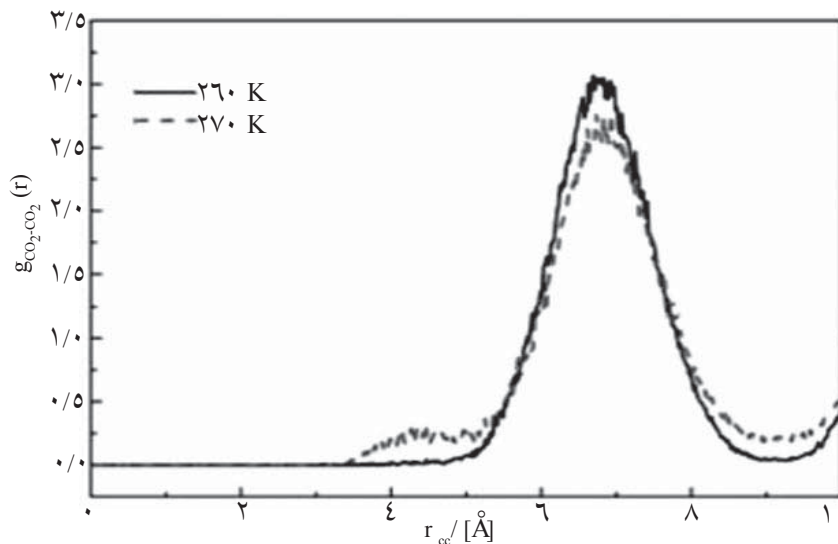
شکل ۲- تابع توزیع شعاعی CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> حاصل از این تحقیق

ماکزیمم دوم بسیار کوتاه‌تری نیز مشاهده می‌گردد [۱۷]. گنگ و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۰۹، نتایج مربوط به شبیه‌سازی ساختار هیدرات CO<sub>2</sub> را منتشر نمودند. آنها در کار خود از مدل انعطاف‌پذیر SPC<sup>1</sup> و روش جمع اوالد استفاده نمودند. در شکل‌های ۳ و ۴ نتایج حاصل از شبیه‌سازی آنها برای توابع توزیع شعاعی اکسیژن-اکسیژن و CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> برای هیدرات CO<sub>2</sub> رسم شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، منحنی‌های تابع توزیع شعاعی حاصل از این تحقیق (شکل‌های ۱ و ۲) پروفایل یکسانی را با منحنی‌های متناظر در کار گنگ و همکاران (شکل‌های ۳ و ۴) نشان می‌دهند این مسأله بیان‌گر دقت بسیار بالای روش ولف برای پیش‌بینی ساختار کریستالی هیدرات CO<sub>2</sub> است. برای مقایسه دقیق‌تر، در جدول ۳ محل برخی از نقاط ماکزیمم و می‌نیمم مربوط به نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج متناظر حاصل از کار گنگ و همکاران مقایسه شده است. برای اطمینان از اینکه ساختار به‌دست آمده همان ساختار هیدرات CO<sub>2</sub> است، باید علاوه بر یکی بودن پروفایل نمودارها مکان نقاط ماکزیمم و می‌نیمم‌های متناظر نیز تقریباً با هم برابر باشند. همان‌گونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از شبیه‌سازی در تحقیق حاضر، تطابق خوبی را با داده‌های گنگ و همکاران نشان می‌دهد. بنابراین، روش ولف قادر است شکل کریستال هیدرات CO<sub>2</sub> را به خوبی پیش‌بینی نماید.

