

وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه صنعتی شاهرود

حوزه معاونت پژوهشی

## گزارش پایانی

طرح پژوهشی

## عنوان طرح

بررسی دیاگرام فاز مخلوط ماده فعال در سطح، آب و ترکیبات  
هیدروکربنی به کمک تکنیک شبیه سازی مونت کارلو

کد طرح ۲۲۰۶

ماه: اردیبهشت سال: ۱۳۸۳

مجری: سید مجید هاشمیان زاده



## بررسی دیاگرام فاز مخلوط مواد فعال در سطح، آب و ترکیبات هیدروکربنی به کمک تکنیک شبیه سازی مونت کارلو

### خلاصه:

بررسی دیاگرامهای فازی در سیستمهای مختلفی از مواد فعال در سطح نشان می دهد نسبت تعداد دانه های متعلق به دم نسبت به سر در میزان حلالیت حل شونده در سیستم سه تایی ماده فعال در سطح-حل شونده-حلال، تاثیر گذار است. دیاگرام فاز برای ترکیب  $H_4T_4$  بصورت قرینه می باشد که دلیل آن برابر بودن تعداد دانه های سر نسبت به دم می باشد، بنابراین حلالیت ماده حل شونده هیدروکربنی در مخلوط سه تایی در فاز غنی از حلال و در فاز غنی از ترکیب هیدروکربنی شبیه به یکدیگر عمل خواهد نمود. در پالایش نفت ترکیب روغنی و یا هیدروکربنی می تواند همان نفت خام باشد که معمولا بصورت مخلوط با آب یافت می شود با توجه به نمودار کیفی دیاگرام فاز مثلی می توان مواد فعال سطحی مختلف را جهت خالص سازی مورد استفاده قرار داد و چون شکل دیاگرام فازی وابسته به تعداد دانه های دم و سر می باشد تغییرات در شکل دیاگرام فاز را می توانیم متناسب با وضعیت سیستم ایجاد کنیم.

در این تحقیق مخلوط مواد فعال در سطح نیز جهت بررسی دیاگرام فاز مورد استفاده قرار گرفت. برای نشان دادن تغییرات دیاگرام فاز مخلوط، از ترکیب  $H_1T_3$  در کنار  $H_4T_4$  استفاده نمودیم. افزایش سهم دانه های دم، انحلال فاز روغنی را افزایش می دهد که نتایج شبیه سازی این مسئله را تایید می کند. علاوه بر این میان کنشها در حالت مخلوط اثر سینرژیسم دارند که این مورد همواره در شیمی مواد فعال در سطح از اهمیت خاصی برخوردار می باشد.

داشتن اطلاعات کاملی نسبت به ترکیب درصد مواد (آب، نفت و ...) در حوضهای نفتی و استفاده از روش شبیه سازی دیاگرام فاز می تواند کمک بزرگی در پالایش به مهندسين صنعت نفت بکند که این کار می تواند به عنوان فاز بعدی تحقیقات در این زمینه به همراه یک تیم مشترک با مهندسين شیمی پالایش از اهمیت زیادی برخوردار باشد.

## فهرست

### مقدمه

#### بخش اول شیمی مواد فعال در سطح

- ۱-۱ شیمی ترکیبات مواد فعال در سطح
- ۱-۱-۱ جذب مواد فعال سطحی روی یک سطح
- ۲-۱-۱ غلظت بحرانی میسل (CMC) و تشکیل میسل
- ۱-۲-۱-۱ اثر عوامل مختلف بر CMC
- ۲-۲-۱-۱ ساختار میسلها
- ۳-۱-۱ حلالیت مواد فعال سطحی
- ۴-۱-۱ ترمودینامیک مواد فعال در سطح
- ۱-۴-۱-۱ نظریه محلول با قاعده
- ۲-۴-۱-۱ نظریه شبکه
- ۳-۴-۱-۱ تعیین ضریب فعالیت به کمک نظریه محلول با قاعده
- ۴-۴-۱-۱ مدل‌های ترمودینامیکی در میسل‌های مخلوط
- ۵-۴-۱-۱ توابع اضافی در مخلوط‌های دوتائی

#### بخش دوم شبیه سازی در مایعات

- ۱-۲ مقدمه
- ۲-۲ اصول شبیه سازی در مایعات
- ۱-۲-۲ تاریخ شبیه سازی کامپیوتری در مایعات
- ۲-۲-۲ الگوریتم ارتباط

۱۷	۳-۲-۲ سیستمهای مدل و پتانسیل میان کنش بین ذرات
۱۷	۱-۳-۲-۲ سیستمهای اتمی
۱۸	۲-۳-۲-۲ سیستمهای ملکولی
۱۹	۳-۳-۲-۲ سیستمهای شبکه‌ای
۱۹	۴-۳-۲-۲ ساختمان مدل پتانسیل
۲۰	۵-۳-۲-۲ سازگاری مدل پتانسیل
۲۰	۶-۳-۲-۲ شرایط مرزی
۲۰	۷-۳-۲-۲۱ پتانسیل قطع
۲۱	۴-۲-۲ دیدگاه مکانیک آماری
۲۲	۵-۲-۲ دینامیک ملکولی
۲۵	۶-۲-۲ روشهای مونت کارلو
۲۸	۱-۶-۲-۲ روشهای شبیه سازی مونت کارلو
۲۸	۱-۱-۶-۲-۲ الگوریتم مترپولیس
۳۰	۲-۶-۲-۲ مروری به روش شبیه سازی مونت کارلو در مواد فعال سطحی

# بحث و نتیجه گیری

## بخش سوم تئوری و شبیه سازی در مواد فعال در سطح

- ۳۳ ۱-۳ مقدمه
- ۳۳ ۲-۳ تحلیل و بررسی مدل شبکه‌ای لارسون
- ۳۳ ۱-۲-۳ مقدمه
- ۳۴ ۲-۲-۳ مدل شبکه‌ای لارسون
- ۳۷ ۱-۲-۲-۳ تخمین انرژی آزاد
- ۳۹ ۲-۲-۲-۳ خطاها در تخمین انرژی آزاد
- ۴۰ ۳-۳ تحلیل و بررسی مدل‌های جدید شبکه‌ای در سیستم‌هایی از مواد فعال سطحی

## بخش چهارم نتایج

- ۴۲ ۱-۳ انتخاب انرژی‌های برهمکنش
- ۴۴ ۲-۳ رفتار فازی جسم حل‌شونده روغنی
- ۴۶ ۲-۲-۳ رفتار فازی جسم حل‌شونده در حضور جسم فعال در سطح
- ۵۳ مراجع

$E_{i,j}$	انرژی میان کنش بین سایتها
F	انرژی آزاد هلمهولتز
G	انرژی آزاد گیبس
$G^E$	انرژی آزاد گیبس اضافی
H	انتالپی
$N_A$	عدد آووگادرو
P	فشار
R	ثابت گازها
S	آنترופی
$S^E$	آنترופی اضافی
T	دما
$U^E$	انرژی داخلی اضافی
V	حجم
$V^E$	حجم اضافی
X	کسر مولی
$\mu_i$	پتانسیل شیمیایی
$\Gamma$	پارامتر پتانسیل جفتی

مقدمه



بخش اول

شیمی مواد فعال در سطح

## ۱-۱ شیمی ترکیبات مواد فعال در سطح<sup>1</sup> [1,2]

مواد فعال در سطح دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند که خواص منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند. اثر این مواد بر انحلال ترکیبات قطبی در حلالهای غیرقطبی و همچنین انحلال ترکیبات غیرقطبی در حلالهای قطبی تشکیل گونه‌های تجمع یافته که در یک غلظت مشخص و بحرانی<sup>۲</sup> صورت می‌گیرد. تاثیر بر پدیده‌های انتقال فاز و تشکیل بلورهای مایع نمونه‌ای از رفتارهای غیر متعارف این مواد می‌باشد. یک ماده فعال در سطح به ماده‌ای گفته می‌شود که در غلظتهای پایین در تمام یا قسمتی از سطح بین دو فاز جذب شود و این جذب منجر به تغییر در انرژی سطح می‌گردد. این سطح می‌تواند بین جامد-مایع، مایع-گاز باشد و یا بین یک مایع با مایعی دیگر که قابل امتزاج نباشند تشکیل گردد. مهمترین خصوصیت محلول این ترکیبات این است که غلظت ماده فعال سطحی در سطح خیلی بیشتر از توده محلول می‌باشد. تجمع در سطح باعث تغییر انرژی آزاد محلول می‌شود، از طرفی دیگر منجر به کاهش کشش سطحی می‌گردد. علاوه بر این، خصوصیات دیگری نیز چون: حلالیت، مرطوب کنندگی، کف کردن و کف زدائی و ... نیز وجود دارند که مجموعاً از خواص منحصر به فرد این ترکیبات می‌باشد. مواد فعال در سطح دارای یک ساختار ویژه می‌باشند و ساختار ملکولی آنها دارای دو ناحیه قطبی و غیر قطبی می‌باشد. یک قسمت از ملکول ماده فعال سطحی دارای جاذبه کمتری نسبت به حلال است، آن را گروه حلال گریز می‌نامند، قسمت دیگر ملکول دارای جاذبه قوی نسبت به حلال است و آن گروه حلال دوست می‌باشد. چنین ساختاری آمفی پاتیک نام دارد. وقتی ماده فعال سطحی در یک حلال مثل آب حل می‌شود انرژی آزاد محلول افزایش می‌یابد و گروه آب گریز عامل این تغییر در انرژی سیستم می‌باشد. از این جهت ماده فعال سطحی شرایط انرژی مناسبی دارد تا در سطح تجمع کند و از طرفی دیگر جزء حلال دوست ماده فعال سطحی مانع جدائی فاز حلال می‌گردد. کاهش کشش سطحی حلال (آب) نیز پیامد فرایند تجمع در سطح ماده فعال سطحی می‌باشد. بطور کلی سه مفهوم اساسی برای درک پدیده‌های مشاهده شده در مورد مواد فعال سطحی وجود دارد و آنها عبارتند از:

الف) حلالیت      ب) جذب ماده فعال سطحی روی یک سطح      ج) تشکیل میسل

وجود این خواص در مواد فعال سطحی آنها را از سایر ترکیبات شیمیایی جدا می‌سازد. حلالیت غیر عادی مواد فعال سطحی، جذب آنها و پدیده میسلی شدن را به دنبال دارد. جذب روی یک سطح اثرات کف کنندگی، مرطوب کنندگی، پاک کنندگی و ... را توجیه می‌کند. بنابراین بررسی این سه پدیده ضروری به نظر می‌رسد.

### ۱-۱-۱ جذب مواد فعال سطحی روی یک سطح [1,2]

ویژگی اصلی ماده فعال سطحی این است که وقتی روی یک سطح قرار می‌گیرد غلظتی بالاتر از توده محلول دارد، اصطلاحاً این پدیده را جذب می‌نامند. پدیده جذب در سطح جدا کننده دو فاز صورت می‌گیرد. ملکول ماده فعال سطحی

<sup>1</sup> surfactant

<sup>2</sup> critical micelle concentration

شامل یک گروه آب گریز بلند و یک گروه آب دوست کوتاه می‌باشد. ملکول ماده فعال سطحی به طرق مختلفی جهت گیری می‌کند، اندازه نسبی و شکل قسمت آب گریز و آب دوست ملکول ماده فعال سطحی بیشتر خواص این ترکیبات را تعیین خواهد کرد. علت جذب ماده فعال سطحی روی سطوح مختلف بخاطر نوع اثر میان کنشهایی می‌باشد که بین ملکول حلال و گروه آب دوست و آب گریز وجود دارد، در غلظتهای پایین از مواد فعال سطحی زنجیره‌های هیدروکربنی گروه آب گریز روی سطح پهن می‌شوند. گروه هیدروکربنی تمایل زیادی به انحلال در فاز غیر قطبی (مثل روغن یا هوا) دارد و گروه‌های قطبی که سر ماده فعال سطحی را تشکیل می‌دهند تمایل زیادی به حلال قطبی (آب) را دارند. اگر این ملکولها در سطح مشترک آب- (روغن یا هوا) قرار بگیرند، گروه‌های آب دوست در فاز آبی و گروه‌های آب گریز در فاز روغنی یا بخار جای می‌گیرند. جذب این مواد در سطح مشترک یک لایه تک ملکولی جهت یافته بوجود می‌آورد. این وضعیت از لحاظ انرژی مطمئناً مناسبتر از حلالیت ماده فعال سطحی در هر کدام این فازها به تنهایی می‌باشد. در این مکانیزم آنتالپی و آنتروپی هر دو سهم دارند، وقتی حل شونده غیر قطبی در آب حل می‌شود ملکولهای اطراف آن جهت گیری مجددی انجام می‌دهند و باعث تغییر در ساختار آب می‌شود و ساختار جدید برای آب منظم تر خواهد بود، در این صورت است که آنتروپی کاهش می‌یابد، این در حالی است که گروه‌های آب دوست اثر افزایش بی نظمی را نسبت به ملکولهای آب اطراف خودشان دارند.

### ۱-۱-۲ غلظت بحرانی میسلی (CMC) و تشکیل میسل

میزان جذب یک ماده فعال سطحی وابستگی مستقیمی به غلظت دارد. در غلظت پایین جهت‌گیری بصورت خاص وجود نخواهد داشت، با افزایش غلظت تعداد ملکولهای روی سطح افزایش می‌یابد و دیگر جای کافی وجود نخواهد داشت تا مولکولها روی سطح پهن شوند، بنابراین متناسب با چگونگی قرار گیری فازهای آبی و غیر یونی، حول سطح مشترک، مولکولهای ماده فعال سطحی جهت گیری می‌کنند. با افزایش غلظت به مرحله‌ای خواهیم رسید که تعداد این ملکولها در حد تشکیل لایه تک ملکولی می‌باشد، این غلظت خاص اهمیت ویژه‌ای دارد و آن را غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC) می‌نامند. در غلظت بالاتر از CMC تغییر قابل ملاحظه‌ای در جذب در سطح آب گریز وجود ندارد، اما در سطح آب دوست بیشتر از یک لایه از ملکولهای فعال در سطح می‌توانند ساختمان منظم روی سطح تشکیل دهند. این ملکولها ساختارهای منظمی به نام میسل تشکیل می‌دهند. کشش سطحی نیز در غلظت CMC به کمترین مقدار خود می‌رسد، این درست جایی است که سطح مورد نظر با یک لایه از ماده فعال سطحی پوشیده شده است. اگر ترکیب ماده فعال سطحی در سطح مشترک بین دو مایع مخلوط نشدنی قرار گیرد اثر مشابهی از خود بروز خواهد داد، در سطح جدائی بین دو فاز جذب می‌شود و کشش سطحی را کاهش می‌دهد. حال با ترسیم میزان کشش سطحی، در سطح جدائی دو فاز بر حسب غلظت می‌توان نا پیوستگی آن را پیدا نمود که این شکست در منحنی همان CMC می‌باشد و این مشخصه اصلی برای این مواد می‌باشد. در غلظتهای بالای CMC مکانهای قابل دسترس برای ملکولها روی سطح وجود ندارد و با جهت گیری روی سطح ساختمانهای منظمی در محلول ایجاد می‌گردد که میسل نام دارد. خواص دیگری هم مانند: هدایت الکتریکی، پتانسیل الکتریکی، کدر سنجی و ... نیز در یک غلظت معین

تغییر ناگهانی از خود نشان می‌دهند. ساختار واقعی و شکل میسل به دما، غلظت، نوع ترکیبات مختلفی که همراه ماده فعال سطحی در محلول وجود دارد و همینطور نوع ماده فعال سطحی مورد نظر بستگی دارد. جهت اندازه گیری و شکل میسلها روشهایی چون پراکندگی نوری دینامیک، پراکندگی اشعه ایکس با زاویه کم، اولتراسانتریفوژ و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. تعداد ملکولهای ماده فعال سطحی در یک میسل را عدد تجمع گویند، مواد فعال سطحی غیر یونی دارای عددتجمع بزرگتری می‌باشند. CMC وابستگی کاملی به ساختار شیمیائی ترکیب مورد نظر دارد. به عنوان نمونه با استناد به نتایج تجربی می‌توان کاهش میزان CMC را با افزایش طول زنجیره هیدروکربن ملاحظه کرد و دیگر اینکه اگر گروه قطبی در سر زنجیر باشد، CMC کمترین مقدار خود را دارد. کاهش قابل ملاحظه CMC با افزایش یک الکتروولیت به محلول، وقتی ماده فعال سطحی یونی باشد از دیگر مواردی است که نتایج تجربی آن را تأیید می‌کند، در مقابل اثر بسیار کمتری افزایش الکتروولیت روی CMC مواد فعال سطحی غیر یونی و آمفوترمی گذارد. مقدار CMC مربوط به تاثیر دو نیروی مخالف در میان کنش بین ملکولی در محلولی است که دارای ترکیب ماده فعال سطحی می‌باشد. این دو نیرو را می‌توان بصورت زیر تشریح نمود:

الف) نیروی دافعه : گروههای قطبی و یونی در آب همدیگر را دفع خواهند کرد، هر چه بار گروه یونی بیشتر باشد دافعه بین گروههایی با بار یکسان بیشتر خواهد شد و مانع از نزدیک شدن ملکولها به یکدیگر جهت تشکیل میسل می‌گردد. از طرفی دیگر گروههای آب دوست را ملکولهای آب حلال پوشی خواهند کرد، این که آب از طرف اکسیژن یا از طرف هیدروژن متصل شود، به بار یون مورد نظر بستگی دارد. اگر گروه کاتیونی وارد آب شود ملکولهای آب از طرف اکسیژن به آن نزدیک می‌شوند و اگر ترکیبی آنیونی باشد ملکول آب از طرف هیدروژن به آن متصل می‌گردد. فرایند آبیوشی طی دو مرحله انجام می‌شود، یک مرحله گرماگیر مربوط به شکستن شبکه آب و در نتیجه ملکولهای آب علاوه بر این از حداکثر آنتروپی به حالتی که نظم بیشتری دارد می‌رسند و حول یونها جهت گیری می‌کنند. مرحله بعدی گرما زا می‌باشد و در مجموع باعث می‌شود تا فرایند آبیوشی گرمازا باشد.

