

پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی چند هیدروکربن خطی به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پژوهش‌نفت

سال بیستم

شماره ۶۴

صفحه ۱۱-۳، ۱۳۸۹

هادی بورتالاری، سیدحسن هاشم‌آبادی*، فروغ مرزپور

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

Hashemabadi@iust.ac.ir

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، هیدروکربن‌های
خطی، رئولوژی، گرانی

چکیده

در کار حاضر به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی، رفتار رئولوژیکی هیدروکربن‌های خطی در شرایط نانو بررسی شده است. سیستم شبیه‌سازی به صورت جریان‌ی متشکل از مولکول‌های هیدروکربن مورد نظر، محدود شده میان دو دیواره مولکولی موازی است. با ایجاد جریان برشی در سیستم از طریق حرکت صفحه بالایی با سرعت ثابت و بررسی تغییرات گرانی با نرخ برش، می‌توان رفتار رئولوژیکی هیدروکربن‌ها را بررسی کرد. گرانی هیدروکربن‌ها با انتگرال‌گیری از معادلات حرکت نیوتن و سپس محاسبه تنسور تنش و نهایتاً تقسیم تنسور تنش بر نرخ برش اعمال شده، به دست می‌آید. برنامه محاسباتی نوشته شده برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دو مرحله، ابتدا برای چهار هیدروکربن کوچک (متان، اتان، پروپان و نرمال-بوتان) و سپس برای یک هیدروکربن بزرگ ($C_{100}H_{202}$) اعتبارسنجی شده و پس از انطباق نتایج با داده‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های مشابه، نتایج شبیه‌سازی برای چندین هیدروکربن دیگر ارائه شده‌اند. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی، گرانی سیال افزایش می‌یابد. به علاوه نتایج شبیه‌سازی‌ها؛ نوعی رفتار غیرنیوتنی شبه‌پلاستیکی مبتنی بر قانون توانی را در هیدروکربن‌ها نشان می‌دهد.

مقدمه

اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی به‌خصوص گرانی سیالات می‌تواند نقش مهمی در بسیاری از فرایندهای صنعتی مثل فراورش پلیمرها و روان‌کننده‌ها و نیز طراحی بهینه تجهیزات صنعتی مثل اکسترودر ایفا کند. به طور کلی دو روش عمده برای محاسبه خواص رئولوژیکی وجود دارد: روش آزمایشگاهی و روش محاسباتی. از آن جایی که عمده‌تاً روش آزمایشگاهی روش گرانی است و امکان استفاده از آن در سیستم‌های مولکولی عملاً مقدور نیست، معمولاً از روش محاسباتی استفاده می‌شود. در میان روش‌های محاسباتی تنها روش‌های مبتنی بر شبیه‌سازی‌های مولکولی می‌توانند به ما در بررسی رفتار رئولوژیکی سیستم‌های مولکولی کمک کنند. شبیه‌سازی‌های مولکولی، ابزاری کارآمد برای درک طبیعت جریان و بررسی خواص سیالات در مقیاس مولکولی هستند.

این شبیه‌سازی‌ها به محققان کمک می‌کنند تا تأثیر مولکول‌های سازنده را در رفتار کلی سیالات، تحت شرایط مختلف بررسی کنند [۱].

قابل توجه گرانیروی سیال می‌شود. جبارزاده و همکاران [۵] خواص رئولوژیکی و ساختاری نرمال هگزادکان را در کار خود مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نوعی رفتار غیرنیوتنی شبه‌پلاستیکی را در مولکول نرمال هگزادکان نشان می‌داد. در کار دیگری جبارزاده و همکاران [۶] به کمک دینامیک مولکولی اثر لغزش دیواره را در لایه‌های بسیار نازک هگزادکان مطالعه نمودند. آن‌ها در کار خود خصوصیات متفاوتی از دیواره مثل چگالی دیواره، سختی دیواره، شدت برهم‌کنش‌های دیواره و سیال را برای تعیین میزان لغزش میان دیواره و سیال بررسی کردند. در پژوهش دیگری جبارزاده و همکاران [۷] تأثیر شکل مولکولی را روی خواص رئولوژیکی هیدروکربن $C_{11}H_{22}$ مطالعه کردند. آن‌ها در این کار چهار شکل مختلف مولکولی شامل ستاره‌ای، H شکل، شانه‌ای و خطی را مد نظر قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که مولکول‌های شاخه‌دار مثل مولکول‌های ستاره‌ای، H شکل و شانه‌ای در مقایسه با مولکول خطی در رژیم غیرنیوتنی با افزایش نرخ برشی، گرانیروی بالاتری از خود نشان می‌دهند. کیم و همکاران [۸] در کار خود خواص رئولوژیکی یک سری مولکول زنجیره‌ای را در دو نوع جریان برشی و جریان کششی مطالعه کردند و گرانیروی مولکول‌ها در دو جریان را با هم مقایسه کرده و مشاهده نمودند که در هر دو نوع جریان با افزایش نرخ برش، گرانیروی کاهش پیدا می‌کند که این رفتار معادل با رفتار شبه‌پلاستیکی می‌باشد.

