

بررسی نوردایی هم‌ریختی در مایع متان با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

لیلا سپردار^۱ و سعید دعوت‌الحق^۲

۱. گروه فیزیک، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۲. بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۳/۰۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۴/۲۵)

چکیده

در این تحقیق، نوردایی هم‌ریختی مایع متان با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در آنسامبل بندادی مورد بررسی قرار گرفته است. با رسم نمودار پراکندگی ویرال بر حسب انرژی پتانسیل در چگالی و دمای معین، ضریب همبستگی انرژی- فشار محاسبه شده است. همچنین با تولید نقاط حالت هم‌ریخت در نمودار فاز (T-p)، نوردایی مقیاسی برخی از خواص استاتیکی و دینامیکی بر روی نقاط حالت هم‌ریخت بررسی شده است. نتایج به دست آمده به دو نکته مهم اشاره دارد. اول این که مایع متان فقط در دمای بالای ۳۰۰K یک مایع همبسته قوی (مایع ساده) محسوب می‌شود. نکته دوم این که کمیت‌های ظرفیت گرمایی، تابع توزیع شعاعی، و ضریب پخش برای نقاط حالتی که هم‌ریخت هستند، چنانچه در واحدهای کاهش‌یافته بیان شوند ویژگی نوردایی مقیاسی نشان می‌دهند. از این رو با دانستن این کمیت‌ها برای یک نقطه حالت، می‌توان آنها را برای دیگر نقاط حالت هم‌ریخت تنها با تغییر مقیاس به دست آورد.

واژه‌های کلیدی: نوردایی هم‌ریختی، مایع متان، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

۱. مقدمه

بر اساس شبیه‌سازی‌های کامپیوتری مشخص شده است که در اغلب مایعات و اندروالسی و فلزی، بین افت و خیزهای تعادلی انرژی پتانسیل و ویرال در آنسامبل بندادی (NVT) همبستگی قوی وجود دارد. ویژگی‌های این دسته از مایعات در چهار مقاله به طور مفصل توضیح داده شده است [۱-۴]. این دستگاه‌ها شامل مایعات لنارد جونز، لنارد جونز دوتایی، و کره سخت نیز می‌شود. اما این گونه همبستگی‌ها در مایعات با پیوندهای هیدروژنی مانند آب و متانول دیده نشده است. این همبستگی‌ها همچنین در فازهای بلوری و شیشه‌ای و حتی در دستگاه‌های

پیچیده‌ای مانند مایعات زیستی [۱ و ۲] و نیز در شرایط غیرتعادلی [۵] دیده شده است. این دسته از مایعات، همبسته قوی یا مایعات ساده نامیده می‌شوند. پیش از این مایعات اتمی با پتانسیل بین مولکولی شعاعی، ساده نامیده می‌شدند [۶]. مایعات ساده از دیدگاه جدید مایعاتی هستند که خواص آنها کاملاً با برهم‌کنش‌های بین مولکولی در اولین پوسته هم‌آرایی مشخص می‌شود و در فضای فازشان می‌شود منحنی‌های هم‌ریخت یافت. این منحنی‌ها یک سری از نقاط فضای فاز هستند که در راستای آنها بعضی خواص مایع مانند آنتروپی، ساختار، و دینامیک مولکول‌ها، وقتی در واحدهای کاهش یافته

ضریب همبستگی مایعات^۱ با پتانسیل IPL یک است. این مایعات کاملاً همبسته هستند. شکل عمومی پتانسیل بین مولکولی در مایعات IPL، به صورت زیر است:

$$U(r) = Ar^{-n}, \quad (3)$$

در مایعات کاملاً همبسته، توان مقیاسی چگالی، به وسیله توان n پتانسیل IPL تعیین می‌شود به طوری که $\gamma = \frac{n}{3}$ است که به سادگی با توجه به رابطه بین ویریال و انرژی پتانسیل

$$w = -\frac{1}{3} \sum_i \bar{r}_i \cdot \nabla_i U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) \quad [4-1].$$