ب) نیروی جاذبه: نیروی جاذبه بین گروههای هیدروکربنی می‌باشد و گروههای آبگریز نسبت به یکدیگر نیروی جاذبه وارد می‌کنند.

اندازه این دو نیرو در مقایسه با یکدیگر، شکل و ساختار ماده فعال سطحی را در محلول تعیین خواهد نمود، بطوری که اگر نیروی دافعه از نیروی جاذبه خیلی بزرگتر باشد در این صورت احتمال تجمع برای ماده فعال سطحی بسیار ضعیف خواهد بود و به احتمال خیلی زیاد تجمع صورت نمی‌گیرد و در غلظتهای بالا به صورت مونومر باقی خواهد ماند. این حالت زمانی اتفاق می‌افتد که نیروی آبگریزی کوچک باشد و ملکولها در حد قابل ملاحظه‌ای محلول باشند. اگر نیروی دافعه از نیروی جاذبه کوچکتر باشد در آن صورت ملکولها در غلظتهای خیلی پایین مجتمع خواهند کرد، در این حالت اثر آبگریزی خیلی بزرگ است و عملاً ملکولها نامحلول هستند. بنابراین قدرت نسبی این دو نیرو نسبت به یکدیگر تعیین کننده CMC در مواد فعال سطحی می‌باشد. البته در غلظتهای پایین ملکولها از هم خیلی دور هستند و هر دو نیرو ضعیف می‌باشد و با افزایش غلظت ملکولهای

مواد فعال سطحی، این نیروها نیز بزرگ می‌شوند. در مقایسه بین دو ماده فعال سطحی آن که دارای اثر آب دوست بزرگتری است، CMC بزرگتری نیز دارد. میسلها ماتتد فرمهای غیر تجمعی از مواد فعال سطحی دیگر خصوصیت فعالیت در سطح را دارا نمی‌باشند. اهمیت CMC در این است که ناحیه تعادلی در غلظت را نشان می‌دهد و آنجا است که فعالیت در سطح پایان یافته است و کلوئید تشکیل شده است. برای تشکیل میسل مدلهای متفاوتی ارائه شده است، از این مدلهای، مدل وال<sup>3</sup> و آنیونسون<sup>4</sup> [3] مناسبترین است. در این مدل فرض بر این است که میسلها با یک سری از تعادلات دو ملکولی مرحله به مرحله از مونومرها بوجود می‌آیند تا مجتمع میسلی را تشکیل دهند. در این دسته از تعادلات برای تشکیل فرمهای تجمعی فقط تاثیر مونومر روی سایر فرمهای ملکولی منظور گردیده است و از سایر تعادلات با تقریب صرف نظر شده است، البته با توجه به محدوده غلظتی ملکولها به ازای هر درجه‌ای از تجمع و بالا بودن نسبی غلظت مونومر این تقریب توجیه خواهد داشت.

در بررسی مواد فعال سطحی تشکیل میسل داده‌اند دو موضوع مهم است:

الف) تاثیر عوامل مختلف بر CMC

ب) ساختار میسل

#### ۱-۱-۲-۱ اثر عوامل مختلف بر CMC [1,2]

تشکیل میسل تحت تاثیر عوامل مختلفی می‌باشد، از جمله: ساختار ترکیب ماده فعال سطحی، نوع و مقدار بار گروهها، فشار، درجه حرارت، افزودن موادآلی، الکترولیتها و ... که در زیر شرح داده می‌شود.  
الف) اندازه موثر گروه قطبی و آب دوست:

هر چه اندازه گروه قطبی و آب دوست بزرگتر باشد، نیروی دافعه زیادتر می‌شود و منجر به افزایش CMC می‌گردد. گروههای کاتیونی و آنیونی در مواد فعال در سطح نقش موثری در این امر خواهند داشت. از جهتی دیگر مواد فعال سطحی غیر یونی با بار قطبی خیلی کم، دارای CMC پایینتری می‌باشند. در سیستمهای آمفوتر که دارای بارهای مثبت و منفی بطور همزمان هستند، جدائی بین دو بار در مقدار CMC موثر خواهد بود. هر چه جدائی بار بیشتر باشد CMC افزایش می‌یابد، چرا که اندازه موثر گروه قطبی افزایش پیدا می‌کند و بالطبع نیروی دافعه هم افزایش می‌یابد.  
ب) اثر قدرت یونی:

مواد فعال سطحی یونی (کاتیونی و آنیونی) حاوی یک یون با بار مخالف می‌باشند. نوع و بار یون مخالف روی CMC مواد فعال در سطح موثر می‌باشد. اگر یون مخالف، دانسیته بار روی گروه قطبی را کاهش دهد، این مسئله منجر به کاهش نیروی دافعه می‌گردد و کاهش در CMC را هم به دنبال دارد. افزایش یک الکترولیت به ماده فعال سطحی یونی، دانسیته بار روی آن را کاهش می‌دهد و به همین علت نیروی دافعه و متعاقب آن CMC نیز کاهش می‌یابد. اساس آن بر این است که الکترولیت

<sup>3</sup> Wall

<sup>4</sup> Anionson

اضافه شده دافعه بین گروههای آب دوست یونی را کاهش می‌دهد و باعث ایجاد شرایط مناسبتری جهت تشکیل میسل می‌گردد و تشکیل میسل نتیجتاً در غلظتهای پایینتری اتفاق می‌افتد و CMC کاهش می‌یابد. از طرفی کاهش در دافعه بین گروههای یونی باعث افزایش عدد تجمع و در پاره‌ای از مواقع منجر به تغییر در ساختار میسل از فرم کروی به شکل تجمعهای پیچیده تر مثل : استوانه‌ای و یا دیسکی می‌گردد.

د) اثر حلال:

ماهیت حلال بویژه ثابت دی الکتریک تاثیر بسزائی بر مقدار CMC دارد، مقدار CMC با تغییر در میزان قطبیت حلال و یا ثابت دی الکتریک تغییر می‌کند.

ه) اثر pH :

اگر دانسیته بار افزایش پیدا کند آنگاه نیروی دافعه افزایش می‌یابد، از اینرو اگر pH در اسیدهای ضعیف افزایش یابد، یونیزاسیون افزایش می‌یابد و CMC متعاقب آن افزایش پیدا می‌کند.

و) اثر طول زنجیر بر CMC :

نیروی جاذبه متناسب با طول زنجیره هیدروکربنی می‌باشد، هر چه در ساختار  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$  عدد n بیشتر باشد نیروی مزبور بزرگتر خواهد بود، بنابراین هر چه طول بزرگتر می‌شود CMC کمتر می‌شود. از طرفی دیگر شاخه دار شدن زنجیره هیدروکربن موجب کاهش CMC می‌گردد. به ازای هر اتم کربنی که به شاخه افزوده می‌شود تغییرات مقدار CMC به اندازه نصف اثر افزایش اتم کربن در زنجیره اصلی می‌باشد.

ز) اثر گروه آب دوست :

مواد فعال در سطح یونی در مقایسه با مواد فعال در سطح غیر یونی با زنجیره هیدروکربنی برابر CMC های بالاتری دارند، همچنین اگر گروه آب دوست از سر زنجیر جابجا شود و به موقعیتهای دیگر در مرکز زنجیر متصل گردد، CMC افزایش می‌یابد و اگر چند گروه آب دوست موجود باشد CMC بزرگتری خواهند داشت.

ح) اثر دما :

CMC در محیط آبی به صورتهای مختلفی تحت تاثیر دما قرار می‌گیرد. ابتدا در اثر افزایش دما تا یک حد مینیمم کاهش می‌یابد و سپس افزایش پیدا می‌کند. با افزایش دما هیدراتاسیون در گروههای آب دوست کاهش می‌یابد و میسل راحتتر تشکیل می‌گردد. اما افزایش بیشتر دما اغلب منجر به شکستن ساختار آب در اطراف گروههای آب گریز می‌شود و از تشکیل میسل جلوگیری می‌کند. تغییرات دما تاثیر یکسانی روی مواد فعال در سطح یونی و غیر یونی ندارد. در مورد مواد فعال سطحی یونی معمولاً دمائی وجود دارد که در آن CMC مینیمم می‌باشد

۱-۲-۲-۱ ساختار میسلها [1]

خصوصیات و ویژگیهای مهم در ساختار میسل به قرار زیر می‌باشد :

الف) میسلها ساختار ثابتی ندارند و مکانیزم مجتمع شدن در آنها برگشت پذیر می‌باشد.

ب) سرعت تشکیل میسل با نوع ساختار آن بستگی دارد.

ج) قطر میسل در حدود طول گروه آب‌گریز است.

د) نسبت اندازه و شکل گروه آب‌گریز به گروه آب‌دوست، تعیین کننده شکل میسل (کروی، استوانه‌ای، دیسکی و لایه‌ای) می‌باشد.

### ۱-۱-۳ حلالیت مواد فعال سطحی [1,2]

حلالیت یکی از مهمترین خواص مواد فعال در سطح می‌باشد. کم بودن حلالیت به منزله افزایش میزان جذب و خواص فعالیت سطحی در اینگونه از ترکیبات می‌باشد، بنابراین ارتباط مستقیمی بین حلالیت و خواص ویژه مواد فعال در سطح وجود خواهد داشت. اگر وزن ملکولی گروه آب‌گریز افزایش پیدا کند، حلالیت گروه آب‌دوست کم می‌شود و حلالیت ماده فعال در سطح نیز به دنبال آن کاهش می‌یابد. مواد فعال در سطح در مقایسه با سایر ترکیبات شیمیایی حلالیت غیر عادی از خود نشان خواهند داد. در اکثر ترکیبات شیمیایی افزایش دما منتج به حلالیت بالاتری می‌گردد، ولی در مواد فعال سطحی یونی حلالیت در یک دمای خاص و معین افزایش می‌یابد که به آن دمای کرافت گویند. علت تشکیل این نقطه ویژه در دمای این سیستمها، انحلال محدود آنها در فرم غیر مجتمع (مونومر) می‌باشد، در حالی که میسلها از حلالیت بالائی برخوردار هستند. در زیر دمای کرافت حلالیت ماده فعال در سطح برای شرکت در فرایند میسلی شدن کافی نخواهد بود، از این رو افزایش حلالیت به آهستگی صورت می‌گیرد تا زمانی که در این دما فرایند میسلی شدن اتفاق می‌افتد و یکباره حلالیت افزایش شدیدی نشان می‌دهد. نقطه کرافت در ترکیبات مواد فعال سطحی یونی تحت تاثیر طول زنجیر گروه آب‌گریز قرار می‌گیرد، در نتیجه CMC های پایینتر دارای دمای کرافت بالاتری هستند. با افزایش الکترولیت دمای کرافت افزایش می‌یابد، البته تاثیرات افزایش الکترولیت پیچیده خواهد بود. نتیجه این بحث این مسئله می‌باشد: عواملی که باعث تغییر در CMC می‌شوند دمای کرافت را هم تغییر خواهند داد، اما مهمترین عاملی که دمای کرافت را کنترل می‌کند تشکیل ساختارهای کریستالی هیدراته می‌باشد. در ترکیبات غیر یونی حلالیت در یک دمای خاص کاهش می‌یابد و این نقطه خاص به نام نقطه ابری نام گذاری شده است. نقطه ابری با افزایش طول زنجیر گروه آب‌گریز کاهش می‌یابد.

### ۱-۱-۴ ترمودینامیک مواد فعال در سطح

هنگامی که دو یا چند مایع خالص برای تشکیل محلول مایع، مخلوط می‌شود، هدف نظریه محلول، تعیین خواص مخلوط مایع برحسب نیروهای بین ملکولی و ساختار اساسی مایع است، به منظور به حداقل رسانیدن اطلاعات آزمایشگاهی مورد نیاز برای تشریح یک محلول، مطلوب است که خواص محلول بر حسب عباراتی بیان شود که آنها را بطور کامل از خواص اجزای خالص بتوان محاسبه کرد. دانش نظری هنوز به حدی گسترش نیافته است که این کار را با هر درجه ای از عمومیت بتوان انجام داد، هرچند نتایجی با کاربرد محدود بدست آمده است. جدیدترین کار در نظریه محلولها، استفاده از روشهای

قدرتمند مکانیک آماری است که خواص ماکروسکوپی (توده ای) را به خواص میکروسکوپی (ملکولی) مرتبط می کند. سادهترین نظریه برای محلولهای مایع، نظریه راولت است که یک محلول ایده آل می باشد. محلول ایده آل محلولی می باشد که اثر متقابل بین ذرات در حالت خاص و مخلوط یکسان باشد، بنابراین روابط زیر برای آن صادق خواهد بود:

$$\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i \quad (1.1)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum n_i \ln x_i \quad (T,P = \text{constant}) \quad (1.2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln x_i \quad (1.3)$$

در این محلول که ایده آل نام گذاری شده است، تغییرات حجم نخواهیم داشت ( $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ ). همچنین گرمای مخلوط شدن نیز در تشکیل محلول ایده آل (در دما و فشار ثابت) برابر صفر خواهد بود ( $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ). البته اگر در محلولی تغییرات حجم و گرمای مخلوط شدن برابر صفر شود به این منظور نخواهد بود که حتما محلول ایده آل است. این مدل ساده اغلب تقریب معقولی را برای محلولهای مایعی که اجزای آنها از نظر شیمیائی مشابه است، می دهد. البته رابطه راولت (محاسبه فشار جزئی برای هر جزء) فقط در صورتی که اجزای مخلوط یکسان باشند دقیق است، و ناتوانی آن در توصیف رفتار محلولهای حقیقی، ناشی از اختلاف در اندازه و شکل ملکول و نیروهای بین ملکولی اجزای خالص است. بنابراین منطقی است که از رابطه راولت به عنوان مرجع استفاده کنیم و رفتاری که در محلولهای حقیقی مشاهده می شود به عنوان انحراف از رفتارهای محاسبه شده با قانون راولت بیان کنیم.

#### ۱-۴-۱-۱ نظریه محلول با قاعده (R.S.T) [4]

یکی از اولین کوششهای منظم برای تشریح کمی خواص مخلوطهای سیال را واندروالس و همکارانش در اوایل قرن بیستم، اندکی قبل از کار لوئیس انجام دادند. یکی از دانشجویان واندروالس که بعدها همکار وی شد نظریه ساده ای را بیان کرد که محققین را بسوی نظریه کاملتری برای محلولهای منظم هدایت نمود که توسط اسکاچارد و هیلبراند مطرح شد. وان لار مخلوطی از دو مایع را در نظر گرفت. او فرض کرد که دو مایع در درجه حرارت و فشار ثابت به طوری مخلوط می شوند که هیچگونه تغییر حجمی وجود ندارد و آنتروپی اختلاط متناظر با آنتروپی اختلاط محلول ایده آل داده می شود بنابراین در این نظریه آنتروپی اضافی و حجم اضافی در مخلوط صرف نظر شده است. از آنجا که در فشار ثابت داریم:

$$G^E = U^E + PV^E - TS^E$$

از فرضیات ساده کننده ون لار نتیجه می شود:

$$G^E = U^E$$

دو ویژگی مهم وان لار را باید ذکر کنیم. یکی این که لگاریتم ضرایب فعالیت متناسب با عکس درجه حرارت مطلق است و این نتیجه مستقل از سیکل ترمودینامیکی ون لار مستقیماً از فرض  $S^E=0$  بدست می آید. ویژگی دیگر نظریه ون لار این است که ضرایب فعالیت هر دو جزء هرگز کمتر از یک نمی شود، بنابراین همواره انحراف مثبت از قانون راولت نشان می دهد.