در کار حاضر ابتدا برای حصول اطمینان از نتایج کد محاسباتی نوشته شده، ابتدا گرانیروی چهار آلکان کوچک متان، اتان، پروپان و نرمال بوتان محاسبه و با مقادیر تجربی موجود در مراجع مقایسه شده است. در گام بعد برای بررسی دقت برنامه در پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی هیدروکربن‌های بزرگ، رفتار رئولوژیکی یک آلکان بلند زنجیره یعنی $C_{11}H_{22}$ به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی و نتایج حاصل با شبیه‌سازی مشابه مقایسه شده است. در مرحله بعد نیز پیش‌بینی‌های حاصل از کد محاسباتی برای چند هیدروکربن دیگر با طول زنجیره کوتاه‌تر از $C_{11}H_{22}$

برای محاسبه خواص رئولوژیکی سیستم‌های مولکولی، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) استفاده می‌شود. معمولاً در کارهای مختلف از دو الگوی شبیه‌سازی استفاده می‌شود: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی (EMD)^۱ و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی (NEMD)^۲. شبیه‌سازی تعادلی بر اساس توابع تجربی وابسته به زمان و بدون در نظر گرفتن تنش برشی انجام می‌شود، در حالی که در شبیه‌سازی غیرتعادلی، شرایط مرزی متنوعی برای ایجاد تنش برشی در سیستم اعمال می‌گردد [۲]. استفاده از روش شبیه‌سازی NEMD امکان بررسی وابستگی خواص رئولوژیکی سیالات به نرخ برش و در نتیجه بررسی رفتار غیر نیوتنی آن‌ها را فراهم می‌کند.

خواص رئولوژیکی هیدروکربن‌های زنجیره‌ای در مقیاس‌های بسیار کوچک در حد نانو می‌تواند کاربردهای بسیار مهمی در صنایع پتروشیمی داشته باشد. به‌عنوان مثال طراحی روان‌کننده‌های با کارایی بالا؛ نیازمند درک صحیح از ساختار مولکولی سیال برای مشخص شدن رفتار ویسکوز آن در شرایط مختلف می‌باشد. در طول سال‌های گذشته مطالعات زیادی در خصوص بررسی رفتار رئولوژیکی هیدروکربن‌ها به خصوص آلکان‌ها تحت جریان برشی انجام شده است. کویی و گوپتا خواص رئولوژیکی نرمال دکان، هگزادکان و تتراکوسان را در کار خود بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که تغییرات گرانیروی با نرخ برش مطابق با رفتار شبه‌پلاستیکی است که نوعاً در سیستم‌های حاوی مولکول‌های زنجیره‌ای مشاهده می‌شود [۳]. کار آن‌ها مشخص کرد که در نرخ‌های برش بالاتر رفتار شبه‌پلاستیکی هیدروکربن‌ها از قانون توانی تبعیت می‌کند و توان نرخ برش برای مولکول‌های مختلف بین 0.33 تا 0.41 تغییر می‌کند. خار و دی‌پابلو در کار دیگری خواص رئولوژیکی، ترمودینامیکی و ساختاری آلکان‌های خطی و شاخه‌دار را تحت برش مطالعه کردند [۴]. نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های انجام گرفته در این کار برای گرانیروی آلکان‌های خطی تطابق بسیار خوبی با کارهای تجربی نشان می‌داد. نتیجه مهم حاصل از این مطالعه این بود که براساس محاسبات انجام شده مشخص شد که افزایش شاخه به ساختار یک آلکان خطی منجر به افزایش

1. Molecular Dynamics

2. Equilibrium Molecular Dynamics

3. Non-Equilibrium Molecular Dynamics

4. High Performance Lubricants

$$f_{ij} = -\nabla U(r_{ij}) \quad (2)$$

انرژی پتانسیل کل سیستم معمولاً متشکل از دو نوع انرژی است: انرژی پتانسیل بین مولکولی و انرژی پتانسیل درون مولکولی. انرژی پتانسیل درون مولکولی مربوط به انرژی حاصل از برهم‌کنش‌های پیوندی بین اتم‌های تشکیل‌دهنده یک مولکول است. برای محاسبه انرژی پتانسیل بین مولکولی در غالب کارها از تابع پتانسیل لندارد-جونز استفاده می‌شود. بر اساس این تابع، انرژی پتانسیل میان دو گروه غیر هم‌سان i و j به کمک رابطه ۳ محاسبه می‌شود [۱۱].

$$U_{ij}(r) = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

در این رابطه، r فاصله بین دو مولکول و σ_{ij} و ϵ_{ij} پارامترهای انرژی و طول مربوط به دو اتم i و j هستند که توسط قوانین اختلاط لورنتز-برتلو، محاسبه می‌شوند [۱۱].

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (4)$$

تفاوت میان مولکول‌های دیواره و سیال به کمک پارامترهای انرژی و طول تابع پتانسیل لندارد-جونز ایجاد می‌شود. برای مولکول‌های دیواره از جنس طلا $\epsilon_{w/K_B} = 752$ (ثابت بولتزمن) و $\sigma_w = 0.393$ [nm] در نظر گرفته می‌شود [۱۰]. پارامترهای لندارد-جونز برای مولکول‌های سیال می‌باید محاسبه شوند. این کار به کمک روابط ۵ و ۶ انجام می‌شود [۱۲].

$$\sigma \left(\frac{P_c}{T_c} \right)^{1/3} = 2/3551 - 0.087\omega \quad (5)$$

$$\frac{\epsilon}{k_B T_c} = 0.7915 - 0.1693\omega \quad (6)$$

که در روابط بالا، P_c فشار بحرانی، T_c دمای بحرانی و ω ضریب بی‌مرکزی سیال مورد نظر هستند.