برای این دسته از مایعات، نقاط حالت روی یک منحنی هم‌ریخت توسط رابطه زیر تعیین می‌شوند [۷-۹]:

$$\frac{\rho^\gamma}{T} = \text{const}. \quad (4)$$

همچنین در مایعات غیر IPL، n مؤثر را می‌توان به اشکال زیر تخمین زد [۲]:

$$n = -1 - \frac{r\ddot{V}(r)}{\dot{V}(r)} = -2 - \frac{r\ddot{V}(r)}{\dot{V}(r)} = \dots, \quad (5)$$

هم‌ریختی مفهومی نسبتاً جدید است که فقط برای مایعات کاملاً همبسته و همبسته قوی کاربرد دارد. دو نقطه حالت (۱) و (۲) را در نظر می‌گیریم، با دماهای T_1 و T_2 و چگالی‌های ρ_1 و ρ_2 . برای دو پیکربندی میکروسکوپی مربوط به این دو نقطه حالت، به ترتیب دارای مختصات $(r_{11}, r_{12}, \dots, r_{N1})$ و $(r_{21}, r_{22}, \dots, r_{N2})$ ، می‌توان مختصات کاهش یافته زیر را تعریف کرد [۴]:

$$\tilde{r}_i = \rho^{\frac{1}{3}} r_i, \quad (6)$$

دو نقطه حالت (۱) و (۲) در صورتی هم‌ریخت محسوب می‌شوند که هر دو پیکربندی میکروسکوپی، دارای مختصات کاهش یافته یکسان باشند یا به عبارت دیگر هم شکل باشند:

$$\tilde{r}_{i1} = \tilde{r}_{i2}, \quad (7)$$

در این صورت برای دو نقطه حالت (۱) و (۲)، با توجه به عامل بولتزمن در آنسامبل بنادادی (NVT) می‌توان گفت:

$$e^{-U(r_{11}, \dots, r_{N1})/K_B T_1} = c_1 e^{-U(r_{21}, \dots, r_{N2})/K_B T_2}, \quad (8)$$

در اینجا c_1 ، ثابت تناسبی است که فقط به دو نقطه حالت

بیان شوند، ناوردا می‌مانند. نتایج جالب نظریه ناوردایی هم‌ریخت در مایعات ساده ما را بر آن داشت تا به بررسی این نظریه و همبستگی بین ویریال و انرژی پتانسیل و متعاقباً ناوردایی ساختاری و دینامیکی در مایع مهم متان با فرمول شیمیایی CH_4 پردازیم. متان از جمله مایعاتی است که نیروهای بین مولکولی در آن، از نوع واندروالسی است و از این جهت می‌توان آن را در دسته مایعات همبسته قوی بررسی کرد. در ادامه، در بخش ۲ به بررسی اجمالی نظریه ناوردایی هم‌ریختی می‌پردازیم. در بخش ۳ دستگاه و روش شبیه‌سازی آن را توضیح داده و در بخش ۴ نتایج حاصل از شبیه‌سازی ارائه می‌شود. بخش ۵ به بحث و نتیجه‌گیری اختصاص داده می‌شود.

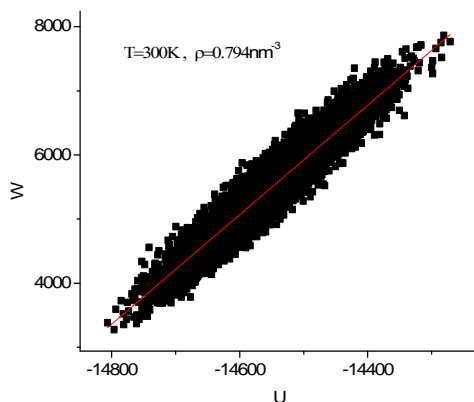
۲. نظریه ناوردایی هم‌ریختی

مایعات همبسته قوی، مایعاتی هستند که بین ویریال و انرژی پتانسیل آنها همبستگی قوی وجود دارد، به طوری که در حالت تعادل گرمایی، بیش از ۹۰٪ افت و خیزهای انرژی پتانسیل U و ویریال W در آنسامبل بنادادی (NVT) همبسته است [۱]. برای توصیف این نوع همبستگی دو کمیت ضریب همبستگی و توان مقیاسی چگالی تعریف می‌شوند. ضریب همبستگی R ، همبستگی بین ویریال و انرژی پتانسیل مایع را اندازه‌گیری می‌کند ($-1 \leq R \leq +1$). هر چه R به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد، همبستگی قوی‌تر است. مایعاتی که برای آنها $R=1$ است، کاملاً همبسته هستند و مایعاتی که $R > 0.9$ دارند، همبسته قوی محسوب می‌شوند [۴-۱]. طبق تعریف

$$R = \frac{\langle \Delta W \Delta U \rangle}{\sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle \langle (\Delta U)^2 \rangle}}, \quad (1)$$