محلول با قاعده توسط هیلدبراند<sup>۲</sup> اینگونه تعریف می شود: گونه‌ها در محلول بدون ایجاد آنتروپی اضافی، مخلوط می‌شوند و تغییر حجم نیز به وجود نخواهد آمد. یعنی محلول با قاعده، محلولی است که آنتروپی اضافی مخلوط در دما و حجم ثابت صفر شود. نظریه اسکاچارد و هیلدبراند اساساً همان نظریه ون لار است، با این تفاوت که از منحصر شدن به معادله حالت واندروالس یا هر معادله حالت دیگری آزاد است.

یکی از اصلاحات اولیه در نظریه محلول منظم، جایگزین کردن آنتروپی اختلاط ایده‌آل با معادلات فلوری-هاگینز برای اختلاط ملکولهایی با اندازه‌های کاملاً متفاوت است. اصلاحیه دیگر را گونزالوز و لیلند با استفاده از دانش نظریه جدیدی در باره ساختار آرایش ملکولی مخلوط سیال پیشنهاد نمودند. نظریه محلول منظم به دلیل سادگی‌اش، جالب توجه است. برای بسیاری از مخلوطهای مایع که شامل ملکولهای غیر قطبی هستند این نظریه تعادل فازی را با دقت نسبتاً خوبی پیشبینی می‌کند و در بسیاری از حالات می‌تواند با استفاده از یک پارامتر روابط ضرایب فعالیت فاز مایع را بدست دهد. برای مخلوطهایی که شامل ملکولهای بسیار بزرگ هستند یا برای آنها که دارای ملکولهای قطبی قوی یا ملکولهایی شامل پیوند هیدروژنی هستند، نظریه محلولهای منظم کافی و مناسب نیست. بعضی از تلاشهای نوید دهنده‌ای برای بدست آوردن معادله حالت برای ملکولهای غیر کروی صورت گرفته است و احتمال دارد که برای مخلوطهای مایع شامل چنین ملکولهایی کاربرد فزاینده‌ای پیدا کند. برای محاسبات عملی اغلب بهتر است از معادله حالت صرف نظر کرده و در عوض از نظریه‌های تقریبی محلول که مبتنی بر این تفکر است استفاده نماییم. در حالت میعان ملکولها خود را بصورت ساختار شبکه مانند آرایش می دهند و هر ملکول یا گروه ملکولی نقطه‌ای را در شبکه اشغال می کند.

#### ۱-۴-۲ نظریه شبکه: [4]

حالت مایع واسطه بین حالت کریستالی و حالت گازی است، از این رو چنین استنباط می‌شود که دو راه دستیابی به نظریه مایعات وجود دارد. راه اول این که مایعات را شبیه گاز در نظر بگیریم، مایع به عنوان گازی چگال و بشدت غیر ایده‌آل تصور می‌شود که خواص آن را می‌توان با استفاده از بعضی از معادلات حالت توصیف کرد. در روش دوم یک مایع، شبیه به جامد(شبه جامد) در نظر گرفته می‌شود. این حالت شبه جامد یک حالت شبه کریستالی می‌باشد که در آن ملکولها در مسیر کاملاً اتفاقی و تصادفی(مانند گازها) حرکت نمی‌کنند، بلکه در این حالت هر ملکول تمایل به ماندن در یک ناحیه کوچک دارد، که این ناحیه یک موقعیت کم و بیش تثبیت شده‌ای در فضا می‌باشد که ملکولها در اطاف آن به عقب و جلو نوسان می‌کنند. در طرح شبه کریستال حالت مایع فرض می‌شود که ملکولها بصورت آرایه‌ای منظم در فضا قرار دارند که شبکه نامیده می‌شود و لذا نظریه‌های مایعات و مخلوطهای مایع مبتنی بر این طرح ساده نظریه‌های شبکه‌ای نامیده می‌شوند. از آنجا که در نظریه شبکه‌ای مایعات فرض می‌شود که ملکولها محدود به موقعیتهای شبکه‌ای هستند(که گاهی قفس نامیده می‌شوند)، آنتروپی‌های محاسبه شده کمتر از مقداری است که آنتروپی همگانی نامیده می‌شود، در حالی که این مورد نقص جدی است،

اما برای زمانی که نظریه شبکه‌ای برای محاسبات خواص فزونی مخلوطهای مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد این نقص برطرف می‌شود. ملاحظات ملکولی پیشنهاد می‌کند که انحراف از رفتار ایده‌آل در محلولهای مایع، عمدتاً ناشی از آثار زیر است:

- نیروهای جاذبه بین ملکولهای غیر مشابه، از نظر کمی با نیروهای جاذبه بین ملکولهای مشابه تفاوت دارد که این موجب غیر صفر شدن آنتالپی اختلاط می‌گردد.
- اگر ملکولهای غیر مشابه، از نظر شکل یا اندازه به طور قابل توجهی متفاوت باشند، آرایش ملکولی مخلوط ممکن است به طور محسوسی با آرایش ملکولی مایعات خالص متفاوت باشد که این موجب افزایش آنتروپی اختلاط غیر ایده‌آل می‌شود.
- در یک مخلوط دوتایی، اگر نیروهای جاذبه بین یکی از سه برهمکنش دو تایی احتمالی بسیار قویتر (یا بسیار ضعیفتر) از دوتای دیگر باشد، سبب پیدایش جهت‌گیری‌های ترجیح داده شده مشخصی در ملکولهای مخلوط می‌شود که در بسیاری از حالتها ممکن است موجب ناپایداری ترمودینامیکی و عدم اختلاط شود.

#### ۱-۴-۳ تعیین ضریب فعالیت به کمک نظریه محلول با قاعده

با فرض نظریه محلول با قاعده، ضرایب فعالیت اجزا را می‌توان تعیین کرد. نظریه شبکه را از این جهت می‌توان مورد استفاده قرار داد. در این مدل اثر متقابل میان ملکولها بصورت جفتی در نظر گرفته می‌شود و رابطه زیر می‌تواند این میان‌کنش را نشان دهد:

$$A = N_A / RT [ \Gamma_{12} - \frac{1}{2} (\Gamma_{11} + \Gamma_{22}) ] \quad (1.6)$$

در این رابطه  $N_A$  تعداد اتمها یا ملکولها می‌باشد، بنابراین انرژی آزاد مخلوط عبارت است از:

$$\Delta G_{mix} / RT = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + A x_1 x_2 \quad (1.7)$$

دو جمله اول سمت راست معادله فوق انرژی آزاد مخلوط ایده‌آل را معرفی می‌کند و جمله سوم، انرژی آزاد اضافی را نشان می‌دهد، بنابراین:

$$G^E / RT = A x_1 x_2 \quad (1.8)$$

در مخلوط ایده‌آل  $A = 0$  می‌باشد ازین رو  $G^E = 0$  خواهد شد و از آنجا آنتروپی اضافی نیز برابر صفر خواهد شد. از طرفی طبق تعریف انرژی آزاد گیبس اضافی را می‌توان با معادله زیر نشان داد:

$$G^E = RT \sum x_i \ln f_i \quad (1.9)$$

از مقایسه دو رابطه بالا در مورد  $G^E$  می‌توان ضرایب فعالیت اجزا را بر حسب  $A$  بدست آورد:

$$\ln f_1 = (A / RT) x_2^2 \quad (1.10)$$

$$\ln f_2 = (A / RT) x_1^2 \quad (1.11)$$

ضریب  $A / RT$  معمولاً با  $\beta$  نمایش داده می‌شود و به پارامتر میان‌کنش معروف است.

## ۱-۴-۴ مدل‌های ترمودینامیکی در میسل‌های مخلوط

مدل‌های مختلف ماکروسکوپی برای تشکیل میسل مخلوط بکار برده شده است: مدل فاز کاذب مجزا [5,6,7,10]، مدل اثر جرم [7,8]، مدل تعادل چند [5,7]، بکار گیری سیستم‌های کوچک ترمودینامیکی [7] و مدل ترمودینامیک ملکولی [9,11-14] مدل فاز کاذب مجزا و اثر جرم غالباً برای آنالیز مواد خاص فعال در سطح مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مدل فاز کاذب فرض بر این است که میسل‌ها در نقطه CMC یک فاز کاذب بصورت مجزا ایجاد می‌کنند. مدل اثر جرم اجزای مونومری و میسلی را در تعادل بین تفکیک و تجمع در نظر می‌گیرد و قانون بقای جرم برای آن قابل استفاده خواهد بود. مدل تعادل چند تائی در واقع بسط مدل جرم می‌باشد و مراحل مختلفی از تجمع را همزمان در نظر می‌گیرد و میسل‌ها را با توزیع‌های مختلف منظور می‌کند. مدل فاز مجزا و ترمودینامیک سیستم‌های کوچک برای میسل‌های چند جزئی کاملاً قابل استفاده می‌باشد، اما این بسط برای مدل اثر جرم براحتی مقذور نمی‌باشد.

استفاده از مدل فاز کاذب در چنین مواردی به دلیل عدم وجود نیروهای الکترواستاتیک بسیار ساده خواهد بود. برای اولین بار کلاینت این مدل را برای مواد فعال سطحی غیر یونی بکار برد. چنانچه سیستم مخلوط غیر ایده‌ال باشد با وارد کردن ضریب فعالیت جز یونی در میسل مخلوط می‌توان این معادلات را در سیستم‌های غیر ایده‌ال توسعه داد.

$$\mu_i^{mic} = \mu_i^{0,mic} + RT \ln x_i f_i \quad (1.21)$$

در این معادله  $x_i$  کسر مولی،  $f_i$  ضریب فعالیت و  $\mu_i^{mic}$  پتانسیل شیمیائی میسل می‌باشد. در سال ۱۹۷۹ رابینگ اولین بار شرط غیر ایده‌الی را وارد این معادلات کرد و سپس برای تعیین ضرایب فعالیت، تقریب محلول با قاعده را بکار گرفت [10]:

$$f_1 = \exp\beta (1 - x_1)^2 \quad (1.22)$$

$$f_2 = \exp\beta x_1^2 \quad (1.23)$$

$\beta$  پارامتر میان کنش است و میان کنش بین ملکولی در میسل مخلوط بر اساس مدل نظریه شبکه تعریف می‌گردد. رابینگ با بکار گیری معادلات بالا و شرایط تعادل میسلی عبارات زیر را برای پارامتر میان کنش بدست آورد:

$$\beta = \ln (CMC^* y_1 / CMC_1 x_1) / (1 - x_1)^2 \quad (1.24)$$

$$\beta = \ln [CMC^*(1 - y_1) / CMC_2 (1 - x_1)] / x_1^2 \quad (1.25)$$

در این معادله CMC ها مربوط به غلظت بحرانی ماده فعال در سطح ۱، ۲، و مخلوط می‌باشد و  $Y$  کسر مولی اولیه ترکیب ۱ است. مقادیر  $\beta$  بین -۴۰ تا +۲ می‌باشد. معمولاً انحراف از حالت ایده‌ال منفی می‌باشد یعنی اینکه اکثراً به صورت جاذبه است و اساساً به نیروهای الکترواستاتیک مربوط می‌شود. سینترژیسم با قدرت میان کنش افزایش می‌یابد. بیشترین میزان اثر متقابل جاذبه که منجر به انحراف منفی می‌گردد، مربوط به مواد فعال سطحی آنیونی در مخلوط با کاتیونی و یا یون دو قطبی است.

$\beta$  منفی از میان کنش جاذبه حاصل می‌شود و مقدار مثبت آن از نیروی دافعه بدست می‌آید و اگر  $\beta$  برابر صفر باشد مخلوط ایده‌آل خواهد بود.

چامی هون و همکارانش [7] به این نظریه اشکال گرفتند و نشان دادند که نظریه محلول با قاعده در توصیف ترمودینامیکی مخلوطهای غیر ایده‌ال موفق نمی‌باشد، چگونگی آن به قرار زیر است:

الف) گرمای مخلوط شدن در میسل از انطباق نظریه محلول با قاعده با داده‌های CMC بدست می‌آید و مقایسه آن با نتایج کالریمتری موید خطای نسبتاً زیاد در تعیین گرمای اختلال از روش محلول با قاعده دارد.

ب) در این مدل وابستگی بین پارامتر میان کنش  $\beta$  مستقل از درجه حرارت می‌باشد و همینطور به ترکیب میسلی هم هیچگونه ارتباطی ندارد، اما اساساً  $\beta$  به دما و نوع ترکیب میسلی بستگی دارد.

ج) اگر نظریه محلول با قاعده در مورد میسل‌های یونی و غیر یونی استفاده شود، درجه پیوند یون مخالف بایستی با کسر مولی ماده فعال سطحی یونی در میسل متناسب باشد و مشاهدات تجربی این مسئله را تایید نمی‌کند.

د) در محلول با قاعده میان کنش بین ملکولها بر اساس اثرات جفتی می‌باشد، این در حالی است که مکانیسم آب‌گریزی مشارکتی می‌باشد.

چامی هورن و همکارانش [15] نظریه محلول با قاعده را برای سیستمهای میسلی مخلوط یونی و غیر یونی بهبود بخشیدند. اسکامارون و همکارانش [7] جهت توصیف ترمودینامیکی این سیستمها دو مدل فاز کاذب الکترواستاتیکی پیشنهاد نمودند. محاسبات با این دو مدل با داده‌های تجربی توافق نسبتاً خوبی دارد اما نظریه محلول با قاعده بهبود نیافته است.

حال مدل تعادلات چند گانه را به عنوان بسطی از مدل اثر جرم برای تشکیل میسل مخلوط این مدل در سیستمهای چند جزئی ارائه کرد. در سال ۱۹۵۳ لانژ مدل اثر جرم را برای مخلوط دو تائی مواد فعال در سطح همولوگ بکار برد [7]. کامرت و فرنسیس [8] مدل جدیدی را برای مخلوط دوتائی مواد فعال سطحی یونی با یون مخالف یکسان ارائه داده‌اند ولی نتایج نشان می‌دهد که نسبت به مدل فاز این مدل بهتر نشده است. مدل ترمودینامیکی سیستم کوچک و چند تعادلی اولین بار در محلول بکار برده شد و هیل [7] این نظریه را برای میسلها توسعه داد. او این مدل را با تعادلات چند گانه تصحیح نمود و نتایج محاسبات را با نظریه کرکوود-بوف [7] ترکیب کرد، بدین طریق او توانست میان کنش میسل و یون مخالف را در محلول توصیف کند و نهایتاً به مشکل در نظر گرفتن یونهای مخالف به صورت آزاد و پیوندی فائق آید. ویژگی بارز این مدل این است که میزان تغییر در کمیت‌های ترمودینامیکی مربوط به میسلی شدن، اعداد تجمع و غلظت مونومر (یا حلال) را برحسب غلظت (مونومر یا میسل) ارائه می‌دهد. در سال ۱۹۹۲ پووادا و اشتاین [9] اصول ترمودینامیک ملکولی در فرایند میسلی شدن مواد فعال سطحی را ارائه دادند. اساس مدل ترمودینامیکی پیشنهادی در انرژی آزاد گیبس تعریف شده برای محلول می‌باشد، طبق این مدل انرژی آزاد گیبس مجموعه‌ای از چند سهم انرژی می‌باشد: انرژی آزاد تشکیل اجزای محلول، انرژی آزاد مخلوط شدن میسلها- مونومرها و ملکولهای آب، انرژی آزاد میان کنش بین اجزای محلول. با توجه به شرط تعادل شیمیائی چندگانه و پایداری ترمودینامیکی کلیه خواص ترمودینامیکی محلول را بررسی کرده‌اند. خواص پیش بینی شده عبارتند از: غلظت بحرانی میسلی شدن (CMC)، اندازه میسل، فشار اسمزی، تراکم پذیری (مرز) خط بحرانی جدائی فاز و حضور همزمان پیوند

شدن به سطح در ناحیه دو فاز دیاگرام فاز. این خواص از روی انرژی آزاد تشکیل میسل مخلوط و متوسط پارامتر اثر متقابل بین میسلی بدست آمده‌اند. همچنین عبارتی برای CMC مخلوط بدست آوردند که شبیه مقدار بدست آمده از نظریه محلول با قاعده می‌باشد. مدل آنها در مورد سیستمهای غیر یونی ویونی در هر گونه از مخلوط آنها بکار رفته است. در سال ۱۹۹۶ شیلوک و اشتاین [11] مدل ملکولی را با این مدل ترکیب کردند و اثرات غیر ایده‌ال را نیز وارد کردند. در این مدل آنها توانستند CMC، پارامتر میان کنش  $\beta$ ، ترکیبهای مونومر و میسلی، شکل و اندازه میسل، توزیع میسل و غلظت مونومر را را تعیین کنند.