با مشخص شدن تابع پتانسیل سیال و مشتق‌گیری از آن برای محاسبه نیروهای بین مولکولی، نوبت به انتگرال‌گیری از معادلات دیفرانسیل حاصل و استخراج پارامترهای مورد نیاز یعنی موقعیت مکانی و سرعت هر ذره می‌رسد. در این کار انتگرال‌گیری از معادلات حرکت توسط الگوریتم ورلت سرعتی [۱ و ۹] انجام شده است. مرحله آخر در

مثل، $C_{V_1}H_{142}$ ، $C_{V_2}H_{132}$ و $C_{V_4}H_{182}$ ارائه شده است. در نهایت براساس اعتبارسنجی انجام شده، شبیه‌سازی با هدف بررسی رفتار رئولوژیکی هیدروکربن $C_{V_1}H_{142}$ که تا به حال در کارهای مختلف کم‌تر مورد توجه قرار گرفته، انجام شده و نتایج به دست آمده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

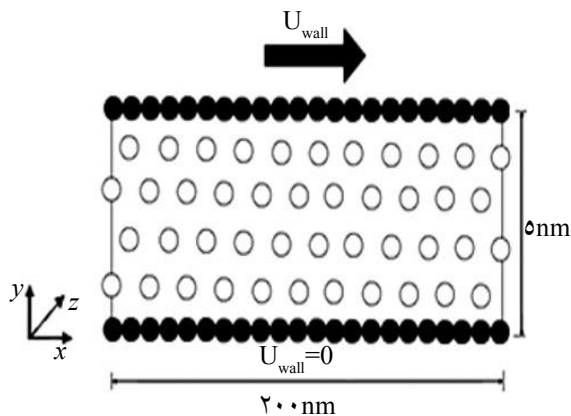
معادلات حاکم

از نقطه نظر مهندسی یکی از مهم‌ترین مشخصه‌هایی که در هر فرآیندی باید اندازه‌گیری شود، خواص رئولوژیکی لایه سیال است. گرانروی یکی از مهم‌ترین این خواص محسوب می‌شود که برای محاسبه آن باید ابتدا مقدار تنسور تنش را محاسبه کرد. مؤلفه‌های تنسور تنش برای یک سیستم میکروسکوپی توسط روش اروینگ-کِرک وود تعیین می‌شود [۹]. بر اساس این روش، سهم هر ذره در تعیین تنسور تنش شامل دو قسمت است: یک قسمت مربوط به موقعیت مکانی ذره (سهم پتانسیل) و یک قسمت مربوط به حرکت ذره (سهم جنبشی) که به صورت زیر تعیین می‌شود.

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i u_{i\alpha} u_{i\beta} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij\alpha} F_{ij\alpha} \right\rangle \quad (1)$$

قسمت اول در سمت راست معادله (۱)، مربوط به سهم جنبشی است که در آن جرم اتمی ذره و α و β محورهای مختصات سیستم هستند. برای سیستم کارترین α و β به سادگی توسط x, y, z جانشین می‌شوند. $u_{i\alpha}$ مؤلفه‌های سرعت ذره i در جهت‌های α و β هستند. دومین قسمت، مربوط به سهم موقعیتی یا همان انرژی پتانسیل است که در آن بردار فاصله بین ذرات i و j در جهت α و $F_{ij\alpha}$ نیروی اعمال شده از سوی ذره i روی ذره j در جهت β است. هم‌چنین $1/V$ معرف چگالی و $\langle \rangle$ نشان‌دهنده متوسط زمانی است [۵، ۹ و ۱۰].

برای محاسبه نیروهای بین مولکولی در سیستم شبیه‌سازی نیازمند استفاده از یک تابع انرژی پتانسیل هستیم. با داشتن یک تابع انرژی پتانسیل مشخص می‌توان نیرو را با مشتق‌گیری از این تابع پتانسیل نسبت به موقعیت‌های اتمی، به صورت زیر محاسبه کرد.



شکل ۱- چیدمان مولکول‌های دیواره و سیال درون سیستم شبیه‌سازی تحت جریان برشی کوئت

در کار حاضر برای محاسبه گرانشی و بررسی رفتار رئولوژیکی سیالات از برنامه نوشته شده به زبان Matlab شامل یک برنامه اصلی و ۸ زیربرنامه برای محاسبه خواص بحرانی مولکول، پارامترهای لنارد-جونز سیال، برهم‌کنش‌های بین مولکولی و هر یک از مولفه‌های تنشور تنش در راستای xy ، xx ، yy استفاده شده است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای هر گروه از سیالات در دمایی مناسب میان دمای ذوب و جوش آن‌ها، برای حصول اطمینان از مایع بودن هیدروکربن و با اندازه گام زمان $\Delta t = 5 \times 10^{-10}$ s برای محاسبه برهم‌کنش‌های بین مولکولی انجام شده است. عموماً شبیه‌سازی‌های انجام شده برای مولکول‌های مختلف پس از گذشت حدود ۲۰/۰۰۰ گام زمانی به نتیجه نهایی می‌رسند. لازم به ذکر است که در این کار برای پرهیز از بار محاسباتی فوق‌العاده بالای محاسبه برهم‌کنش‌های درون مولکولی به خاطر محدودیت سیستم‌های محاسباتی، پتانسیل‌های درون مولکولی صفر در نظر گرفته شده و تنها برهم‌کنش‌های بین مولکولی محاسبه شده‌اند. هر چند این فرض برای هیدروکربن‌های با طول زنجیر بلند فرض چندان مناسبی به نظر نمی‌رسد، اما از آن جایی که هدف اصلی این کار پیش‌بینی حدود رفتاری هیدروکربن‌های طولی نظیر $C_{۲۰}$ ، $H_{۲۰}$ است که در کارهای انجام شده تاکنون چندان مورد بررسی قرار نگرفته است، انجام این فرض با امکانات محاسباتی موجود اجتناب‌ناپذیر خواهد بود. روند شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی انجام شده به این