است که در آن $\Delta W = W(t) - \langle W \rangle$ انحراف لحظه‌ای ویریال از میانگین آنسامبل و $\Delta U = U(t) - \langle U \rangle$ همان برای انرژی پتانسیل می‌باشد. کمیت مهم دیگر توان مقیاسی چگالی است و در صورتی که $R \rightarrow 1$ میل کند به صورت شیب ویریال بر حسب انرژی در حجم ثابت تعریف می‌شود [۳]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial W}{\partial U} \right)_V, \quad (2)$$



شکل ۱. نمودار پراکندگی W بر حسب U ، برای مایع متان با پتانسیل (۲۰-۶) در اولین نقطه حالت منحنی هم‌ریخت I.

جدول ۱. مقایسه R و γ در نقاط حالت روی منحنی هم‌ریخت I.

ρ (nm^{-3})	T (K)	γ	R
۰٫۷۵۷	۲۰۰	۷٫۹۰(۵)	۰٫۸۲۸
۰٫۷۹۴	۳۰۰	۸٫۵۴(۲)	۰٫۹۵۱
۰٫۸۲۱	۴۰۰	۸٫۳۱(۲)	۰٫۹۷۶
۰٫۸۴۳	۵۰۰	۸٫۰۹(۱)	۰٫۹۸۵
۰٫۸۶۱	۶۰۰	۷٫۹۳(۱)	۰٫۹۸۹

۴. نتایج عددی شبیه‌سازی

شبیه‌سازی را ابتدا با نقطه حالتی با چگالی $\rho = 0.794 \text{ nm}^{-3}$ و دمای $T = 300 \text{ K}$ آغاز می‌کنیم. مقدار عددی $R = 0.951$ و $\gamma = 8.54$ به دست می‌آید. توان مقیاسی چگالی ρ از طریق رسم نمودار پراکندگی W بر حسب U ، و برازش خطی مطابق شکل ۱ به دست آمده است. با دانستن مقدار عددی γ ، چهار نقطه حالت هم‌ریخت با نقطه حالت اولیه را با استفاده از رابطه (۴) به دست می‌آوریم و شبیه‌سازی‌ها را برای چهار نقطه حالت جدید تکرار می‌کنیم. در جدول ۱ هر پنج نقطه حالت موجود روی منحنی هم‌ریخت I و مقادیر عددی R و γ برای آنها آمده است.

در نقطه حالت (0.757 nm^{-3} و 200 K) مقدار عددی $R < 0.9$ است. از این رو در نقطه حالت مذکور، مایع همبسته قوی محسوب نمی‌شود. این امر ناشی از پایین بودن دما و

وابسته است و نه به پیکربندی میکروسکوپی. نقاط حالت قرار گرفته بر روی یک هم‌ریخت، خواص استاتیکی و دینامیکی مشابهی دارند در صورتی که بر حسب واحدهای کاهش یافته بیان شوند یعنی $\tilde{U} = \frac{U}{k_B T}$ ، $\tilde{m}_i = \frac{m_i}{m}$ و $\tilde{t} = \rho^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} t$. گرچه فقط برای مایعات کاملاً همبسته ($R=1$) نوردایی هم‌ریختی دقیقاً وجود دارد، اما به طور تقریبی در مایعات همبسته قوی ($R > 0.9$) نیز برقرار است.