این مقدار بسیار بزرگتر از مقدار متناظر برای آب مایع است. از آنجایی که در منحنی مربوط به آب مایع ماکزیمم‌های بعدی نیز بسیار کوتاه‌تر می‌باشد [۱۵] می‌توان تشکیل شبکه مولکول‌های آب در ساختار هیدرات را به‌درستی پیش‌بینی نمود، شبکه‌ای که در ساختار آب مایع اصلاً دیده نمی‌شود. دومین ماکزیمم در حدود ۴/۵ Å با مقدار تابع توزیع حدود ۱/۹ ظاهر می‌شود که نشان دهنده این است که دومین اتم‌های اکسیژن همسایه در فاصله ۴/۵ Å از هم قرار دارند. بر اساس شکل، احتمال یافتن این اتم‌ها در این فاصله، ۱/۹ برابر گاز ایده‌آل است که این مقدار نیز بسیار بزرگتر از مقدار متناظر برای آب مایع است و در حقیقت تشکیل ساختار تتراهدال قوی را در هیدرات CO<sub>2</sub> نشان می‌دهد [۱۵]. شکل ۲ تابع توزیع شعاعی CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. در این شکل، منحنی دارای دو ماکزیمم است. ماکزیمم اول، فاصله نزدیک‌ترین مولکول‌های CO<sub>2</sub> را نسبت به هم در سیستم شبیه‌سازی نشان می‌دهد. در واقع این مقدار نشان‌دهنده فاصله دو مولکول CO<sub>2</sub> مجاور هم است که در حفره‌های همسایه درون شبکه هیدرات قرار گرفته‌اند. این مقدار در حدود ۶/۷۳ Å است که در مقایسه با مقدار تجربی ۶/۷۰ Å [۱۷] دقت قابل قبولی را نشان می‌دهد. وجود دومین ماکزیمم نیز، مشابه منحنی تابع توزیع شعاعی اکسیژن-اکسیژن، نشان از این دارد که مولکول‌های CO<sub>2</sub> درون ساختاری با نظم کریستالی قرار گرفته‌اند. در محلول میهمان در آب، ماکزیمم اول در فاصله حدود ۳/۵ Å اتفاق می‌افتد و یک



شکل ۳- تابع توزیع شعاعی اکسیژن-اکسیژن حاصل از تحقیق گنگ و همکاران [۱۱]



شکل ۴- تابع توزیع شعاعی CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> حاصل از تحقیق گنگ و همکاران [۱۱]

جدول ۳- مقایسه بین محل ماکزیمم‌ها و مینیمم‌ها در منحنی‌های تابع توزیع شعاعی هیدرات CO<sub>2</sub> به‌دست آمده از روش ولف (تحقیق حاضر) و روش اوالد (تحقیق گنگ و همکاران [۱۱])، در دمای ۲۷۰ K و فشار ۵ MPa

	محل اولین ماکزیمم [Å]		محل اولین مینیمم [Å]		محل دومین ماکزیمم [Å]	
	روش ولف	روش اوالد	روش ولف	روش اوالد	روش ولف	روش اوالد
$g_{O-O}$	۲/۷۵	۲/۷۸ <sup>۳</sup>	۳/۴۴	۳/۴۶	۴/۵۲	۴/۵۳
$g_{CO_2-CO_2}$	۶/۷۳	۶/۷۰	۹/۲۵۵	۹/۱۰	۱۰/۸۴	- <sup>۴</sup>

۱. روش مورد استفاده در تحقیق حاضر (در این تحقیق از روش شبیه‌سازی مونت کارلو در هنگرد *NPT* استفاده شده است).
۲. روش مورد استفاده در تحقیق گنگ و همکاران (۲۰۰۹) [۱۱]. در تحقیق آنها از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در هنگرد استفاده شده است.
۳. اعداد از متن مقاله مرجع ۱۱ گرفته شده‌اند.
۴. دومین ماکزیمم در مقاله مرجع ۱۱ (شکل (۴) همین مقاله) داده نشده است.

## نتیجه‌گیری

کاربردهای جدیدتری از هیدرات که می‌تواند راهگشای بشر در حل مشکلات روزافزون خویش باشد، را کشف نمود.

## علائم و نشانه‌ها

- $q_i$ : بار ذره  $i$  کولن (C)
- $\alpha$ : پارامتر جداکننده ( $\text{\AA}^{-1}$ )
- $k$ : تعداد بردارهای وارون (-)
- $N$ : تعداد کل ذرات باردار (-)
- $\varepsilon_0$ : ثابت گذردهی خلأ  $\text{\AA}^2/\text{j}$
- $V_s$ : حجم سیستم ( $\text{\AA}^3$ )
- $R_c$ : شعاع قطع ( $\text{\AA}$ )
- $L$ : طول جعبه شبیه‌سازی ( $\text{\AA}$ )
- $\varepsilon_{AA}$ : عمق چاه پتانسیل (j)
- $r_{ij}$ : فاصله بین دو ذره  $i$  و  $j$  ( $\text{\AA}$ )
- $\sigma_{AA}$ : قطر برخورد ( $\text{\AA}$ )