هر گام زمانی از شبیه‌سازی، محاسبه گرانشی سیال است که این کار از تقسیم مولفه تنشور تنش در جهت xy بر نرخ برش اعمال شده محاسبه می‌شود.

$$\eta = \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}}, \quad \dot{\gamma} = \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (۷)$$

که در این رابطه $\dot{\gamma}$ نرخ برشی است که بر سیستم اعمال شده و منجر به ایجاد میدان برشی در راستای عمود بر جریان (راستای xy) می‌شود [۵، ۹، ۱۰ و ۱۳].

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در کار حاضر در دما، حجم و تعداد مولکول‌های ثابت^۱ انجام شده است. کنترل دمای شبیه‌سازی با متناسب‌سازی^۲ مولفه‌های سرعت ذرات در راستای حرکت (جهت x) بر اساس رابطه^۸ انجام شده است [۶].

$$\beta^2 = \frac{3Nk_B T_0}{\sum_{i=1}^N m_i u_i^2} \quad (۸)$$

که در این رابطه β فاکتور متناسب‌سازی مؤلفه‌های سرعت، u_i سرعت جریان در راستای حرکت ذرات، k_B ثابت بولتزمن، T_0 دمای از پیش تعیین شده، m_i جرم ذره i و N تعداد ذرات حاضر در سیستم هستند.

شرایط مرزی و الگوریتم شبیه‌سازی

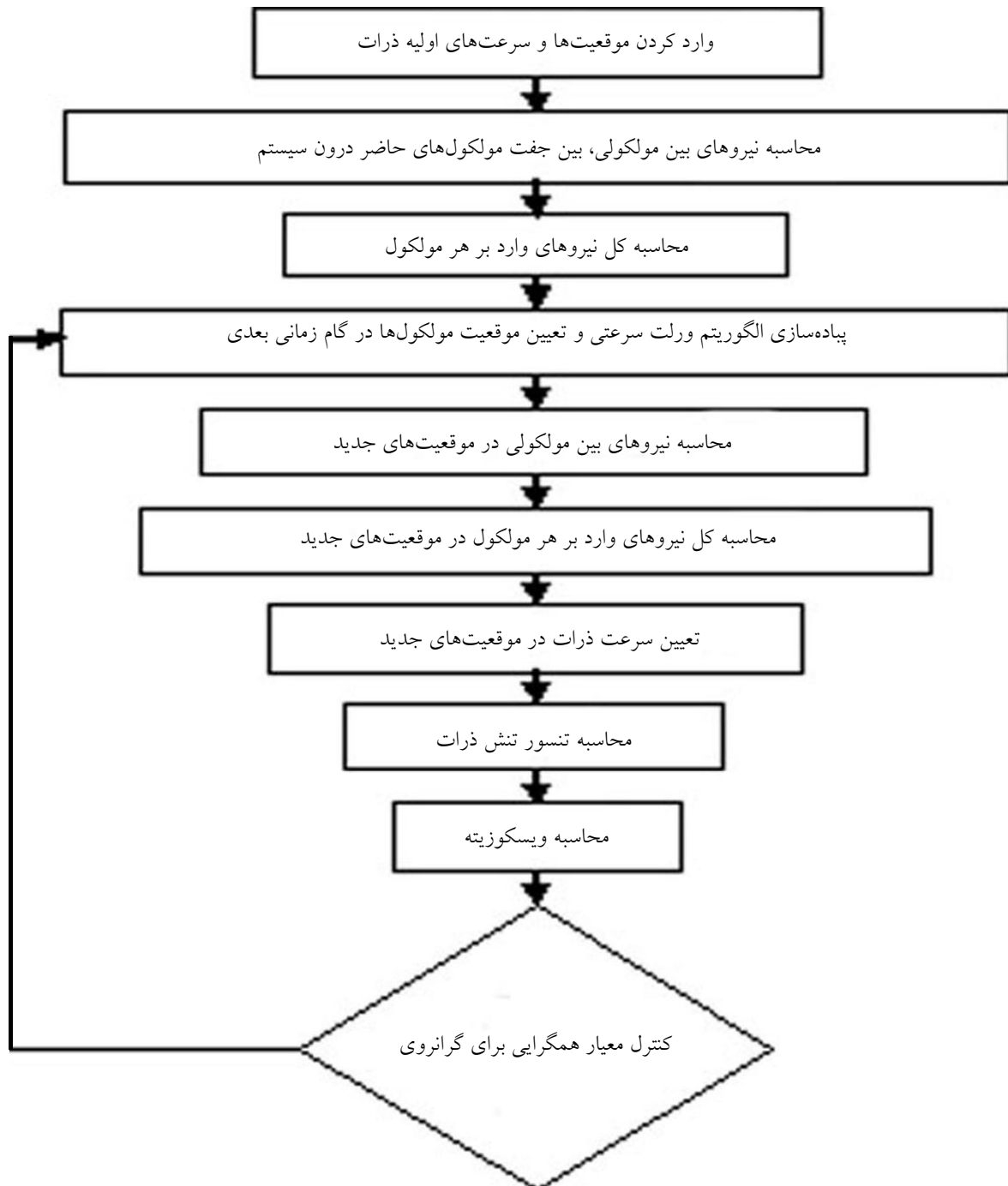
برای ایجاد شرایط جریان برشی کوئت، نمونه‌ای از سیال حاوی ۸۰ مولکول، بین دو دیواره مولکولی، هر یک شامل ۴۰ مولکول مورد شبیه‌سازی، در نظر گرفته می‌شود. تفاوت میان مولکول‌های دیواره و سیال به کمک پارامترهای طول و انرژی تابع پتانسیل لنارد-جونز ایجاد می‌گردد. برای ایجاد تنش برشی در سیستم شبیه‌سازی، دیواره پایینی ثابت نگاه داشته می‌شود و دیواره بالایی با سرعت مشخصی در جهت محور x حرکت می‌کند. برای ثابت نگاه داشتن دیواره پایینی سرعت مولکول‌های تشکیل دهنده آن در هر گام زمانی برابر با صفر قرار داده می‌شود. سرعت ذرات واقع در دیواره بالایی نیز بسته به نرخ برش مد نظر، تعیین می‌شود. محدوده نرخ برش مورد بررسی در کار حاضر بین 10^7 تا $3 \times 10^{11} s^{-1}$ می‌باشد. بدین ترتیب درون سیستم یک جریان برشی در راستای y اعمال می‌شود. از تقسیم تنش برشی به آهنگ برش، گرانشی سیال محاسبه می‌شود. نمایی از سیستم شبیه‌سازی در شکل ۱ نشان داده شده است.