#### ۱-۴-۵ توابع اضافی در مخلوطهای دوتائی

اهمیت بررسی این قسمت به این خاطر می‌باشد که اثر متقابلهای بین ملکولی در سیستمهای مخلوط در واقع تعیین کننده میزان کمیت‌های اضافی در سیستم مورد نظر می‌باشد چون در یک مخلوط ایده‌ال سهم انرژی آزاد اضافی برابر صفر منظور میگردد، بنابراین بررسی اجمالی آن ضروری به نظر می‌رسد. یک مخلوط دوتائی در نظرمی‌گیریم، وقتی کسر مولی هر یک از اجزا برابر صفر باشد آنگاه انرژی آزاد اضافی باید مقداری نداشته باشد:

$$G^E = 0 \quad \text{اگر} \quad x_1 = 0 \quad \text{یا} \quad x_2$$

ساده ترین عبارت که شرط فوق در آن گنجانده شده باشد به قرار زیر است:

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (1.26)$$

در این رابطه مقدار A تجربی است و می‌تواند مقادیر مثبت یا منفی داشته باشد. قاعدتا بایستی از جنس انرژی باشد تا این معادله مفهوم درستی را در بر گیرد. A تابعی از دما می‌باشد، البته در یک محدوده نسبتا کوتاه از دما می‌توان مقدار آن را ثابت فرض کرد

بر اساس این معادله تجربی می‌توان ضرایب فعالیت اجزا را در مخلوط محاسبه نمود:

$$\ln f_1 = \{A / RT\} x_2^2 \quad (1.27)$$

$$\ln f_2 = \{A / RT\} x_1^2 \quad (1.28)$$

این معادلات برای بسیاری از مخلوط مایعات که ملکولهایشان ساختاری مشابه دارند می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. با تعیین فشار، دما و کمیت‌های جز مولی می‌توان انرژی آزاد اضافی و فعالیت اجزا را از طریق روابط ریاضی بدست آورد. مهمترین معادله عمومی برای  $G^E$  بصورت زیر می‌باشد [15]:

$$G^E = x_1 x_2 [ \zeta_1 + \zeta_2(x_1 - x_2) + \zeta_3(x_1 - x_2)^2 + \dots ] \quad (1.29)$$

پارامترهای  $\zeta$  در معادله فوق تابعی از دما هستند و از داده‌های تجربی بدست می‌آیند. ساده ترین حالت وقتی است که ضرایب بالاتر از  $\zeta_1$  حذف شوند، چنین محلولی غالبا مخلوط با قاعده می‌باشد. تعداد پارامترهایی که بایستی جهت نمایش داده‌های

تجربی در مقابل انرژی آزاد بکار رود وابستگی زیادی به پیچیدگی سیستم دارد، از طرفی دیگر چگونگی ایجاد داده‌ها و تعداد آنها می‌تواند اهمیت داشته باشد.

بخش دوم  
شبیه سازی مایعات

در سالهای اخیر استفاده از روشهای شبیه سازی کامپیوتری جهت بررسی سیستمهای مختلف فیزیکی و شیمیایی چند ذره‌ای بطور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است [1]. مواد فعال سطحی اهمیت زیادی در صنعت دارند، از این رو بررسی این ترکیبات با استفاده از مدل‌های شبیه سازی به عنوان یک سیستم چند ذره‌ای پیچیده مطرح می‌باشد. بر این اساس دو روش شبیه سازی معمول دینامیک مولکولی (MD) و مونت کارلو (MC) جهت مطالعه رفتار مواد فعال سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به کمک این روشها تا ثیر شرایط مختلف و محیط با استفاده از نتایج شبیه سازی روی این ترکیبات تعیین می‌گردد. ارائه یک مدل اتمی یا ملکولی جهت هر چه نزدیکتر بودن به حالت ایده‌آل صورت گرفته است تا محاسبات امکان پذیر باشد [2]. در این مدل پتانسیلهای کششی، خمشی و پیچشی بین اتمهای پیوندی منظور گردیده‌است. پتانسیل لنارد-جونز و کولنی جهت وارد نمودن اثر پتانسیل بین اتمهای غیر پیوندی استفاده می‌شود. با توجه به این مدل، در سیستمهای آمفی فیل شبیه سازیهای مختلفی با وسیله روش دینامیک ملکولی انجام شده است [3]. شبیه سازی در سیستم اتمی دارای محدودیتی می‌باشد و آن محدودیت زمانی می‌باشد [2]. محدوده زمانی را که در شبیه سازی دینامیک ملکولی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد در حد نانو ثانیه است، این زمان جهت بررسی خواص مواد فعال سطحی و ترکیب میسلی آن خیلی کوتاه می‌باشد. پدیده تبادل ماده فعال با سطح و تشکیل و یا شکستن میسل در محدوده زمانی میلی ثانیه اتفاق می‌افتد و این زمان جهت شبیه سازی دینامیک ملکولی مناسب نیست. یک رهیافت جدید دیگر این است که ملکولهای آب، ماده فعال سطحی و ترکیب حل شونده روغنی ( در صورت وجود )، هر کدام بصورت یک ذره در نظر گرفته شود. لارسون خیلی قبل از این با توجه به همین مسئله و ارائه چنین مدلی با استفاده از روش مونت کارلو و نظریه شبکه، خواص مخلوط بالا را که ترکیبی از آب، روغن و مواد فعال سطحی بود مورد مطالعه قرار داد [4]. البته اولین ایده در این جهت مربوط به بررسی ساختمان پلیمرها بود، به این صورت که ساختمان آنها بصورت شبکه‌ای از گروههای تشکیل دهنده ساختمان پلیمر در نظر گرفته شده است. اسمیت و همکارانش کارهایی روی این مواد با فرض فوق (نظریه شبکه) در دینامیک ملکولی انجام داده‌اند و نتایجی بدست آورده‌اند که به قرار زیر است [5]:

الف) ملکولهای ماده فعال سطحی در سطح مشترک بین روغن/ آب قرار می‌گیرند و جذب سطح خواهند شد، نتیجتاً کشش سطحی کاهش می‌یابد. مقدار کشش سطحی با افزایش غلظت ماده فعال سطحی و همچنین با زیاد شدن طول زنجیر هیدروکربنی کاهش پیدا می‌کند.

ب) ساختمان ملکولی ماده فعال در سطح در شکل گیری میسلها تاثیر گذار است.



ج) انحلال قطره روغنی در محلول میسلی و همینطور توزیع اندازه‌های تجمع یافته از مواد فعال سطحی و تقطه بحرانی میسلی شدن با توجه به این روش شبیه سازی قابل ارزیابی می‌باشد.

این در حالی می‌باشد که مدل شبیه سازی با استفاده از خصوصیات اتمی و ملکولی (مدل اتمی) قادر نیست تا نتایج فوق را در مورد مواد فعال سطحی بدست آورد.

لازم به توضیح است کلیات شبیه سازی در مورد ترکیبات مواد فعال سطحی همان است که در مایعات مطرح می‌باشد، در واقع بررسی اصول و روشهای شبیه سازی در مایعات ما را به شبیه سازی در اینگونه از سیستمهای خاص در فاز مایع رهنمون خواهد کرد. بنابراین جهت مطالعه سیستمهای مواد فعال سطحی بایستی تئوری شبیه سازی در فاز مایع را مورد نظر قرار داد و مطرح نمودن اصول شبیه سازی در سیال مایع ضروری می‌باشد.

## ۲-۲ اصول شبیه سازی در مایعات

جهت بیان این اصول در مایعات نیاز است تا بدانیم شبیه سازی برای مایعات چگونه و چطور آغاز گردیده است. واژه‌ها، تعاریف و مفاهیم را برای مدل‌های مختلفی از شبیه سازی و همینطور در مباحث نظری که تا کنون برای مایعات بکار رفته است بشناسیم. در این بخش پس از پرداختن به تاریخچه شبیه سازی در مایعات بطور مختصر، ابتدا به معرفی این واژه‌ها می‌پردازیم سپس اصول و روشهای شبیه سازی در مایعات را توضیح خواهیم داد.

## ۲-۲-۱ تاریخ شبیه سازی کامپیوتری در مایعات

مطالعه حالت مایع در مواد از تاریخ غنی برخوردار می‌باشد، چه از نقطه نظر عملی و چه نظری، از مشاهدات حرکت براونی گرفته تا آزمایشهای اخیر در تفرق نوترونی همه در مطالعات راجع به مایعات مطرح شده‌اند و اهمیت خاصی هر یک دارند [1]. دانشمندان در جهت فهمیدن ساختمان و دینامیک ذرات در مایعات تلاشهای فراوانی داشته‌اند. نظریه پردازان همواره سعی بر این داشته‌اند مدل‌های ساده‌ای ارائه دهند تا رفتار مایعات را نشان دهد و از جهتی دیگر با استفاده از همین مدل‌ها شبیه سازی آنها امکان پذیر باشد. اولین مدلی که در نظریه مایعات ارائه شده است در سال ۱۹۳۶ توسط مولر و هیلدبرگ مطرح شده است و آن این است که، مایع فشرده‌ای از گویهای ژلاتینی می‌باشد [6]. چندی بعد کاربرد این مدل توسط برنال و کینگ مورد بررسی قرار گرفت [7]. مدل‌های ریاضی در مایعات از ساده ترین شکل ساختاری برخوردار می‌باشند اما اینگونه از مدل‌ها را فقط می‌توان از طریق تحلیل‌های کامپیوتری و شبیه سازی مورد مطالعه قرار داد. اولین شبیه سازی در مایعات توسط متروپولیس و همکارانش ارائه شده است [8]. قدیمی‌ترین کار این گروه شبیه سازی مونت کارلو نام گذاری شد چرا که در این روش از تکنیک تولید اعداد تصادفی استفاده شده است، امروزه نیز از این تکنیک بطور گسترده‌ای در علوم مختلف استفاده می‌شود. در بررسی یک سیستم چند ذره‌ای نیاز است تا پتانسل بین ذرات به نحوی با یک معادله ریاضی و یا یک معادله پارامتری مشخص گردد. مدل‌های پتانسیل مختلفی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرد اما مرسومترین آنها که اکثرا در مقالات نیز مشاهده می‌گردد

پتانسیل لنارد-جونز می‌باشد که توسط وود و پارکر برای اولین بار بکار برده شده است. [9] تکنیک دیگری که به کمک آن می‌توان خواص دینامیکی یک سیستم چند ذره‌ای را مورد مطالعه قرار داد روش دینامیک ملکولی می‌باشد و این روش در واقع حل معادلات کلاسیک نیوتن برای مجموع ذرات می‌باشد. اولین بار برای مدل پتانسیل کره سخت توسط آلدِر و رایتینگ بکار برده شد [10]. در این مورد ذرات همه با سرعت ثابت فرض شده‌اند و در حرکت هستند و کلیه برخوردها الاستیک فرض شده است، بنابراین می‌توان بدون تقریب مسئله دینامیک را حل نمود. چندین سال پیش توسط رحمان کوشش موفق صورت گرفت [11] تا بتوان معادلات حرکت را برای مجموعه‌ای از پتانسیلهایی که از معادله لنارد-جونز تبعیت می‌کنند، حل نمود. بررسی کامل و جامع آن توسط ورت [12] در سال ۱۹۶۷، نیکولاس، گوبینز و استریت و تدیسلی [13] در سال ۱۹۷۹ برای پتانسیل لنارد-جونز ارائه شده است. بعد از تحقیقات پایه و کارهای نظری که در سیستمهای اتمی صورت گرفت، شبیه سازی کامپیوتری به سرعت گسترش یافت. اولین کوشش در جهت بکار بستن روشهای شبیه سازی در ملکولها برای مدل ملکول دو اتمی مایع می‌باشد و سپس تلاشهای بعدی نیز در جهت ارائه مدل شبیه سازی در آب مایع صورت گرفت. ملکول آب ابتدا توسط والتر و برکر [14] با روش مونت کارلو و سپس توسط رحمان و استیلینگر [15] با روش دینامیک ملکولی مورد مطالعه قرار گرفته است. در سالهای اخیر مطالعات زیادی صورت گرفته است، از ملکولهای کوچک غیر قابل انعطاف گرفته تا زنجیره‌های هیدروکربنی قابل انعطاف و ساختمانهای پیچیده‌ای نظیر پروتئینها و ماکروملکولها، به نحوی شبیه سازی شده است. شبیه سازی کامپیوتری در هر شاخه‌ای از شیمی فیزیک وارد شده است. شبیه سازی کامپیوتری جهت فهمیدن و چگونگی انتقال فاز، رفتارهای غیر تعادلی و اندازه گیری ضرایب انتقال بکار رفته است، همینطور در تفسیر دینامیک پدیده‌های آماری اتفاقی مورد استفاده قرار گرفته و تاثیرات کوانتمی نیز در آن وارد شده است.

## ۲-۲-۲ الگوریتم ارتباط

مدلی که برای یک سیستم فیزیکی در نظر گرفته می‌شود (در واقع مدل پتانسیل بین ذرات) می‌تواند جهت شبیه سازی سیستم مورد استفاده قرار گیرد، هر چه مدل فیزیکی مزبور سادگی بیشتری داشته باشد محاسبات و همچنین شبیه سازی سیستم راحتتر صورت می‌گیرد. خیلی از مدل‌های پتانسیل بین ذرات در مکانیک آماری جوابهای دقیق و کاملی دارند اما با پیچیدگی در مدل پتانسیل، محاسبات نظری، دیگر با تقریب بدست می‌آید. همینطور شبیه سازی بر اساس مدل پتانسیل مزبور نیز با دشواری بیشتری همراه است. کار شبیه سازی در واقع مقایسه نتایج تئوری و همچنین تجربی با داده‌های بدست آمده از شبیه سازی می‌باشد. نتیجه این مقایسه تائید یا عدم پذیرش مدل و نتایج حاصل از آن می‌باشد. این مسئله بصورت یک الگوریتم ارتباط مطرح می‌باشد. [1]

## ۲-۲-۳ سیستمهای مدل و پتانسیل میان کنش بین ذرات [1]

هامیلتونین برای یک سیستم  $N$  ذره‌ای (ملکولی) جمع انرژی جنبشی و پتانسیل می‌باشد و تابع مجموعه مختصات  $q$  و اندازه حرکت  $p$  برای هر ملکول  $i$  می‌باشد. به اختصار می‌توان مختصات و اندازه حرکت را بصورت زیر نوشت:

$$q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$$

$$p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$$

مختصات عمومی  $q$  ممکن است بسادگی مجموعه‌ای از مختصات کارترین  $I_i$  از هر اتم باشد (یا هسته) و اغلب اوقات ملکولها بصورت غیرانعطاف پذیر فرض می‌شوند در این حالت  $q$  مختصات کارترین برای مرکز جرم را تشکیل می‌دهد و با مجموعه متغیرهای  $\Omega_i$  که وضعیت فضایی ملکول را نشان می‌دهد کامل می‌گردد. انرژی جنبشی رامی‌توان با معادله زیر نشان داد:

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_a P_{ia}^2 / 2m_i$$

$\alpha$  مولفه‌های اندازه حرکت می‌باشد. اگر هامیلتونی را برای این سیستم بنویسیم باید انرژی پتانسیل که در واقع همان پتانسیل های میان کنش بین ذرات هستند به معادله انرژی جنبشی افزوده شود:

$$H = K + V$$

## ۲-۲-۳-۱ سیستمهای اتمی

ساده ترین سیستم را در نظر بگیرید که شامل  $N$  اتم می‌باشد. پتانسیل به جملات متعددی تقسیم می‌گردد:

$$V = \sum_i V_i(r_i) + \sum_i \sum_{i < j} V_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{i < j} \sum_{j < k} V_3(r_i, r_j, r_k)$$