۳. توصیف دستگاه و روش شبیه‌سازی

برای بررسی نوردایی هم‌ریختی مایع متان دستگاهی حاوی ۱۰۰۰ مولکول متان در نظر گرفته شد که در جعبه‌ای مکعبی با ابعاد $L = 11.8 \text{ nm}$ با حجم ثابت قرار داده شده است. جرم هر مولکول متان $m = 6.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$ می‌باشد. برهم‌کنش‌های بین مولکولی از نوع (۲۰-۶) می‌باشد [۱۰]:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (9)$$

در اینجا $\frac{\epsilon}{k_B} = 217 \text{ K}$ و $\sigma = 0.356 \text{ nm}$ است. این پتانسیل را می‌توان به صورت یک پتانسیل IPL تقریب زد. ابتدا می‌بایست پتانسیل و مشتقات آن در $r_{\min} = 0.388 \text{ nm}$ محاسبه و سپس در رابطه (۵) قرار داده شوند. بدین ترتیب مقدار تقریبی n برای پتانسیل (۲۰-۶) خواهد شد و توان مقیاسی چگالی $\gamma = \frac{26}{3} = 8.66$ خواهد بود. علت این که توان پتانسیل IPL در اینجا بیشتر از توان بخش دافعه‌ای پتانسیل (۲۰-۶) شده به این دلیل است که بخش جاذبه‌ای پتانسیل باعث تندتر شدن شیب پتانسیل در کمینه منحنی پتانسیل می‌شود.

شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار گرومکس^۱ در آنسامبل (NVT) با در نظر گرفتن شرایط مرزی دوره‌ای، انجام گرفته است. در ابتدا واهلش برای مدت ۵ نانوثانیه، انجام گرفت تا دستگاه به حالت تعادل برسد و سپس نمونه‌برداری از دستگاه به مدت ۵ نانوثانیه دیگر صورت گرفت.

۱. Gromacs

با توجه به جدول ۱، به تدریج با افزایش دما و چگالی، R نیز افزایش می‌یابد و مایع به همبستگی قویتر میل می‌کند. به همین ترتیب شبیه‌سازی را برای نقطه حالت اولیه دیگری با چگالی $\rho = 0.706 \text{ nm}^{-3}$ و دمای $T = 450 \text{ K}$ تکرار کردیم و نقاط حالت هم‌ریخت را با توجه به رابطه (۴) به دست آوردیم. دو منحنی هم‌ریخت در نمودار فاز در شکل ۲ رسم شده‌اند. اما برای منحنی هم‌ریخت II، با توجه به عدم همبستگی قوی مایع در همه نقاط حالت بررسی شده، انتظار ناوردایی هم‌ریختی قابل ملاحظه‌ای نداریم. لذا در اینجا تنها نتایج مربوط به هم‌ریخت I گزارش می‌شود.

در ادامه ناوردایی هم‌ریختی تابع توزیع شعاعی $g(r)$ ،

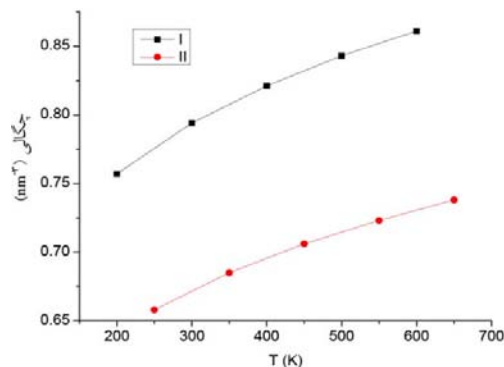
$$C_v^{\text{ex}} = \frac{\langle (\Delta U)^2 \rangle}{k_B T^2}, \quad C_v, \text{ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت}$$

ضریب پخش D را مورد بررسی قرار می‌دهیم. خواهیم دید این کمیت‌ها وقتی در مختصات کاهش یافته بیان شوند برای نقاط هم‌ریخت ناوردا هستند. در شکل ۳، $g(r)$ بر حسب \tilde{r} برای منحنی هم‌ریخت I نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است زمانی که r بر حسب مختصات کاهش یافته \tilde{r} بیان شود تمام منحنی‌ها تقریباً روی هم‌دیگر می‌افتند.