1. NVT Ensemble

2. Rescaling

محاسباتی، زمانی به انتها می‌رسد که اختلاف دو مقدار متوالی محاسبه شده برای گرانشی از معیار همگرایی کم‌تر شود. در شبیه‌سازی‌های انجام شده با آزمایش مقادیر مختلف در نهایت مقدار $10^{-8} \times 1$ به عنوان معیار همگرایی بهینه انتخاب شد. روند کلی کار در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام شده در شکل ۲ نشان داده شده است.

ترتیب است که ابتدا چیدمان اولیه مولکول‌ها درون سیستم ایجاد می‌شود. مولکول‌های سیال درون سیستم به صورت تصادفی قرار می‌گیرند. پس از این مرحله شبیه‌سازی گام به گام در هر مرحله ابتدا با محاسبه برهم‌کنش‌های بین مولکولی، سپس محاسبه سرعت‌ها و موقعیت‌های مکانی ذرات و نهایتاً محاسبه گرانشی سیال پیش می‌رود. حلقه



شکل ۲- روند کلی کار در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در شرایط مشابه بوده است. شبیه‌سازی برای $C_{10}H_{12}$ در دمای ۵۸۵ K انجام شده است. از آنجایی که پارامترهای لنارد-جونز برای هیدروکربن‌های با طول زنجیره زیاد در مراجع یافت نمی‌شود، بنابراین لازم است این مقادیر به نحوی تخمین زده شوند. این کار به کمک روابط تجربی ۵ و ۶ انجام می‌شود. همان گونه که اشاره گردید در شبیه‌سازی‌های انجام شده از محاسبه برهم‌کنش‌های درون مولکولی صرف‌نظر شده است.

شکل ۳، نتایج حاصل از شبیه‌سازی در کار حاضر و کار جبار زاده و همکاران را برای گرانیوی مولکول $C_{10}H_{12}$ به صورت تابعی از نرخ برش در محدوده نرخ برش میان $1 \times 10^8 s^{-1}$ تا $3 \times 10^{10} s^{-1}$ نشان می‌دهد [۷]. همان‌طور که دیده می‌شود نتایج حاصل از شبیه‌سازی انجام شده در کار حاضر با نتایج کار مشابه، تطابق مناسبی در محدوده نرخ برش مشخص شده نشان می‌دهند. روند به دست آمده در کار حاضر مشابه روند کار مرجع است، چرا که با دقت در شکل می‌توان دید که با افزایش تنش برشی، گرانیوی سیال کاهش پیدا می‌کند، بدین معنی که سیال نوعی رفتار غیر نیوتنی از خود نشان می‌دهد. به چنین رفتاری در سیالات غیرنیوتنی، رفتار شبه پلاستیک گفته می‌شود. معادله اساسی سیال در چنین سیالاتی به صورت یک رابطه توانی به شکل $\eta = A\dot{\gamma}^n$ است، از این رو به این سیالات، «سیالات غیرنیوتنی تابع قانون توانی» هم گفته می‌شود. بر این اساس و با توجه به نمودار حاصل از شبیه‌سازی می‌توان گفت که توان در معادله اساسی سیال (شیب نمودار) برای هیدروکربن $C_{10}H_{12}$ برابر با ۰/۶۸ خواهد شد، این در حالی است که مقدار به دست آمده در کار مرجع برابر با ۰/۵۴ است و این به معنی اختلاف حدوداً ۲۵ درصدی در شبیه‌سازی انجام شده در این کار نسبت به کار مرجع [۷] است.

برای بررسی اعتبار برنامه نوشته شده، ابتدا شبیه‌سازی برای چهار هیدروکربن سبک متان، اتان، پروپان و بوتان انجام شده و مقادیر گرانیوی آن‌ها با مقادیر تجربی موجود در مراجع مقایسه شده است. در مرحله بعد رفتار رئولوژیکی هیدروکربن سنگین $C_{10}H_{12}$ به کمک برنامه موجود بررسی و نتایج حاصل با نتایج کار سایر محققین مقایسه شده است. در نهایت هم شبیه‌سازی برای چند هیدروکربن دیگر انجام و نتایج به دست آمده ارائه شده است.