جمله اول مربوط به تاثیر میدان خارجی روی سیستم است و جملات بعدی مربوط به میان کنش بین ذرات است. جمله دوم مربوط به پتانسیل دو تایی می‌باشد واهمیتی زیاد دارد، این پتانسیل به فاصله بین دو ذره بستگی دارد. جمله سوم جمع پذیر نمی‌باشد و پتانسیل بین سه ذره است. برای بررسی خواص مایعات تقریب دوجفتی جمع پذیر معقول به نظر میرسد و در شبیه سازی از تقریب فوق می‌توان استفاده کرد. از مدل‌های پتانسیل معتبر می‌توان به BBMS اشاره نمود که در نظریه مایعات مورد استفاده فراوانی قرار می‌گیرد. در شبیه سازی معمولا مدل پتانسیل لnard-جونز (۱۲-۶) به جهت سادگی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$V_{(r)}^{LJ} = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

برای مطالعه و بررسی خواص عمومی در مایعات و مقایسه آنها در مایعات مختلف، پتانسیلهای ایده‌ال تر از این هم مورد استفاده قرار می‌گیرد از جمله این پتانسیلها:

الف) پتانسیل کره سخت:

$$v_{(r)}^{HS} = 0 \quad \text{وقتی که } r > \sigma \text{ باشد}$$

$$v^{HS}(r) = \infty \text{ وقتی که } r \leq \sigma \text{ باشد}$$

ب) پتانسیل چاه مربعی:

$$v^{SW}(r) = 0 \text{ وقتی که } r \geq \sigma_2 \text{ باشد}$$

$$v^{SW}(r) = -\varepsilon \text{ وقتی که } \sigma_1 \leq r < \sigma_2 \text{ باشد}$$

$$v^{SW}(r) = \infty \text{ وقتی که } r < \sigma_1 \text{ باشد}$$

ج) پتانسیل کره نرم با پارامترهای مختلفی از دافعه:

$$v^{SS}(r) = \varepsilon(\sigma/r)^v = ar^{-v}$$

$v$  یک پارامتر است و اغلب صحیح انتخاب می‌شود، با افزایش  $v$  کره سخت‌تر می‌شود، در این مدل جمله جاذبه وجود ندارد. البته این اغلب مفید خواهد بود تا جاذبه و دافعه را از هم جدا کنیم و آن را در دو قسمت مستقل از هم بررسی کنیم. چندلر، ویکز و اندرسون برای پتانسیل لنارد-جونز مدلی را ارائه داده‌اند به نحوی که سهم جاذبه و دافعه از یکدیگر تفکیک شده است:

$$V^{RLJ}(r) = V^{LJ}(r) + \varepsilon, \quad r < r_{\min}$$

$$V^{RLJ}(r) = 0, \quad r_{\min} \leq r$$

$$V^{ALJ}(r) = V^{LJ}(r), \quad r_{\min} \leq r$$

$$V^{ALJ}(r) = -\varepsilon, \quad r < r_{\min}$$

$$r_{\min} = 2^{1/6} \sigma$$

البته در مورد یونها این پتانسیل در برد بلند کافی نمی‌باشد و با پتانسیل کولمبی باید محاسبه شود:

$$V^{zz}(r) = Z_i Z_j / 4\pi\epsilon r_{ij}$$

برای سیستمهای یونی میان کنشهای القایی اهمیتی خاص دارد. یک بار یونی می‌تواند یک دوقطبی القایی برای یون مجاور بوجود آورد و این ترم از پتانسیل دوجفتی جمع پذیر نمی‌باشد، بنابراین وارد کردن آن در شبیه سازی عملاً بسیار مشکل می‌باشد مگر با تقریب خیلی زیاد فقط اثر این نوع از میان کنشها را وارد نمود. بالطبع نتایج دقیق و واقعی از آن بدست نمی‌آید، بنابراین در صورت ارائه مدلی ساده فقط بحث کیفی راجع به این سیستمها می‌توان داشت.

## ۲-۲-۳-۲ سیستمهای ملکولی [1]

در سیستمهای ملکولی همان اصولی که در سیستمهای اتمی بیان شد می‌توان بکار برد و منعی برای آن وجود ندارد جز اینکه پتانسیلهای پیوندهای شیمیائی در حکم فرمهای انرژی درون ملکولی بین اتمها را دارد. پتانسیل نهائی بین ملکولی از طریق محاسبه پتانسیلهای جفتی بین موقعیتهای اتمی از یک ملکول به ملکول دیگر بدست می‌آید:

$$V(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j) = \sum \sum V_{ab}(r_{ab})$$

$\Omega_i, \Omega_j$  در واقع جهت فضائی و قرار گیری ملکول می‌باشد.

## ۲-۳-۳-۲ سیستمهای شبکه‌ای [1]

سیستم شبکه‌ای دارای درجه آزادی کمتری می‌باشد، این گونه از سیستمها اساسا جابجائی های کمتری از خود نشان میدهند و ذرات در جایگاههای شبکه بصورت غیر قابل انعطاف واقع شده‌اند. مدل شبکه اولین بار برای سیستمهای خیلی ساده (اسپین) با استفاده از مدل آیزینگ بکار رفته است، البته بایستی توجه کرد که مدل شبکه در ترکیباتی نظیر پلیمرها نیز مورد استفاده قرار گرفته است و در مورد سیستمهای پیچیده این مورد اولین آنها می‌باشد. بعد از این مطالعات دیگری روی ترکیباتی نظیر آمفی فیلها و مخلوط آنها با آب و روغن ارائه شده است. همینطور تحقیقاتی درباره ترکیباتی پیچیده نظیر پروتئینها صورت گرفته است. حال هر نوع ترکیبی را که با مدل شبکه مورد مطالعه قرار دهیم باید اجزای آن در جایگاههای شبکه قرار گیرد، چرخش و انتقال برای این اجزا به سختی صورت می‌گیرد و این از خصوصیات یک مدل شبکه است.

## ۲-۳-۴ ساختمان مدل پتانسیل [1]

در ابتدا با بررسی ساختمان ملکولهای دو اتمی و چند اتمی و میان کنشها بین این ملکولها می‌توان پتانسیلهای اتم-اتم را بصورت منحصر به فرد مورد بررسی قرار داد، هر نوع میان کنش از یک جایگاه به جایگاهی دیگر در محدوده پتانسیل برد کوتاه می‌تواند با پتانسیل لنارد-جونز مدل شود، برای هر میان کنش اتم-اتم منحصر به فرد و مستقل پارامتر پتانسیل خالص با  $\epsilon$  و  $\sigma$  نشان داده می‌شود. میان کنشها بین اتمهای غیر متشابه در دو ملکول مختلف بصورت تقریبی می‌تواند با استفاده از قانون لوزنر-برتولت تعیین شود [1]:

$$\epsilon_{ab} = [\epsilon_{aa}\epsilon_{bb}]^{1/2}$$

$$\sigma_{ab} = 1/2 [\sigma_{aa} + \sigma_{bb}]$$

محاسبه این پارامترهای تقریبی کیفی می‌باشد اما می‌تواند در شبیه سازی برای وارد کردن پتانسیلهای بین ملکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد. روشهای متعددی جهت تعیین پارامترهای پتانسیل لنارد-جونز موجود می‌باشد (روشهای نیمه تجربی و همینطور ab-initio)، بنابراین با بکار بستن یکی از این روشها و پیدا کردن مقادیر پارامترهای معادله پتانسیل بین ذرات می‌توان سیستم مزبور را شبیه سازی نمود. برای شبیه سازی یک سیستم ملکولی با فرض غیر انعطاف بودن، حرکات ملکولی را می‌توان تحت دو عنوان در نظر گرفت و بررسی کرد. یکی جابجائی در فضای مختصات کارتزین مربوط به مرکز جرم می‌باشد و دیگری منظور کردن زوایای چرخش یک ملکول می‌باشد که با زوایای اولر قابل توضیح می‌باشد، بنابراین انتقال در فضا برای ملکول، اینگونه حل می‌شود. حال چه شبیه سازی از نوع دینامیک ملکولی باشد و یا مونت کارلو تفاوتی نخواهد کرد و پتانسیل بین ملکولی را نیز می‌توان از پتانسیل اتم به اتم از یک ملکول به ملکولی دیگر محاسبه نمود. در واقع، جهت محاسبه پتانسیلهای بین ملکولی، از معادله لنارد-جونز استفاده شده است به نحوی که پارامترهای این پتانسیل اتم به اتم بین دو ملکول تعریف شده است.

## ۲-۲-۳-۵ سازگاری مدل پتانسیل [1]

تخمین در پارامترهای معادله مربوط به پتانسیل در فاز گازی، مایع و جامد، از مقایسه با نتایج تجربی بدست خواهد آمد. روش کار به این صورت است که پس از تصحیح پتانسیل از طریق مقایسه با نتایج تجربی مجدداً نتایج حاصل از پتانسیل اصلاح شده با نتایج تجربی مقایسه می‌شود، اگر باز هم نیاز باشد این چرخش در محاسبات تکرار خواهد شد. ضریب دوم ویریا از این جهت می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد تا معیاری مناسب برای این مقایسه باشد :

$$B_2 = -2\pi/\Omega^2 \iiint r_{ij}^2 dr_{ij} d\Omega_i d\Omega_j [\exp(-V(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j)/KT) - 1]$$

## ۲-۲-۳-۶ شرایط مرزی [1]

استفاده از شرایط مرزی جهت از بین بردن اثر دیواره می‌باشد، با توجه به محدودیت در نظر گرفته شده که همان محدودیت در حجم می‌باشد (در هر شرایطی بالاخره ابعاد ثابت و محدود می‌باشد) اثر دیواره وارد خواهد شد، بنابراین محاسبات را بایستی به گونه‌ای انجام دهیم و طوری در نظر بگیریم که دیواره در آن نقشی نداشته باشد و اثر آن حذف شده باشد. شرایط مرزی می‌تواند تناوبی و یا غیر تناوبی باشد و این مسئله به نوع سیستم بستگی دارد. برای هر فضایی (مکعبی، کروی و ...) قادر خواهیم بود شرایط مرزی را اعمال کنیم و محدودیتی از این بابت نداریم.

## ۲-۲-۳-۷ پتانسیل قطع [1]

مهمترین بخش در شبیه سازی، محاسبات پتانسیل بین ذرات می‌باشد. منظور کردن تمام جملات پتانسیل به جهت کم اهمیت بودن آنها در محاسبات و افزایش میزان محاسبات که خود باعث طول شدن مدت شبیه سازی می‌گردد غیر ضروری به نظر می‌رسد. یکی از مهمترین تقریباتها که خیلی معمول و مرسوم است و تقریب مناسبی می‌باشد تقریب جمع پذیری جفتی است و بر اساس تعریف مفهوم آن این است که همواره تاثیرات پتانسیل بین دو ذره در محاسبات وارد می‌شود و از جملات بالاتر صرف نظر می‌شود. اما این کافی نیست چون تحت این تقریب باز هم تعداد جملات پتانسیل خیلی زیاد است و اگر همه میان کنشها را نیز بخواهیم در نظر بگیریم غیر ممکن خواهد بود، از این رو معمولاً پتانسیلی به نام پتانسیل قطع معرفی می‌شود و مفهوم این پتانسیل بر اساس فاصله بین ذرات تعریف می‌شود به گونه‌ای که یک حد برای فاصله تعیین می‌گردد که از آن حد بالاتر دیگر مقداری برای پتانسیل منظور نمی‌گردد. البته پر واضح است که این تقریب با توجه به کاهش میزان پتانسیل در مقابل افزایش فاصله بین ذرات می‌تواند بکار رود. حد این پتانسیل برای هر سیستمی از طریق آزمایش و خطا بدست می‌آید و ثابت نمی‌باشد. این پتانسیل برای هر مسئله بصورت خاص تعیین می‌گردد و از نسبت پیکربندی‌های پذیرش شده در این جهت استفاده می‌شود تا بهتر بتوان میزان پتانسیل قطع را محاسبه نمود.

شبه سازی، نتایج میکروسکوپی و اطلاعات آن را با توجه به سطوح اتمی و ملکولی ارائه می‌دهد. این مسئله در واقع همان اصلی است که مکانیک آماری مویید آن می‌باشد و از متوسط گیری روی حالات میکروسکوپی می‌توان اطلاعاتی راجع به دما، فشار، انرژی داخلی و ... را بدست آورد. برای یک سیستم  $N$  اتمی، فضا  $6N$  بعدی خواهد بود. علامت  $\Gamma$  برای هر نقطه خاص در فضای فاز به کار برده می‌شود. فرض بر این است که مقدار یک کمیت فیزیکی مثل  $A$  (که می‌تواند انرژی پتانسیل باشد) بصورت تابعی از  $\Gamma$  نوشته می‌شود. با گذشت زمان سیستم متحول می‌شود و  $\Gamma$  تغییر می‌یابد، بنابراین  $A(\Gamma)$  نیز تغییر خواهد کرد. این دلیل بر این نقطه نظر است که کمیت فیزیکی مشاهده پذیر  $A_{obs}$  واقعا یک متوسط زمانی از  $A(\Gamma)$  می‌باشد که در محدوده طولانی از زمان بدست می‌آید:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{time} = \langle A(\Gamma) \rangle_{time}$$

$$A_{obs} = \lim_{\tau_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_{obs}} \int_0^{\tau_{obs}} A(\Gamma(t)) dt$$

این معادله تحول زمانی را نشان می‌دهد. معادلات نیوتن در حرکت برای یک سیستم کلاسیک ساده شناخته شده است. آنها سیستمهایی هستند که فقط حل آنها بیش از یک معادله دیفرانسیل نمی‌باشد، حل آنها در کامپیوتر انجام می‌شود تا به یک صحت مورد دلخواه با تعداد معدودی از ذرات برسیم (مثلا ۱۰۰۰ ملکول)، البته این عدد از مقدار میکروسکوپی واقعی ( $10^{23}$  ملکول) بسیار دور می‌باشد، همچنین محاسبه متوسط زمانی برای یک زمان نامحدود امکان پذیر نمی‌باشد اما برای یک مدت طولانی از زمان ولی محدود ممکن است. این فرایند همان چیزی است که دینامیک ملکولی انجام می‌دهد. در حقیقت معادله حرکت معمولا قدم به قدم در یک مدت طولانی از زمان با گامهای زمانی به طول  $\delta t = \tau_{obs}/\tau_{obs}$  اتفاق می‌افتد:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{time} = 1/\tau_{obs} \sum A(\Gamma(\tau))$$

$\tau$  یک کمیت پیوسته نمی‌باشد در حالی که  $\tau_{obs}$  یک کمیت پیوسته است. محاسبه متوسط زمانی بوسیله دینامیک ملکولی تا زمانی که تعداد ملکولها در حد قابل قبول زیاد نباشد، نمی‌تواند رهیافتی از خواص ترمودینامیکی داشته باشد تا بسادگی بر نتایج مکانیک آماری منطبق باشد. گیبس جایگزینی متوسط مجموعه‌ای را به جای متوسط زمانی پیشنهاد نمود به گونه‌ای که هر مجموعه، مجموعه‌ای از نقاط  $\Gamma$  در فضای فاز می‌باشد. نقاط با توجه به مقدار تابع دانسیته احتمال برابر با  $\rho(\Gamma)$  توزیع خواهند شد. این تابع برای حالات مختلف از یک سیستم میکروسکوپی ( $NVT, NPT, \dots$ ) تعریف خواهد شد:

$$\rho_{ens}(\rho_{NVT}, \rho_{NPT}, \dots)$$

انطباق فرمولاسیون برای وقتی متوسط مجموعه‌ای را جایگزین متوسط زمانی می‌کنیم و جای آن بکار می‌بریم بصورت زیر در می‌آید:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{ens} = \langle A | \rho_{ens} \rangle$$

$$A_{\text{obs}} = \sum A(\Gamma) \rho_{\text{ens}}(\Gamma)$$

$\langle A | \rho_{\text{ens}} \rangle$  نمادی است که وابستگی متوسط کمیت را به  $\rho$  و  $A$  نشان می‌دهد. اگر  $W_{\text{ens}}$  تابع وزنی و  $Q_{\text{ens}}$  تابع تقسیم باشد، آنگاه داریم:

$$\rho_{\text{ens}}(\Gamma) = Q_{\text{ens}}^{-1} W_{\text{ens}}(\Gamma)$$

$$Q_{\text{ens}} = \sum W_{\text{ens}}(\Gamma)$$

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \sum W_{\text{ens}}(\Gamma) A(\Gamma) / \sum W_{\text{ens}}(\Gamma)$$

اگر شرایط زیر مهیا باشد متوسط زمانی با مجموعه‌ای برابر خواهد بود:

الف) تابع دانسیته احتمال  $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$  در سیر تحول زمانی سیستم ثابت باشد و تغییر نکند.