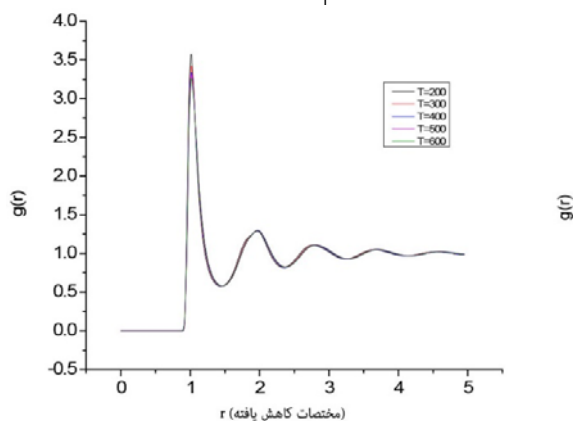
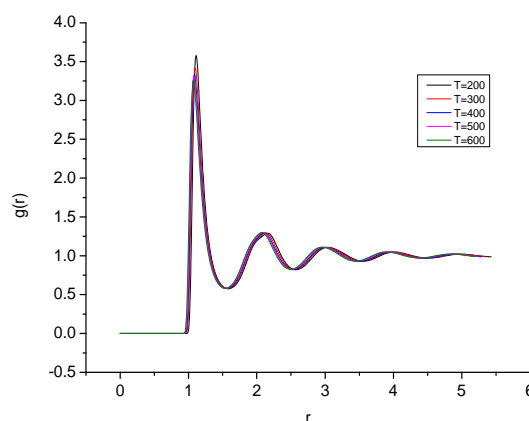
پس از انجام شبیه‌سازی‌ها، C_v و C_v^{ex} برای تمام نقاط حالت روی منحنی هم‌ریخت، مقداری برابر را نشان داد که به صورت زیر است: $C_v = 12.4843 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ، $C_v^{\text{ex}} = 0.125 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. برابری روی تمام نقاط حالت، ناوردا بودن این کمیت‌ها را در طول یک منحنی هم‌ریخت نشان می‌دهد.

با رسم نمودار $\langle r^2 \rangle$ بر حسب t و اندازه‌گیری شیب آن، می‌توان از طریق رابطه انیشتین ضریب پخش D را برای هر نقطه حالت به دست آورد. در شکل ۴، نمودار MSD مربوط به منحنی هم‌ریخت I آمده است.

در جدول ۲ ضریب پخش $D \pm \delta D$ برای هر نقطه حالت و همچنین ضریب پخش در واحدهای کاهش یافته یعنی $D, D \pm \delta D$ به ترتیب برای نقاط حالت روی منحنی هم‌ریخت I آمده است.

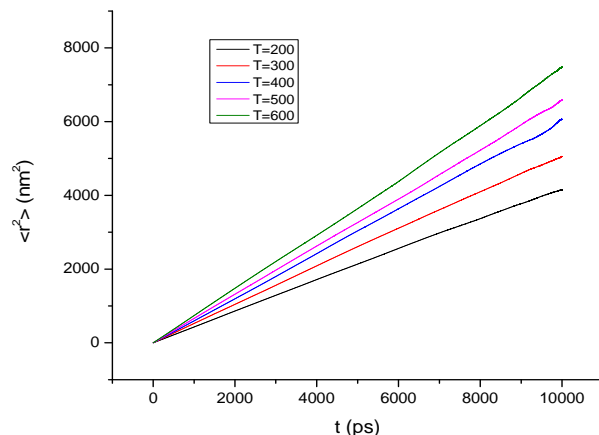


شکل ۲. دو منحنی هم‌ریخت I و II در نمودار فاز مایع متان را نشان می‌دهد.



شکل ۳. تابع توزیع شعاعی در مختصات غیر کاهش یافته (بالا) و مختصات کاهش یافته (پایین) مربوط به نقاط حالت روی هم‌ریخت I.

چگالی در این نقطه حالت است. عموماً هر چه چگالی و دما بیشتر باشد مولکول‌ها در برخورد هایشان نزدیک‌تر خواهند شد، برهم‌کنش‌های بین مولکولی به IPL نزدیک‌تر شده و مایع به همبستگی قوی‌تر میل می‌کند.



شکل ۴. نمودار MSD مربوط به پنج نقطه حالت روی هم‌ریخت I.