بحث و بررسی نتایج

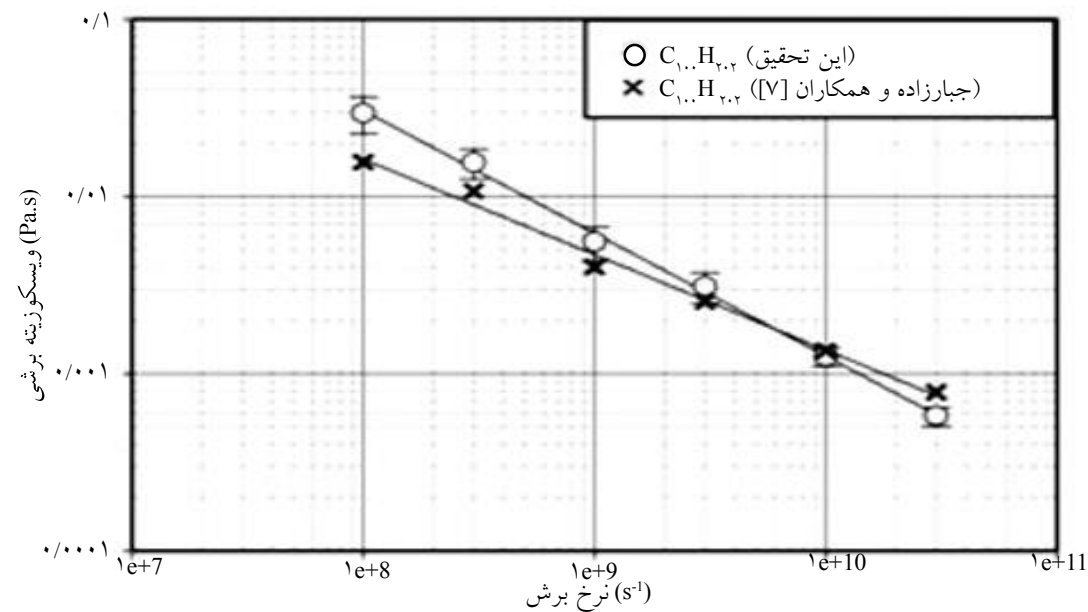
مرحله اول در شبیه‌سازی انجام شده، محاسبه گرانیوی چهار هیدروکربن متان، اتان، پروپان و بوتان است. شبیه‌سازی در دمای ۲۹۸/۱۵ K انجام شده است، از همین رو مقادیر تجربی گرانیوی و نیز پارامترهای لنارد-جونز در این دما از منابع استخراج گردید. جدول ۱ مقادیر گرانیوی حاصل از شبیه‌سازی و هم‌چنین مقادیر تجربی گرانیوی را برای این هیدروکربن‌ها نشان می‌دهد.

مقایسه میان مقادیر حاصل از شبیه‌سازی و مقادیر تجربی نشان می‌دهد که خطای شبیه‌سازی در محدوده‌ای بین ۰/۳۱۵ درصد برای کوچک‌ترین هیدروکربن (متان) تا ۱/۲۷ درصد برای بزرگ‌ترین هیدروکربن (بوتان) قرار دارد که این میزان خطا برای شبیه‌سازی کاملاً قابل قبول است. بنابراین می‌توان گفت که برنامه نوشته شده در پیش‌بینی گرانیوی هیدروکربن‌های سبک معتبر است.

مرحله بعدی به بررسی صحت نتایج شبیه‌سازی در پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی هیدروکربن‌های سنگین اختصاص دارد. به این منظور هیدروکربن $C_{10}H_{12}$ برای انجام شبیه‌سازی در نظر گرفته شده است. انتخاب این هیدروکربن به خاطر در دسترس بودن نتایج شبیه‌سازی آن

جدول ۱- پیش‌بینی گرانیوی هیدروکربن‌های سبک به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

هیدروکربن	گرانیوی محاسبه شده (mPa.s)	گرانیوی تجربی [۱۲] (mPa.s)	درصد خطا
متان	۰/۰۱۱۲۳۵۵۵/۰۰۰۰۱۲	۰/۰۱۱۲۰۰	۰/۳۱۵
اتان	۰/۰۰۹۴۸۷۵۵/۰۰۰۰۲۱	۰/۰۰۹۴۰۰	۱/۰۳
پروپان	۰/۰۰۸۳۵۳۵۵/۰۰۰۰۲۳	۰/۰۰۸۲۰۰	۱/۱۳۱
نرمال بوتان	۰/۰۰۷۶۹۷۵۵/۰۰۰۰۲۹	۰/۰۰۷۶۰۰	۱/۲۷



شکل ۳- نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی $C_{10}H_2$ در دمای K ۵۸۵

جدول ۲- توان α در معادله اساسی سیال برای هیدروکربن‌های $C_{70}H_{142}$ و $C_{80}H_{162}$ ، $C_{90}H_{182}$ ، $C_{100}H_{202}$ ، $C_{200}H_{402}$ در دمای K ۵۸۵