ب) تحت هر شرایطی در شروع توزیع  $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$  گرایش به حالت ایستا در حل فرایند شبیه‌سازی وجود دارد.

ج) در اینجا بایستی بحثی راجع به نظریه ergodic داشته باشیم هر چند برای سیستم‌های واقعی به هیچ وجه ارزیابی آن ممکن نمی‌باشد اما می‌توان روی متوسط مجموعه‌ای و متوسط زمانی صحت این نظریه را بررسی کرد. با توجه به داده‌هایی که از هر دو روش متوسط‌گیری در مکانیک آماری و شبیه‌سازی (دینامیک ملکولی و مونت کارلو) بدست می‌آید می‌توان تأییدی بر این نظریه داشت. این تئوری در واقع برابری متوسط زمانی و متوسط مجموعه‌ای برای یک کمیت فیزیکی می‌باشد، بنابراین در تحلیل و بررسی نتایج شبیه‌سازی همواره بایستی به نکته‌ای که در این نظریه وجود دارد توجه داشت تا اعتبار نتایج حاصل از شبیه‌سازی تأیید گردد. معادله‌ای که بیان گر این نظریه می‌باشد به قرار زیر است:

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{ens}} = 1/\tau_{\text{obs}} \sum A(\Gamma(\tau))$$

همینطور که بطور ضمنی بیان شد تکنیکی از شبیه‌سازی که متوسط روی مجموعه‌ها در آن وارد می‌شود به نام مونت کارلو شناخته شده است که این تکنیک در مقابل تکنیک دینامیک ملکولی قرار دارد. در بخش‌های بعدی این دو نوع از شبیه‌سازی را بطور مستقل مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

## ۲-۲-۵ دینامیک ملکولی [1]

این روش از شبیه‌سازی تکنیک حل معادلات کلاسیک برای سیستم  $N$  ذره‌ای با پتانسیل  $V$  بین ملکولها می‌باشد. با روشهای مختلف این معادلات حل می‌شوند اما فرم معمول آنها معادلات لاگرانژ می‌باشد:

$$d/dt (\partial L / \partial q'_k) - (\partial L / \partial q_k) = 0$$

$$F = \nabla L$$

در روش دینامیک ملکولی کوشش بر این است تا در زمان  $t + \delta t$  مقادیر مختصات و سرعت را با صحت زیاد پیدا کنیم. معادله قدم به قدم حل می‌شود و اساس تعیین  $\delta t$  که گام زمانی می‌باشد مشخصه روش شبیه‌سازی می‌باشد. بطور کلی مقدار  $\delta t$  در مقایسه با زمانی که ملکول در طول خود حرکت می‌کند به مراتب کوچکتر می‌باشد. راجع به این پارامتر مطالعات مروری



مختلفی صورت گرفته است. اگر مسیر کلاسیکی پیوسته باشد آنوقت تخمین موقعیت و سرعتها در زمان مورد نظر ( $t + \delta t$ ) ممکن خواهد بود و با بسط تیلور حول زمان  $t$  بدست می آید :

$$r^p_{(t+\delta t)} = r_{(t)} + \delta t v_{(t)} + \frac{1}{2} \delta t^2 a_{(t)} + \dots$$

$$v^p_{(t+\delta t)} = v_{(t)} + \delta t a_{(t)} + \frac{1}{2} \delta t^2 b_{(t)} + \dots$$

$$a^p_{(t+\delta t)} = a_{(t)} + \delta t b_{(t)} + \dots$$

$$b^p_{(t+\delta t)} = b_{(t)} + \dots$$

اندیس  $p$  مربوط به میزان پیش بینی شده می باشد و اندیس  $c$  در روابط زیر مربوط به مقدار محاسبه شده است. میزان خطا از مقدار واقعی بصورت زیر نشان داده می شود :

$$\Delta a_{(t+\delta t)} = a^c_{(t+\delta t)} - a^p_{(t+\delta t)}$$

و از آنجا داریم :

$$r^c_{(t+\delta t)} = r^p_{(t+\delta t)} + c_0 \Delta a_{(t+\delta t)}$$

$$v^c_{(t+\delta t)} = v^p_{(t+\delta t)} + c_1 \Delta a_{(t+\delta t)}$$

$$a^c_{(t+\delta t)} = a^p_{(t+\delta t)} + c_2 \Delta a_{(t+\delta t)}$$

$$b^c_{(t+\delta t)} = b^p_{(t+\delta t)} + c_3 \Delta a_{(t+\delta t)}$$

شکل کلی و قدم به قدم در شبیه سازی دینامیک ملکولی بر اساس الگوریتم predictor-corrector می باشد و در زیر خلاصه شده است :

الف) مقادیر موقعیت مکانی  $r$ ، سرعتها، شتابها و ... مربوط به ذرات در زمان  $(t + \delta t)$  با استفاده از مقادیر جاری آن تعیین می گردد.

ب) مقدار نیرو و شتاب برای موقعیت مکانی جدید ارزیابی می شود.

ج) مقادیر موقعیت، سرعت و شتاب با توجه به شتاب جدید تصحیح می گردد.

د) قبل از اینکه به مرحله الف برای گام بعدی در شبیه سازی برگردیم مقادیر متغیری مثل انرژی، ویرال و درجه پارامترها محاسبه می شود تا برای شمارش روی متوسط زمان آماده باشد.

مدل ساده predictor-corrector تنهای یکی از الگوهای احتمالی است که می توان برای شبیه سازی MD داشت، بنابراین با گستردگی فراوانی که روی اشکال الگوریتم در این تکنیک وجود دارد باید دید چه الگوریتمی بهترین و مناسبترین است. در زیر لیستی از خصوصیات که یک الگوریتم شبیه سازی باید داشته باشد آمده است :

الف) باید سریع باشد و به حافظه کمتری نیاز داشته باشد.

ب) باید الگوریتم به گونه ای طراحی شده باشد که امکان استفاده از  $\delta t$  برای یک زمان طولانی میسر باشد.

ج) بایستی دوگانگی در مسیر کلاسیک را حتی المقدور به هم نزدیک کند.

د) باید الگوریتم مورد نظر شرط پایستاری انرژی و اندازه حرکت را داشته باشد و از طرفی دیگر نسبت به زمان هم برگشت پذیر باشد.

ه) بایستی این الگوریتم ساده در شکل و ضریح و ساده در برنامه باشد.

صحت و پایداری مدل و الگوریتم شبیه سازی با میزان خطاها بصورت موضعی و کلی اندازه گیری می شود و الگوریتم توسط یک سیستم ساده مثل نوسانگر هماهنگ آزمایش می گردد. مهمترین روشی که امروزه بکار می رود پایه گذار آن ولت بود. این روش حل مستقیم معادلات درجه دوم است و بر اساس فضای مختصات  $r(t)$  و شتاب  $a(t)$  و موقعیت  $r(t-\delta t)$  از یک گام قبل قابل تحلیل و بررسی می باشد. معادله برای مختصات پیشرفته به صورت زیر نوشته می شود:

$$r(t+\delta t) = 2r(t) - r(t-\delta t) + \delta t^2 a(t)$$

با استفاده از بسط تیلور داریم:

$$r(t+\delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \dots$$

$$r(t-\delta t) = r(t) - \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \dots$$

محاسبه سرعتها جهت محاسبه مسیر لازم نمی باشد و ضروری نیست اما برای تخمین انرژی جنبشی مفید می باشد. معادله سرعت از روابط زیر استنتاج می شود:

$$V(t) = [r(t+\delta t) - r(t-\delta t)] / 2 \delta t$$

نکاتی که در شبیه سازی MD برای یک ملکول حتما باید در نظر گرفته شود به قرار زیر است:

الف) در بررسی حرکت کلاسیکی یک ملکول دامنه ارتعاش نسبت به ابعاد ملکولی کوچک می باشد بنابراین اثر ارتعاش را معمولا در محاسبات منظور نمی کنیم.

ب) در فیزیک کلاسیک این مسئله خیلی مرسوم و طبیعی می باشد که حرکات ملکولی به حرکت انتقالی مرکز جرم و چرخش حول آن تقسیم شود.

ج) اولین چیزی که در شبیه سازی MD بایستی چک شود پایستگی در انرژی می باشد.

د) برای یک سیستم ساده با پتانسیل L-J افت و خیز از مرتبه ۱ در مقابل  $10^4$  معمولا قابل قبول می باشد. اما اگر در یک ملکول چند اتمی بخواهیم تقریب کمتری بکار ببریم لازم است تا علاوه بر منظور کردن کشش پیوندهای داخلی ملکول خمشها و پیچشهای ملکولی را هم منظور کنیم، البته استفاده از تاثیر حرکات پیچشی در بررسی ملکولهای آلی با زنجیره های طویل می تواند کاربرد داشته باشد.

ه) با کاهش گام زمانی در شبیه سازی MD افت و خیز نیز کاهش می یابد.

در پایان این بخش یادآور می شویم که بطور کلی دو دسته الگوریتم برای حل معادلات حرکت وجود دارد، یکی از آنها روش Gear predictor-corrector می باشد و دیگری شبه ولت می باشد. هر دوی این الگوریتمها نیاز به ارزیابی نیرو در هر گام

زمانی دارند. الگوریتمهای شبه ورلت ساده تر هستند و بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند از طرفی دیگر الگوریتم Gear حداقل سه برابر به حافظه بیشتری نیاز دارد از این رو به نظر می رسد این نوع الگوریتم جهت محاسبات شبیه سازی مناسبتر باشد.

## ۲-۲-۶ روشهای مونت کارلو [1]

روشهای مونت کارلو توسط وان نیومن ، اولام و متروپولیس در اواخر جنگ جهانی دوم برای مطالعه نفوذ نوترون در مواد شکافت پذیر گسترش یافت. انتخاب اسم مونت کارلو از این جهت می باشد که استفاده وسیعی از اعداد تصادفی در محاسبات صورت می گیرد و اولین بار متروپولیس این واژه را در عنوان مقاله اش در سال ۱۹۴۷ بکار برد. روشهای مونت کارلو جایگزینی از آنالیز ریاضی با روشهای تقریبی در کامپیوترهای ارقامی با الگوریتمهای خاص آن می باشد. قبل از هر کس ریاضی دانان به اهمیت این روش پی بردند و در حل خیلی از مسائل ریاضی از جمله محاسبه عدد  $\Pi$  از آن استفاده کردند. از استفاده های مهم این روش حل انتگرالهایی است که حل تحلیلی و صریحی ندارند یا حل بسیار مشکلی دارند، از این رو اهمیت این روش در هر رشته ای می تواند مطرح باشد. کاربرد روشهای مونت کارلو (تولید اعداد تصادفی) در علوم را می توان به دو موضوع طبقه بندی نمود:

الف) روشهای انتگرال گیری

ب) روشهای شبیه سازی

روشهای محاسبه انتگرال با استفاده از تکنیکهای مونت کارلو:

الف) روش ضربت و خطا

در این روش تابع مورد نظر توسط یک مستطیل محاط می شود و سپس با تولید اعداد تصادفی دو بعدی این مسئله بررسی می شود که در هر بار به ازای تولید یک جفت عدد تصادفی در محدوده دامنه و برد تابع (که بر اساس حد انتگرال قابل تعیین است) آیا این نقطه با این طول و عرضی که با استفاده از یک تابع توزیع پیوسته و یکنواخت بدست آمده است در محدوده محور طولها و مقدار تابع قرار دارد یا این که خارج از آن واقع است. از روی نسبت نقاط داخل این محدوده به کل نقاط تعیین شده به روش تولید اعداد تصادفی می توان مساحت زیر منحنی را پیدا نمود.

ب) نمونه گیری انتگرال میانگین

در این روش تابع توزیعی که مورد استفاده قرار می گیرد یکنواخت نمی باشد و سعی می شود بهترین همخوانی بین تابع توزیع و تابع مورد نظر وجود داشته باشد و این مسئله باعث می شود تا خیلی سریعتر با تعداد کمتری از نقاط به جواب قابل قبولی برسیم. روش ریاضی که مورد استفاده قرار می گیرد به قرا زیر است:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{f(x)}{\rho(x)} \right] \rho(x) dx$$

$p(x)$  در رابطه فوق تابع دلخواه دانسیته احتمال می‌باشد. با توجه به توضیحات بالا لازم است تا اعداد تصادفی ( $\xi$ ) با شکل این توزیع در محدوده  $X_1$  تا  $X_2$  تولید شود، بنابراین:

$$F = \left\langle \frac{f(\xi)}{\rho(\xi)} \right\rangle_{\text{trials}}$$

اگر تابع دانسیته را یکنواخت در نظر بگیریم در نتیجه آن داریم:

$$F \cong \frac{x_2 - x_1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} f(\xi)$$

برای حل انتگرالهای چند بعدی در مکانیک آماری این روش با یک انتخاب مناسب از  $\rho(x)$  می‌تواند تنها راه معقول باشد. جهت ارزیابی انتگرال پیکربندی  $Z_{NVT} = \int dr \exp(-\beta v)$  که برای یک سیستم با تعداد ملکول  $N$  در حجم مکعبی به ضلع  $l$  بایستی مراحل زیر طی شود:

الف) مشخص کردن نقاط با اعداد تصادفی جهت تعریف فضای پیکر بندی که برای مشخص کردن هر نقطه در فضای  $N$  بعدی،  $3N$  عدد تصادفی لازم است تا مختصات تعریف شود.

ب) انرژی پتانسیل  $v(\tau)$  و همچنین فاکتور بولتزمن برای این فضای پیکربندی باید محاسبه شود.

این روش برای آزمونهای پیکربندی مختلف با تعریف مختصات جدید تکرار می‌شود و بر این اساس انتگرال پیکر بندی محاسبه می‌شود. در واقع تعداد آزمونها آنقدر افزایش می‌یابد ( $\tau_{\max}$ ) تا اینکه تخمین  $Z_{NVT}$  از صحت دلخواهی برخوردار باشد. البته ما مجبور نیستیم تا تمام  $10^{3N}$  تابع را ارزیابی کنیم. برای یک تخمین صحیح از  $Z_{NVT}$  در یک مایع چگال از روش متوسط‌گیری نمونه به طور یکنواخت استفاده می‌شود. مشکلاتی که در محاسبه انتگرال پیکربندی وجود دارد روی متوسط‌گیری مجموعه‌ای نیز ظاهر می‌شود. معادلات مربوط به این مسئله بصورت زیر است:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int dr A \exp(-\beta v)}{\int dr \exp(-\beta v)} \approx \frac{\sum A(\tau) \exp(-\beta v(\tau))}{\sum \exp(-\beta v(\tau))}$$

تخمین کمیت متوسط  $\langle A \rangle_{NVT}$  با توجه به محاسبه جداگانه صورت و مخرج از طریق متوسط‌گیری نمونه با تابع یکنواخت صورت می‌گیرد.

جهت راحتی بیشتر در محاسبات برای مایعات چگال معمولاً از روش دیگری استفاده می‌شود که در این روش فضای مختصات با توجه به تابع توزیع غیر یکنواخت مناسب انتخاب می‌شود. این روش به نام نمونه‌گیری معتبر نامیده می‌شود. این تکنیک اعداد تصادفی را با توزیع  $\rho(x)$  انتخاب می‌کند. همین مسئله باعث می‌شود که تابع به گونه‌ای مورد استفاده قرار گیرد که در ناحیه‌ای که سهم بیشتری در انتگرال دارد اعداد تصادفی تولید کند. اگر یک مجموعه کانونی را در نظر بگیریم در این حالت انتگرال بصورت زیر خواهد بود:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int d\Gamma \rho_{NVT}(\Gamma) A(\Gamma)$$

و از آنجا با توجه به تابع  $f = \rho_{NVT} A$  نمونه گیری پیکربندی صورت می گیرد و می توان انتگرال را بصورت زیر تخمین زد

$$\langle A \rangle_{NVT} = \left\langle \frac{A \rho_{NVT}}{\rho} \right\rangle_{\text{trials}}$$

برای بیشتر توابع  $A(\Gamma)$  جمله انتگرال جایی که  $\rho_{NVT}$  با معنی باشد مفهوم خواهد داشت. در این حالت انتخاب مناسب  $\rho = \rho_{NVT}$  می تواند تخمین خوبی از انتگرال ارائه دهد. البته این منطق همواره درست نمی باشد و گاه انتخاب ما از تابع توزیع  $\rho(\Gamma)$  چیز دیگری است. اساس این روش که  $\rho = \rho_{NVT}$  باشد توسط متروپولیس مورد بررسی قرار گرفته است. کاری که باید در این جهت صورت گیرد یافتن روشی برای مشخص کردن و تولید حالت های تصادفی می باشد به گونه ای که در پایان شبیه سازی هر حالت با احتمالی که به آن اختصاص داده شده اشت اتفاق بیافتد. حل این مسئله زنجیره مارکوف را برای حالت های مایع بوجود می آورد که تابع توزیع محدود کننده آن  $\rho = \rho_{NVT}$  است. یک زنجیره مارکوف رشته ای از آزمون های پیکربندی است که دو شرط زیر را اعمال می کند:

الف) هر یک از آزمونها تعلق به یک مجموعه  $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m, \Gamma_n, \dots\}$  دارد که فضای حالت نامیده می شود.