نتایج این مقاله نشان می‌دهد که با استفاده از روش ولف برای محاسبه نیروهای الکترواستاتیک، می‌توان ساختار کریستال هیدرات  $\text{CO}_2$  را در دما و فشار تشکیل آن به‌درستی پیش‌بینی نمود. نتایج توابع توزیع شعاعی برای هیدرات  $\text{CO}_2$  حاصل از این تحقیق با موارد تجربی و همچنین نتایج مقالات معتبر مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که روش ولف از دقت بسیار بالایی برای پیش‌بینی ساختار هیدرات  $\text{CO}_2$  برخوردار است. بنابراین، می‌توان از روش ساده و سریع ولف برای بررسی پایداری هیدرات  $\text{CO}_2$  در دما و فشارهای متفاوت استفاده نمود. با این روش به راحتی می‌توان سیستم‌های پیچیده‌تر هیدرات‌ها و فرایندهای پیچیده‌تر هیدرات  $\text{CO}_2$  را در ابعاد مولکولی بررسی نموده و در نتیجه راه را برای شناخت هر چه بیشتر این فرایندها هموار نمود. به این ترتیب، هر روز می‌توان

## منابع

- [1] Klouda J.B. & Sandler S.I., "Phase behavior of clathrate hydrate: a model for single and multiple gas component hydrates", Chem. Eng. Sci., Vol. 58, pp. 27-41, 2003.
- [2] Carrol J.J., *Natural gas hydrates: a guide for engineers*, Houston, Gulf Professional Publishing, TX, 2003.
- [3] Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D & Bishnoi P.R., "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates", Chem. Eng. Sci., Vol. 42, pp. 2647-2658, 1987.
- [4] Radhakrishnan R. & Trout B.L., "A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: application to  $\text{CO}_2$  hydrate clathrates", J. Chem. Phys. Vol. 117, No. 4, pp. 1786-1796, 2002.
- [5] Sloan E.D. & Koh, C.A., *Clathrate hydrate of natural gases*, 3<sup>rd</sup> ed., Marcel Dekker, Inc., 2008.
- [6] Sadus R.J., *Molecular simulation of fluids, Theory, Algorithms and Object Orientation*, Amsterdam, Elsevier Science, 2002.
- [7] Allen M.P. & Tildesley D.J., *Computer simulation of liquids*, Oxford, Clarendon Press, 1987.
- [8] Radhakrishnan R. & Trout B.L., "A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: application to  $\text{CO}_2$  hydrate clathrates", J. Chem. Phys. Vol. 117, No. 4, pp. 1786-1796, 2002.
- [9] Yezdimer E.M., Cummings P.T. & Chialvo A.A., "Determination of the gibbs free energy of gas replacement in sl clathrate hydrates by molecular simulation", J. Phys. Chem. A, Vol.,106, pp. 7982-7987, 2002.
- [10] Ferdows M., & Ota M., "Molecular simulation study for  $\text{CO}_2$  slathrate hydrate", Chem. Eng. Technol., Vol. 28, No. 2, pp. 168-173, 2005.



- [11] Geng C.Y., Wen H. & Zhou H., "Molecular simulation of the potential of methane reoccupation during the replacement of methane hydrate by CO<sub>2</sub>", J. Phys. Chem. A, Vol. 113, pp. 5463–5469, 2009.
- [12] Wolf D., Keblinski P., Phillpot S.R. & Eggebrecht J., "Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r<sup>-1</sup> summation", J. Chem. Phys., Vol. 110, No.17, pp. 8254-8282, 1999.
- [13] Leach A.R., *Molecular modeling, principles and applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Pearson Education Limited, 2001.
- [14] Ewald P.P., *Die berechnung optischer unil elektrostatischer gitterpotential*, Ann. Phys. 64, pp. 253-287, 1921.
- [15] Chialvo A.A., Houssa M. & Cummings P.T., "Molecular dynamics study of the structure and thermophysical properties of model sl clathrate hydrates", J. Phys. Chem. B, Vol., 106, pp. 442-451, 2002.
- [16] Ding L.Y., Geng C.Y., Zhao Y.H., XianFeng H. & Wen H., "Molecular dynamics simulation for surface melting and self-preservation effect of methane hydrate", Science in China Series B: Chemistry, Vol. 51, No. 7, pp. 651-660, 2008.
- [17] Koh C.A., Wisbey R.P., Wu X., Westacott R.E. & Soper A.K., "Water ordering around methane during hydrate formation", J. Chem. Phys., Vol. 113, No. 15, pp. 6390-6397, 2000.