توان α	هیدروکربن
۰/۷۷	$C_{200}H_{402}$
۰/۷۰	$C_{100}H_{202}$
۰/۶۶	$C_{90}H_{182}$
۰/۶۰	$C_{80}H_{162}$
۰/۵۳	$C_{70}H_{142}$

با دقت در داده‌های جدول ۲ می‌توان دید که با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی مقدار α نیز افزایش می‌یابد و این بدین معناست که با بزرگ‌تر شدن مولکول بر شدت رفتار غیر نیوتنی افزوده می‌شود. علاوه بر این مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ برش، گرانشی هیدروکربن‌ها به هم نزدیک می‌شود که این نتیجه‌ای است که در کارهای مشابه انجام شده [۳، ۴ و ۱۰] نیز دیده می‌شود. نتیجه دیگری که از شکل ۴ به دست می‌آید این است که گرانشی هیدروکربن‌ها با افزایش تعداد کربن‌ها درون ساختار هیدروکربنی یا به عبارتی با سنگین‌تر شدن هیدروکربن، افزایش پیدا می‌کند که این نکته با مشاهدات تجربی کاملاً مطابقت دارد.

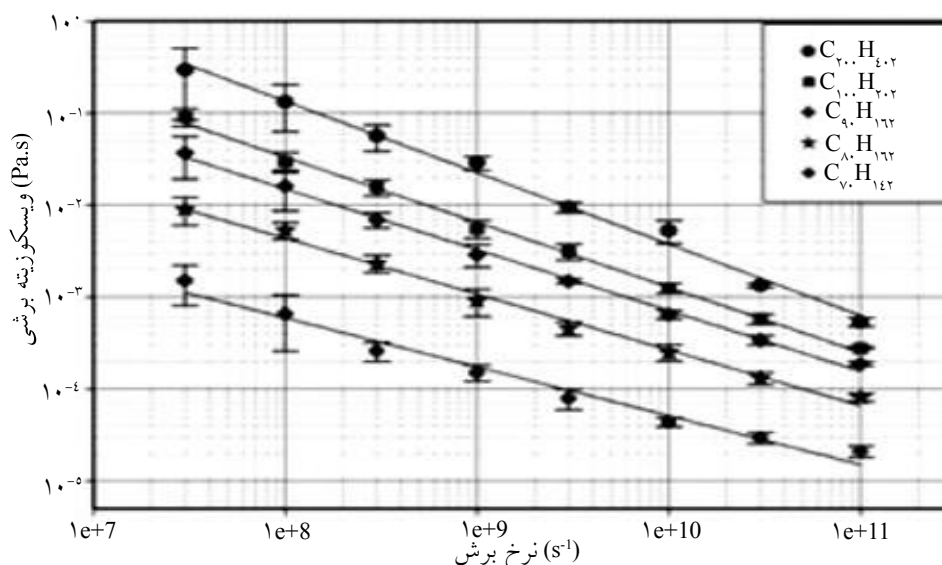
نتیجه‌گیری

به دلیل اهمیت سیستم‌های مولکولی در بسیاری از فرآیندها، بررسی رفتار سیالات در چنین سیستم‌هایی در سال‌های

از جمله مهم‌ترین عوامل بروز این اختلاف در شبیه‌سازی صورت گرفته، می‌توان به در نظر نگرفتن برهم‌کنش‌های درون مولکولی به دلیل محدودیت امکانات محاسباتی و نیز خطاهای عددی ناشی از گرد کردن ارقام و خطاهای برشی مربوط به الگوریتم انتگرال‌گیری اشاره کرد.

مرحله بعدی شبیه‌سازی به پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی چند هیدروکربن دیگر با طول زنجیره کوتاه‌تر از $C_{100}H_{202}$ مثل $C_{70}H_{142}$ ، $C_{80}H_{162}$ و $C_{90}H_{182}$ اختصاص دارد. علاوه بر این شبیه‌سازی برای یک هیدروکربن با طول زنجیره بلندتر از $C_{100}H_{202}$ یعنی $C_{200}H_{402}$ که تاکنون در کارهای انجام شده بررسی نشده، انجام شده است. شبیه‌سازی‌ها همگی در دمای ثابت K ۵۸۵ انجام شده تا به نتایج حاصل به دست آمده را با هم مقایسه کرد. شکل ۴ نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای این هیدروکربن‌ها را در محدوده نرخ برش $3 \times 10^7 s^{-1}$ تا $1 \times 10^{11} s^{-1}$ نشان می‌دهد.

همان‌گونه که از شکل ۴ مشخص است، هیدروکربن‌های $C_{70}H_{142}$ ، $C_{80}H_{162}$ و $C_{90}H_{182}$ همانند هیدروکربن $C_{100}H_{202}$ نوعی رفتار شبه پلاستیکی مبتنی بر قانون توانی از خود بروز می‌دهند. از سوی دیگر هیدروکربن هم رفتار شبه پلاستیکی مشابهی از خود نشان می‌دهد. با برازش خطوطی بر داده‌های به دست آمده از شبیه‌سازی می‌توان شیب خط (توان نرخ برش در معادله اساسی سیال) را برای هیدروکربن‌های مورد نظر به دست آورد. این مقادیر در جدول ۲ ارائه شده‌اند.