ب) پیامد هر آزمون پیکربندی فقط بستگی به پیامد آزمون بلافاصله قبل از آن دارد.

دو حالت  $\Gamma_m, \Gamma_n$  با تابع احتمال انتقال  $\pi_{mn}$  به هم مربوط می شوند که در واقع این تابع احتمال رفتن از حالت  $m$  به  $n$  می باشد. دانسیته احتمال در حد بصورت زیر بدست می آید:

$$\rho = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \rho(1) \pi^\tau$$

با توجه به تعریف رابطه  $\sum_m \rho_m \pi_{mn}$  می توان شرط برگشت پذیری میکروسکوپی را نوشت:

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}$$

اگر دو حالت  $m$  و  $n$  دو حالت جدا باشند برای محاسبه احتمال انتقال دو راه حل داریم:

$$\begin{array}{lll} \pi_{mn} = \alpha_{mn} & \rho_n \geq \rho_m & m \neq n \\ \pi_{mn} = \alpha_{mn} (\rho_n / \rho_m) & \rho_n < \rho_m & m \neq n \end{array}$$

این مسئله مهم خواهد بود که احتمال برای یک مایع که بخواهد در حالت یکسان باقی بماند چیست. برای محاسبه این احتمال رابطه زیر را داریم:

$$\pi_{mm} = 1 - \sum_{m \neq n} \pi_{mn}$$

در روابط فوق  $\alpha_{mn}$  یک ماتریس اتفاقی می باشد (  $\alpha_{nm} = \alpha_{mn}$  ) که اغلب تحت عنوان ماتریس زنجیره مارکوف نامیده

می شود. خواص تقارنی  $\alpha_{mn}$  برای هر سه حالت بکار می رود. (  $\rho_n = \rho_m$  ,  $\rho_n < \rho_m$  ,  $\rho_n > \rho_m$  )

## ۲-۲-۶-۱ روشهای شبیه سازی مونت کارلو

روشهای شبیه سازی مونت کارلو در کوانتم، مکانیک آماری، الکتروشیمی و ... بطور وسیعی بکار می‌رود. یکی از مهمترین الگوریتمهای اساسی که در مکانیک آماری مورد استفاده قرار می‌گیرد الگوریتمی است که برای اولین بار مترپولیس و همکارانش معرفی کردند که به همین نام معروف شد. البته استفاده از روشهای حل انتگرال در بسیاری از مقالات تحت عنوان شبیه سازی مونت کارلو مورد استفاده قرار گرفته است. الگوریتم مترپولیس در شبیه سازی مایعات، گازها و فیزیک حالت جامد بعنوان الگوریتم پایه مطرح است از این رو پرداختن به آن ضروری به نظر می‌رسد.

### ۲-۲-۶-۱-۱ الگوریتم مترپولیس

در روش مترپولیس نیاز به یک ماتریس اتفاقی به نام  $\alpha_{m,n}$  داریم و این یک ماتریس انتقال است تا سیستم را از یک حالت مثل  $m$  به هر حالت دیگری مثل  $n$  با احتمال برابر در همسایگی آن منتقل کند. با در نظر گرفتن آزادی در انتخاب  $\alpha_{m,n}$  و تنها داشتن شرط  $\alpha_{m,n} = \alpha_{n,m}$  می‌توان ماتریس انتقال را تعریف نمود. برای ساختن یک حالت همسایه  $n$  یک اتم ( $i$ ) به صورت اتفاقی باید انتخاب شود و از موقعیتش در  $\Gamma_i^m$  با احتمالی یکسان برای هر نقطه به نقطه‌ای در داخل جعبه شبیه سازی مورد نظر منتقل گردد که مختصات آن  $\Gamma_i^n$  می‌باشد. در محاسبات کامپیوتری تعداد بسیار زیادی از موقعیتهای جدید اما محدود تعریف می‌شود که برابر با  $N_R$  می‌باشد. برای اتم  $i$  ام در این حالت  $\alpha_{m,n}$  بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\begin{aligned} \Gamma_i^n \in \mathcal{R} & \quad \alpha_{m,n} = 1/N_R \\ \Gamma_i^n \notin \mathcal{R} & \quad \alpha_{m,n} = 0 \end{aligned}$$

بالاترین مقدار جابجائی برابر  $\delta r_{\max}$  تعریف می‌شود که این پارامتر تعیین کننده ابعاد ناحیه سلول واحد است، همچنین کنترل کننده چرخه مارکوف می‌باشد. الگوریتم تولید اعداد تصادفی جهت تعریف مختصات جدید باید به گونه‌ای باشد که میزان جابجائی حداکثر برابر  $\delta r_{\max}$  باشد، بنابراین اگر متغیر random عدد تصادفی در بازه  $[0,1]$  باشد آنگاه:

$$\begin{aligned} r_x^{\text{new}} &= r_x^i + (2 * \text{random} - 1) * \delta r_{\max} \\ r_y^{\text{new}} &= r_y^i + (2 * \text{random} - 1) * \delta r_{\max} \\ r_z^{\text{new}} &= r_z^i + (2 * \text{random} - 1) * \delta r_{\max} \end{aligned}$$

نسبت عناصر ماتریس انتقال وابسته به مقدار نسبی احتمال حالت  $m$  به  $n$  دارد.  $(\rho_m / \rho_n)$  در این باره دو وضعیت را باید در نظر بگیریم. اگر حرکت با کاهش در انرژی همراه باشد  $\delta v_{nm} = v_n - v_m \leq 0$  سپس  $\rho_n \geq \rho_m$  می‌باشد آنگاه پذیرش حالت صحت خواهد داشت و اگر  $\delta v_{nm} > 0$  باشد آنگاه  $\rho_n < \rho_m$  و تابع توزیع بولتزمن پذیرش می‌باشد (نمایش  $\delta v_{nm}$  به جای  $\delta v_{nm}(\Gamma_m)$  به صورت اختصار بکار می‌رود) برای محاسبه و تعیین  $\delta v_{nm}$  نیازی نیست تا محاسبات انرژی پیکر بندی برای حالت  $i$  ام مجدداً بطور کامل انجام شود و فقط این محاسبات را برای اتم  $i$  ام که جابجا شده است مجدداً انجام می‌دهیم:

$$\delta v_{nm} = \sum_{j=1}^N v(r_{ijn}) - \sum_{j=1}^N v(r_{ijm})$$

محاسبه پتانسیل برای میان کنش اتم 1 ام در قبل و بعد از جابجائی با همسایه‌هایش در محدوده فرکانس قطع تعیین می‌گردد و پتانسیل بین ذرات همانطور که در قبل نیز توضیح داده شده است بالاتر از این فاصله برابر صفر منظور می‌گردد. اما اثرات اتمهایی که در فواصل دورتر از فرکانس قطع واقع شده‌اند باید به نحوی در محاسبات انرژی وارد شود از این جهت کل این اثرات را با تخمینی از یک میدان متوسط از آنها می‌توان به صورت یک جمله به پتانسیل اضافه نمود. این میدان برای تمام پیکربندی‌ها قاعدتاً یکسان اعمال می‌شود از این رو تاثیرات آن در محاسبه اختلاف پتانسیل بین دو فضای پیکربندی منظور نمی‌گردد و نقشی در محاسبه تغییر در انرژی پیکربندی‌ها نسبت به هم ندارد. اگر حرکت و جابجائی برای تولید فضای پیکر بندی جدید با کاهش در انرژی همراه باشد آنگاه احتمال برای قرار گرفتن سیستم در حالت  $m$  بزرگتر از احتمال جهت قرارگیری در حالت  $n$  از سیستم دارد بنابراین حالت جدید  $n$  و فضای پیکربندی جدید قابل قبول خواهد بود و اگر جابجائی با افزایش انرژی همراه باشد در این صورت پذیرش حرکت باید از طریق نسبت احتمالات  $\rho_n / \rho_m$  برای دو حالت بدست بیاید. این نسبت با استفاده از توزیع بولتزمن از اختلاف انرژی بصورت زیر تعیین می‌گردد :

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{\exp(-\beta v_n) / Z_{NVT}}{\exp(-\beta v_m) / Z_{NVT}} = \text{EXP}(-\beta \delta v_{nm})$$

حرکت در صورتی مورد پذیرش قرار می‌گیرد که احتمال  $\rho_m / \rho_n$  را به طریق آماری بررسی نمائیم. این احتمال باید با یک عدد تصادفی که در الگوریتم در بازه یکنواخت  $[0,1]$  تولید می‌شود، مقایسه گردد و اگر عدد تصادفی کوچکتر از این احتمال باشد حالت جدید سیستم مورد قبول قرار می‌گیرد در غیر این صورت این فضای پیکربندی مردود اعلام می‌گردد و مورد پذیرش واقع نمی‌شود، اگر یک نقطه در محدوده زیر منحنی را داشته باشیم و عدد تصادفی مورد نظر  $\xi_1$  باشد حرکت قابل قبول است و اگر  $\xi_2$  آنچه باشد که انتخاب شده است حذف پیکر بندی جدید را خواهیم داشت. همانطور که قبلاً نیز توضیح داده شده است حداکثر جابجائی تصادفی برای هرملکول برابر  $\delta r_{\max}$  می‌باشد. اگر این پارامتر خیلی کوچک باشد احتمال فضای پیکربندی مورد پذیرش بیشتر خواهد بود اما ایراد آن این است که گسترش مایع در فضای فاز به آهستگی صورت می‌گیرد. اگر پارامتر حرکت و جابجائی خیلی بزرگ انتخاب شود تقریباً اکثر پیکر بندی‌های جدید با حذف روبرو خواهند شد و مجدداً نیز مانند حالت قبل نسبت به تولید فضاهای فاز جدید حرکت‌های کمی خواهیم داشت. اصولاً  $\delta r_{\max}$  در حین شبیه سازی تعیین می‌گردد و حدوداً نیمی از آزمونهای پیکربندی مورد پذیرش قرار می‌گیرد اما این یک مسئله قطعی نمی‌باشد که میزان پذیرش حتماً در شرایط بهینه برابر ۵۰ درصد باشد. در روش اصلی متروپولیس یک اتم یا ملکول بصورت تصادفی انتخاب می‌شود و برای تغییر در پیکربندی به یک حالت جدید جابجا خواهد شد. البته با توجه به ماتریس اتفاقی می‌تواند چند ذره یا همه اتمها همزمان جابجا شوند. چپمن و همکارانش به این نتیجه رسیدند که تحول هم زمان چند ذره‌ای سیستم را سریعتر به تعادل خواهد رساند. یک روش دیگر که معمولاً در شبیه سازی مونت کارلو مورد استفاده قرار می‌گیرد این است که انتخاب اتم

جهت تولید پیکر بندی جدید بصورت رشته‌ای و پی در پی صورت می‌گیرد و این کار بر اساس این که اندیس مرتبی به آنها می‌دهیم امکان پذیر می‌باشد و این انتخاب بر روش تصادفی ترجیح داده می‌شود

## ۲-۲-۶-۲ مروری به روش شبیه سازی مونت کارلو در مواد فعال سطحی

در مبحث شبیه سازی مونت کارلو با توجه به آنچه در مورد مدل اتم واقعی در دینامیک مولکولی مطرح گردیده است دیگر جایی برای این مدل وجود نخواهد داشت. تنها مدلی که بطور وسیعی در مقالات متعددی در این زمینه بیان شده است روش استفاده از مدل شبکه فلوری هوگنز است که اولین بار به صورت کارآمدی توسط لارسون در شبکه دو بعدی برای سیستم متشکل از آب، روغن و ماده فعال سطحی یا آمفی فیل مورد استفاده قرار گرفته است [4]. تمام مقالات دیگری نیز که در این زمینه موجود می‌باشد به گونه‌ای از دیدگاه نظری مشابه با کاری که لارسون انجام داده است به مسئله نگاه کرده‌اند. نتایجی که این محقق در مباحث مطرح شده پایان نامه خود به دنبال آن بوده است کمتر دیدگاه نظری صرف فیزیکی داشته است. از این جهت کارهای تحقیقاتی که بعد از آن روی این سیستمها در بخش نظری شیمی- فیزیک مطرح شده است تقریباً همه ایده و نظر جدیدی را مطرح کرده‌اند. شاید به جرات بتوان گفت اساس نگرش آنها و پایه نظری تمام مباحثی که در سالهای متمادی مطرح گردید کاری بوده که لارسون در سال ۱۹۸۰ به عنوان بخش نظری تحقیق خود در دوره دکتری انجام داده است. در سال ۱۹۸۵ لارسون اولین مقاله خود در این مبحث را که پایه تمام کارهای تحقیقاتی اش بود منتشر کرد در این مقاله مدل شبکه دوبعدی مورد نقد و بررسی قرار گرفته است [16]. وی رفتارهای فازی را که از محاسبات مونت کارلو که تعیین شده بود با نتایج حاصل از تقریب شبه شیمیایی مقایسه نمود. همچنین در این مقاله نحوه محاسبه خطا در تخمین انرژی آزاد مطرح گردیده است و رفتارهای فازی و دیاگرام فاز در بعضی از این سیستمها مورد بررسی قرار گرفته است. در مقاله بعدی که وی ارائه داد تاثیر ابعاد شبکه و پارامتر انرژی در سیستمهای مختلفی از ترکیبات آمفی فیل را بصورت HiTj مورد بررسی قرار داده است و از طرفی باگسترش مدل خود از دو بعدی به سه بعدی تمام تغییرات فازی را وابسته به پارامتر انرژی و ابعاد شبکه در بسیاری از سیستمها تحلیل و بررسی نموده است [17]. کارهای بعدی لارسون در گستره وسیعتری از ترکیبات آمفی فیل و مقادیر متفاوتی از پارامتر انرژی و ابعاد شبکه در فاز کریستال مایع صورت گرفته است [18-21]. وی با بررسی دیاگرام فاز در کریستال مایع پی به وجود فازهای مجتمعی از مواد آمفی فیل در بخشهای متفاوتی از دیاگرام فاز شد و با بررسی روی ساختار پیکر بندی متوسط حاصل از شبیه سازی فازهایی مثل فاز مکعبی، لایه‌ای، استوانه‌ای، کروی و ... را در بخشهای خاصی از کسر مولی از سه ترکیب مشاهده نمود. لارسون در تکمیل تحقیقات خود پدیده انتقال فاز را در شرایط مختلف دمایی (یا پارامتر انرژی) و ابعاد شبکه‌ای متفاوت برای سیستمهای متفاوتی از آمفی فیل ها را مورد بررسی قرار داد و مجدداً بحث دیاگرام فاز و شکلهای مختلف فازی را تحت شرایط مختلفی از دما مطرح نمود، به این ترتیب وی توانست دیاگرام فاز دما را بر حسب درصد حجمی ترکیب آمفی فیل بدست آورد. همچنین با توجه به اینکه سیستمهای آمفی فیل دچار خود تجمع می‌شوند قاعدتاً باید فرمهای متفاوتی از آنها را (مونومر، دایمر و  $\pi$  مر) را مشاهده نمود. در مدل شبیه سازی که لارسون انجام داد توانست برای