جدول ۲. بررسی ضریب پخش مربوط به هر نقطه حالت و مقایسه آن با ضریب پخش در واحدهای کاهش یافته برای هم‌ریخت I

(ρ, T)	$D \pm \delta D (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$\bar{D} \pm \delta \bar{D}$
$(\rho, 200\text{K})$ و 0.75 nm^{-3}	$(69.9 \pm 2.9) \times 10^{-5}$	$(199.1 \pm 8.4) \times 10^{-3}$
$(\rho, 300\text{K})$ و 0.794 nm^{-3}	$(84.9 \pm 4.5) \times 10^{-5}$	$(200.73 \pm 10.6) \times 10^{-3}$
$(\rho, 400\text{K})$ و 0.821 nm^{-3}	$(101.3 \pm 1.9) \times 10^{-5}$	$(209.59 \pm 3.9) \times 10^{-3}$
$(\rho, 500\text{K})$ و 0.843 nm^{-3}	$(108.5 \pm 1.7) \times 10^{-5}$	$(202.75 \pm 3.2) \times 10^{-3}$
$(\rho, 600\text{K})$ و 0.861 nm^{-3}	$(122.7 \pm 5.5) \times 10^{-5}$	$(210.66 \pm 9.4) \times 10^{-3}$

و خیزهای تعادلی ویریل و انرژی پتانسیل وجود دارد، و از نظریه ناوردایی هم‌ریختی تبعیت می‌کنند. در این پژوهش نیز با توجه به نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها، مشخص شد که مایع متان نیز می‌تواند در دسته مایعات ساده قرار گیرد. متان در دمای بالای 300 K و چگالی بالای 0.75 nm^{-3} (دماها و چگالی‌های بالا)، ضریب همبستگی بالایی داشته و می‌توان آن را یک مایع همبسته قوی دانست. مقدار عددی کمیت ضریب همبستگی و توان مقیاسی چگالی برای نقاط حالت هم‌ریخت به ترتیب $R > 0.9$ و $\gamma \sim 8$ به دست آمد. همچنین تابع توزیع شعاعی $g(r)$ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت C_V ، و C_V^{ex} ضریب پخش D برای نقاط حالت هم‌ریخت محاسبه شد و نشان داده شد که وقتی در واحدهای کاهش یافته بیان شوند ناوردا هستند. لذا چنانچه خواص ذکر شده

بررسی $D \pm \delta D$ ها در جدول مشخص کننده تفاوت مقدار عددی آنها در هر نقطه حالت است. اما از بررسی ضریب پخش در واحد کاهش یافته می‌توان دریافت که برای هر پنج نقطه حالت موجود روی منحنی هم‌ریخت، $\bar{D} \pm \delta \bar{D}$ ها تقریباً در یک بازه قرار دارند و به هم بسیار نزدیک هستند، همین امر، تأییدی بر ناوردایی ضریب پخش در واحدهای کاهش یافته است.

۵. بحث و نتیجه‌گیری

در توصیفی جدید از مایعات ساده، این دسته از مایعات شامل مایعاتی هستند که خواص آنها بر اساس برهم‌کنش بین ذرات در اولین پوسته هم‌آرایی آنها تعیین می‌شود، همبستگی قوی بین افت

قابل توجه دیگر آن است که بسیاری از نتایج بالا به شرایط دور از تعادل نیز قابل تعمیم هستند [۵].

بالا را در یک نقطه حالت بدانیم، می‌توان به سادگی از طریق تغییر مقیاس آنها را برای سایر نقاط حالت هم‌ریخت به دست آورد. نکته

مراجع

1. N P Bailey, U R Pedersen, N Gnan, T B Schröder, and J C Dyre, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 184507.
2. T B Schröder, N P Bailey, U R Pedersen, N Gnan, and J C Dyre, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 234503.
3. N Gnan, T B Schröder, U R Pedersen, N P Bailey, and J C Dyre, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 234504.
4. L Separdar, N P Bailey, T B Schröder, S Davatolhagh, and J C Dyre, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 154505.
5. T S Ingebrigtsen, T B Schröder, and J C Dyre, *Phys. Rev. X* **2** (2012) 011011.
6. U R Pedersen, N Bailey, T B Schröder, and J C Dyre, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 015701.
7. C M Roland, S Hensel-Bielowka, M Paluch, and R Casalini, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1405.
8. T B Schröder, U R Pedersen, N P Bailey, S Toxvaerd, and J C Dyre, *Phys. Rev. E* **80** (2009) 041502.
9. G P Matthews and E B Smith, *Mol. Phys.* **32** (1971) 1719.