شکل ۴- نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی هیدروکربن‌های $C_{20}H_{42}$ ، $C_{10}H_{22}$ ، C_9H_{18} ، C_8H_{16} و C_7H_{14} در دمای ۵۸۵ K

- f_{ij} : نیروی اعمال شده از سوی ذره i روی j
 r_{ij} : فاصله بین دو ذره i و j
 N : تعداد ذرات سیستم
 $1/V$: چگالی
 u_{ia} : مؤلفه سرعت جزء i در جهت a
 r_{ija} : مؤلفه a بردار فاصله بین ذرات i و j
 $F_{ij\beta}$: مؤلفه β نیروی اعمال شده از جزء i روی j
 m_i : جرم ذره i
 $U(r)$: انرژی پتانسیل
 K_B : ثابت بولتزمن
 T_0 : دمای از پیش تعیین شده
 T_c : دمای بحرانی سیال
 P_c : فشار بحرانی سیال
- حروف یونانی**
- α : توان تنش برشی در معادله‌ی اساسی سیال
 β : فاکتور متناسب‌سازی مؤلفه‌های سرعت
 γ : نرخ برش اعمال شده به سیستم
 ε : پارامتر انرژی تابع لنارد-جونز
 η : گرانیوی
 σ : پارامتر طول تابع لنارد-جونز
 $\sigma_{\alpha\beta}$: تنسور تنش
 ω : ضریب بی‌مرکزی سیال

اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. به‌طور قطع یکی از کارآمدترین ابزارها برای رسیدن به این هدف، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. با اعمال فرض‌های ساده‌کننده‌ای هم‌چون نادیده گرفتن برهم‌کنش‌های درون مولکولی و در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های بین مولکولی به تنهایی، هم‌چنین دو بعدی فرض کردن سیستم، برنامه‌ای به زبان MATLAB برای اجرای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نوشته شد. سپس شبیه‌سازی در دو مرحله، ابتدا از طریق مقایسه نتایج برنامه برای هیدروکربن‌های کوچک متان، اتان، پروپان و نرمال-بوتان با مقادیر تجربی و بعد به واسطه مقایسه نتایج شبیه‌سازی برای هیدروکربن‌های طولانی‌تر $C_{10}H_{22}$ با شبیه‌سازی‌های مشابه، اعتبارسنجی شد. نتایج به‌دست‌آمده برای هیدروکربن‌های کوچک اختلافی بین ۰/۳۱۵ درصد تا ۱/۲۷ درصد و برای هیدروکربن اختلاف ۲۵ درصد را با کار مرجع نشان می‌دهند. بر مبنای این اعتبارسنجی در گام بعد شبیه‌سازی برای چند هیدروکربن کوتاه‌تر و یک هیدروکربن بلندتر از $C_{10}H_{22}$ انجام شد و مشخص گردید که با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی رفتار غیرنیوتنی سیال هم شدیدتر خواهد شد.

علائم اختصاری

حروف انگلیسی

u_i : سرعت ذرات

منابع

- [1] Jabbarzadeh A., Atkinson J.D. & Tanner R.I. "A parallel algorithm for molecular dynamics simulation of branched molecules", Journal of Computer Physics Communications, Vol. 150, pp. 65–84, 2003.
- [2] Wang L., Liu X., Yang H., Chen Y., & Bian X. "The molecular dynamics simulation of structure and transport properties of sheared super-cooled liquid metal", Journal of Physics Letters, Vol. 319 A, pp. 518–522, 2003.
- [3] Cui S.T. & Gupta S.A., "Molecular dynamics simulations of the rheology of normal decane", hexadecane, and tetracosane, J. Chem. Phys, Vol 105, No 3, pp. 1214-1220, 1996.
- [4] Khare R. & de Pablo J., "Rheological, thermodynamic, and structural studies of linear and branched alkanes under shear", J. Chem. Phys. Vol. 107, No 17, pp. 6956-6964, 1997.
- [5] Jabbarzadeh A., Atkinson J.D. & Tanner R.I., "Nanorheology of molecularly thin films of n-hexadecane in couette shear flow by molecular dynamics simulation", J. Non-Newtonian Fluid Mech., Vol. 77, pp. 53–78, 1998.
- [6] Jabbarzadeh A., Atkinson J.D. & Tanner R.I., "Wall slip in the molecular dynamics simulation of thin films of hexadecane", J. Chem. Phys., Vol. 110, No. 5, pp. 2612-2620, 1999.
- [7] Jabbarzadeh A., Atkinson J.D. & Tanner R.I., "Effect of molecular shape on rheological properties in molecular dynamics simulation of star", H, Comb, and Linear Polymer Melts, J. of Macromolecules, Vol. 36, No 13, pp. 5020-5031, 2003.
- [8] Kim J.M., Keffer D.J., Roger M. Kr. & B.J. Edwards, "Rheological and entanglement characteristics of linear-chain polyethylene liquids in planar couette and planar elongational flows", J. Non-Newtonian Fluid Mech. Vol. 152, pp. 168–183, 2008.
- [9] Irving J.H. & Kirkwood J.G., "The statistical mechanical theory of transport processes", Journal of Chem. Phys, Vol. pp. 18, 817–829, 1950.
- [10] Jabbarzadeh A., Atkinson J.D. & Tanner R.I., "The Effect of branching on slip and rheological properties of lubricants in molecular dynamics simulation of couette shear flow", Journal of Tribology International, Vol. 35, pp. 35–46, 2002.
- [11] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. & Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria, prentice hall PTR*, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
- [12] Robert H., Perry D. & Green W., *Perry's chemical engineer's handbook*, 7th Ed., McGraw Hill, 1997.
- [13] Moore J.D., Cui S.T., Cochran H.D. & Cummings P.T., "A Molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 93, pp. 83–99, 2000.