ترکیبات متفاوتی از  $HiTj$  ها کسر هر  $n$  مر را بر حسب اندازه تجمع ( $n$ ) رسم کند. این کار را بر حسب غلظتهای متفاوتی از آمفی فیل انجام داد تا نقش غلظت نیز در خودتجمعی مورد بررسی قرار گیرد. برای بعضی از ترکیبات او قله‌هایی را برای نمودار کسر  $n$  مرها بر حسب درجه تجمع ( $n$ ) مشاهده نمود، او برای ترکیبی مثل  $H_4T_4$  قله بسیار تیزی را دید و این موید این نکته است که در اینگونه از ترکیبات میسل تشکیل شده است در حالی که در ترکیب  $H_2T_2$  به ازای هیچکدام از غلظتهای آمفی فیل قله‌ای مشاهده نمی‌شود بنا بر این نمی‌تواند میسل تشکیل دهد. با بررسی شکل مربوط به  $H_3T_3$  به این مسئله پی برد که در غلظتهای پایینتر از ۳٪ نقطه بحرانی غلظت میسلی را نمی‌توان مشاهده کرد همچنین با توجه به گراف مربوط به  $H_4T_4$  وی متوجه این مسئله شد که با افزایش غلظت آمفی فیل شدت قله افزایش می‌یابد و عدد تجمع مربوط به آن نیز کمی بزرگتر می‌شود. او اینگونه از بررسی ها را برای مقادیر مختلفی از پارامتر انرژی انجام داد. همچنین حساسیت زیاد CMC را نسبت به طول ماده فعال سطحی بررسی کرد و با بررسی فرمهای متعددی از دیاگرام فاز به این نتیجه رسید که شکل میسل حساسیت زیادی به عدم تقارن سر نسبت به دم در ماده فعال سطحی دارد. با توجه به اینکه شکل میسل وابستگی شدیدی به تقارن یا عدم تقارن بین H و T دارد این محقق مقاله بعدی خود را بر این اساس ارایه نمود او در این مقاله به بررسی سیستمهای منظمی از ترکیبات  $HiTj$  پرداخت و دیاگرام فاز و ساختار فازی متعددی که در هر گونه موجود بود مورد تحلیل و بررسی قرار داد. یکی از مقالات اخیر که لارسون در این مقوله منتشر کرده است شبیه سازی مونت کارلو در رفتار فازی مواد فعال سطحی به طور خاص می‌باشد. از این جهت به آن خاص گفته می‌شود که در این مقاله اکیدا به ترکیبات مواد فعال سطحی می‌پردازد و در بین فرمهای مختلفی از  $HiTj$  ها آنهايي را مورد مطالعه قرار داده است که به عنوان یک ترکیب مواد فعال سطحی می‌تواند مطرح باشد. مواردی که او در این مقاله به آن پرداخته است :

الف) نظریه و مدل‌های ساختمان مایع

ب) شبیه سازی کامپیوتری برای ساختمان مایع

ج) انتقالات در کریستال مایع

شبیه سازی در مجموعه که بصورت جزئی باز می‌باشد انجام گرفته است به گونه‌ای که یک واحد روغنی می‌تواند با آب جایگزین شود و یا بالعکس و این عمل در طی اجرای برنامه صورت می‌گیرد. با توجه به این مورد، قاعدتا در حین اجرای برنامه اختلاف پتانسیل شیمیایی بین روغن و آب ثابت می‌ماند و به این طریق اطلاعات جدیدی راجع به تبادلات فازی بدست می‌آید. محققین دیگر نیز کارهای تحقیقاتی متعددی روی شبیه سازی مونت کارلو در مواد فعال سطحی و تشکیل میسل انجام داده‌اند. یکی از قدیمی‌ترین کارها بررسی مدل تجمع میسلی با استفاده از ترمودینامیک آماری مولکولی می‌باشد که انسون ارایه داده است [22]. این مدل نیز مدلی پارامتری از انرژی پتانسیل میان کنش می‌باشد و شیوه آن شبیه به مدل شبکه‌ای لارسون است. در این مدل انرژی پتانسیل میان کنش بصورت زیر تعریف می‌گردد:

$\Omega_{hh}$  و  $\Omega_{th}$  ،  $\Omega_{tt}$  به ترتیب تعداد میان کنشها دم - دم ، دم - سر و سر - سر گروههایی است که به صورت نزدیکترین همسایه نسبت به هم واقع شده‌اند . کایر و همکارانش از مدل شبکه جهت بررسی دیاگرام فاز مخلوط آمفی فیل و حلال در شبیه سازی مونت کارلو استفاده کرده‌اند. در مدل آنها هر مولکول آمفی فیل با یک زنجیره انعطاف پذیر با S موقعیت همسایه در شبکه موجوداست و سر حلال دوست آن با یک موقعیت در انتهای زنجیره مشخص می‌گردد و تعداد S-1 موقعیت باقی مانده متعلق به دنباله حلال گریز انعطاف پذیر این مولکول می‌باشد. مقالات اساسی و جدیدی که در شبیه سازی مواد فعال سطحی غیر یونی بر اساس مدل شبکه وجود دارد کارهای تیم تحقیقاتی راجاگوپالان [22] می‌باشد و از این جهت که تئوریهای مربوط به این گروه در بحث نظریه پرداززی استفاده شده است جزئیات کامل مربوط به شبیه سازی در این سیستمها با استفاده از مدل لارسون و تئوریهای تکمیلی به بخش عملی پروژه در فصل بعد موعول می‌کنیم.

# بحث و نتیجه گیری

بخش سوم

تئوری و شبیه سازی در مواد فعال در سطح

### ۳-۱ مقدمه

اساس تمام مدل‌های پارامتری در مطالعه اینگونه از سیستمها مدل شبکه‌ای می‌باشد و همانطور که در فصل پیش در مرور کارهای تحقیقی ذکر شد، لارسون برای اولین بار در مدل دوبعدی این کار را انجام داده است [19,31]. در این بخش چون پایه اصلی برنامه نویسی و بحث نظری اصولی است که او بکار برده است تا ابتدا مدل او را با تفسیر و تحلیل بیشتری بررسی نمائیم که این مسئله خود بخشی از کار ما می‌باشد، از این رو بدون دانش کاملی از مدل شبیه سازی مزبور، ارائه مدلی جدید و یک شبیه سازی اصولی و منطقی مشکل خواهد بود. تحقیقات بعدی در این سیستمها خود موید این نکته می‌باشد [33-36]، بنابراین در قدم اول برای روشن شدن شیوه نگرش به مدل سازی لازم می‌دانیم تا تحلیل مناسبی از مدل لارسون را ارائه دهیم [19,31].

### ۳-۲ تحلیل و بررسی مدل شبکه‌ای لارسون

#### ۳-۲-۱ مقدمه

یک ملکول آمفی فیل ترکیبی است که شامل دو بخش آبدوست و آب گریز می‌باشد. این ترکیبات شکل جامعی از ترکیبات مواد فعال سطحی هستند به واقع زمانی یک ترکیب آمفی فیل می‌تواند به عنوان یک ماده فعال در سطح عمل کند که در حضور آب در نقطه بحرانی مجتمع شده و تشکیل میسل دهد، یا کریستال مایع تشکیل دهد و در غلظتهای نسبتاً کم بتواند حلالیتی از هر دو ترکیب آب و ترکیب آبگریز هیدروکربنی در غلظتهای بالا را در یک فاز داشته باشد. اغلب ترکیبات آمفی فیل ملکولهای خطی می‌باشند که در یک سمت آن دم آب گریز قرار دارد و در طرف دیگر سر آب دوست واقع شده است. اگر ترکیبی از یک ماده فعال سطحی و یک ترکیب هیدروکربنی در آب داشته باشیم انحلال آنها در آب از طریق تشکیل میسل اتفاق می‌افتد به صورتی که ترکیب هیدروکربنی توسط سر آب گریز از ترکیب ماده فعال سطحی احاطه می‌شود و سر آب دوست این ترکیب در مقابل ملکولهای آب قرار می‌گیرد و این یک ساختار امولسیون ذره‌ای ترکیب روغنی در آب می‌باشد. ترکیب ماده فعال سطحی قادر است تا سیستم تک فاز آب در ماده روغنی را هم ایجاد کند که به نام میسل معکوس نامیده می‌شود. از این جهت که محلولی از ترکیب آمفی فیل-آب-ترکیب هیدروکربنی (روغنی) دارای هیچگونه مدل ترمودینامیکی مثل محلولهای با قاعده، محلول فلوری- هوگنس و محلولهای شبه شیمیایی حتی بصورت کیفی نبود [1] لارسون سعی بر مدل کردن اینگونه از سیستمها را داشت. با توجه به نکاتی که در بخشهای قبلی بیان شده است پر واضح می‌باشد که بررسی این محلولها از طریق استفاده از تابع انرژی پتانسیل و محاسبات کمی غیر ممکن می‌باشد بر همین اساس لارسون به این نتیجه رسید که نمی‌تواند جهت حل این سیستمها از مدل پتانسیل واقعی استفاده کند از این رو روشی کیفی برای مطالعه آنها ارائه داد. این روش یک مدل شبکه‌ای می‌باشد، هر ملکول در این مدل سایتهای جداگانه‌ای را در در فضای شبکه تشکیل می‌دهند و انرژی میان کنش بین ذرات با ثابتهایی از میان کنش تعریف می‌شوند و این مقادیر به توابع انرژی پتانسیل ترجیح داده می‌شود. روش مونت کارلو برای محاسبات شبکه‌ای قبل از این در سیستمهای ساده مثل مدل آیزینگ و یا مدل شبکه برای گازها بکار رفته است، این مدل به خوبی برای آلیاژها استفاده شده است [19]. همچنین توصیف یک زنجیره پلیمر توسط این مدل مجموعه‌ای از سایتهای مرتبط به یکدیگر هستند که می‌تواند در یک فضای شبکه مکعبی یا هر ساختمان دیگری از شبکه قرار گیرد و هر خاصیت سنتیکی از این ساختمان مانند سرعت آسایش شیمیایی در کشیدگی زنجیر توسط روش مونت کارلو

قابل حصول می‌باشد [19]. لارسون مدل شبکه‌ای خود را برای سیستم آمفی فیل - آب - روغن با استفاده از روش شبیه سازی مونت کارلو ارائه داد. وی برای اولین بار مدل دو بعدی را در بخشی از تز دوره دکتری خودش در سال ۱۹۸۰ بکار برده است که بسط آن به فضای سه بعدی آسان می‌باشد و تنها زمان محاسبات طولانی تر خواهد شد ولی در آن زمان ترجیحا مدل دوبعدی را در بررسی خواص این سیستمها استفاده کرد تا مشکلی از بابت مدت زمان اجرای برنامه نداشته باشد.

### ۳-۲-۲ مدل شبکه‌ای لارسون

مدل شبکه دوبعدی با ابعاد  $N \times N$  در نظر گرفته می‌شود. این شبکه بطور کامل از ملکولهای ماده فعال سطحی - آب - ترکیب روغنی اشغال شده است و سایت خالی در شبکه باقی نمی‌ماند. ترکیب روغنی به اختصار با "O" نشان داده می‌شود و ملکول آب با "W" نمایش داده می‌شود. هر کدام از این دو ملکول یک سایت واحد را در شبکه اشغال خواهند کرد. ملکول آمفی فیل ( یا ماده فعال سطحی ) با فرمول  $H_i T_j$  نشان داده می‌شود که شامل  $i$  ( $i \geq 1$ ) واحد سر و  $j$  ( $j \geq 1$ ) واحد دنباله می‌باشد. هر واحد دم یا سر یک سایت از شبکه را اشغال خواهد کرد. هر واحد در سلول شبکه با چهار همسایه در نزدیکترین فاصله و همچنین چهار همسایه نزدیک در موقعیت قطری میان کنش خواهد داشت. یک شرط مرزی روی آن تحمیل می‌گردد، بصورتی که واحد ردیف  $\Pi$  ام با سه واحد در ردیف اول میان کنش دارد، همچنین ستون  $\Pi$  ام با ستون اول همین شرایط را برقرار می‌سازد. بنابراین هر واحد با هشت واحد دیگر میان کنش دارد، میان کنش ما بین هر جفت از واحدهای همسایه شامل مقداری خاص از انرژی کل سیستم می‌باشد. در مدل لارسون فرض بر این است که مقدار این انرژی مستقل از نحوه قرار گیری واحدها نسبت به یکدیگر باشد از این رو مقدار انرژی در وضعیت نزدیکترین همسایه و موقعیت قطری یکسان می‌باشد. اگر این مسئله منظور گردد به تعداد ۱۰ میان کنش متفاوت وجود خواهد داشت :

$$E_{HH}, E_{TH}, E_{WH}, E_{OH}, E_{TT}, E_{WT}, E_{OT}, E_{WW}, E_{OW}, E_{OO}$$

اندیسهای "O", "W", "T" و "H" به ترتیب واحدهای روغنی، آبی، دم هیدروکربنی، سر آب دوست را در میان کنشها نشان می‌دهد. همینطور که در قبل هم توضیح داده شده است W و H آب دوست، T و O آب گریز هستند. فرض بر این است که میان کنشهای آب گریز و آب دوست برای هر نوع میان کنشی یک مقدار بیشتر ندارد بنابراین به طور کلی بر اساس این فرض سه پارامتر انرژی میان کنش می‌توان تعریف کرد که به ترتیب آب گریز - آب گریز، آب گریز - آب دوست و آب دوست - آب دوست می‌باشد :

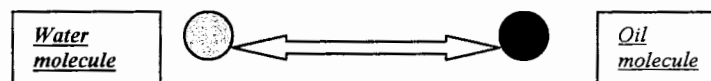
$$\begin{aligned} E_{LL} &= E_{OO} = E_{OT} = E_{TT} \\ E_{LH} &= E_{OW} = E_{OH} = E_{TW} = E_{TH} \\ E_{HH} &= E_{WW} = E_{WH} = E_{HH} \end{aligned}$$

لارسون با استفاده از الگوریتم متروپولیس خواص مکانیکی سیستم را مورد بررسی قرار داد. او این کار را با متوسط گیری روی تعداد زیادی از فضاهای پیکربندی یا حالات محتمل سیستم انجام داد. یک افت وخیز و یا تغییر در فضای پیکربندی با انتخابی تصادفی در محدوده‌ای مجاز از میزان افت وخیز اتفاق می‌افتد. دو احتمال می‌تواند وجود داشته باشد، میزان افت وخیز در پتانسیل یا معقول و واقعی باشد که تغییر پیکربندی با این افت وخیز توافق دارد و یا یان افت وخیز واقعی نیست در نتیجه افت وخیز در میزان پتانسیل در نظر گرفته نمی‌شود و فضای پیکربندی بدون تغییر باقی می‌ماند. این بحث که لارسون مطرح نموده است همان ساختاری است که در فصل پیش در مورد الگوریتم متروپولیس ارائه شده است از این رو به جزئیات آن دیگر

نمی‌پردازیم. با توجه به مواردی که در بحث متروپولیس وجود دارد بایستی یک زنجیره مارکوف از حالتها تشکیل گردد و همانطور که مشروحا بیان شده است این زنجیره مجموعه متوالی از اتفاقات برای یک سیستم می‌باشد بصورتی که احتمال برای هرکدام از آنها فقط بستگی به اتفاق قبلی دارد. خواص مکانیکی سیستم مثل انرژی با متوسط گیری روی کلیه حالتها از زنجیره مارکوف بدست می‌آید و شرط برگشت پذیری میکروسکوپی و تئوری ارگودیک برای آن وجود خواهد داشت. تطابق بین افت و خیز در مدل مورد نظر و آنچه واقعا اتفاق می‌افتد اهمیتی ندارد، از آنجا که این ارتباط فقط برای تعیین خواص در حال تعادل مورد استفاده قرار می‌گیرد نحوه رسیدن به تعادل مطرح نمی‌باشد از این رو انتخاب شیوه هایی جهت افت و خیز در این مدل قابل قبول قرار می‌گیرد. آنچه لارسون برای تغییر در پیکربندی در نظر گرفته است به قرار زیر می‌باشد :

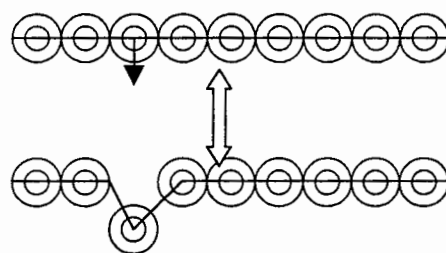
الف) میان کنش بین جفت واحدهای یکتائی :

دو ملکولی که در یک واحد منفرد می‌توانند قرار گیرند روغن یا ملکول آب می‌تواند باشد. جابجائی بین این دو صرف نظر از فاصله بین آنها صورت خواهد گرفت، بنابراین یک جفت از این ملکولها که در فاصله زیادی از هم واقع شده اند نیز می‌توانند در طی یک انتقال با یکدیگر جابجا شوند. تغییرات در وضعیت پیکربندی با جابجائی ها در فواصل دور از هم سریعتر به تعادل سیستم را میل خواهد داد تا اینکه فقط جابجائی برای فواصل نزدیک را بکار بریم.



ب) پیچش زنجیری :

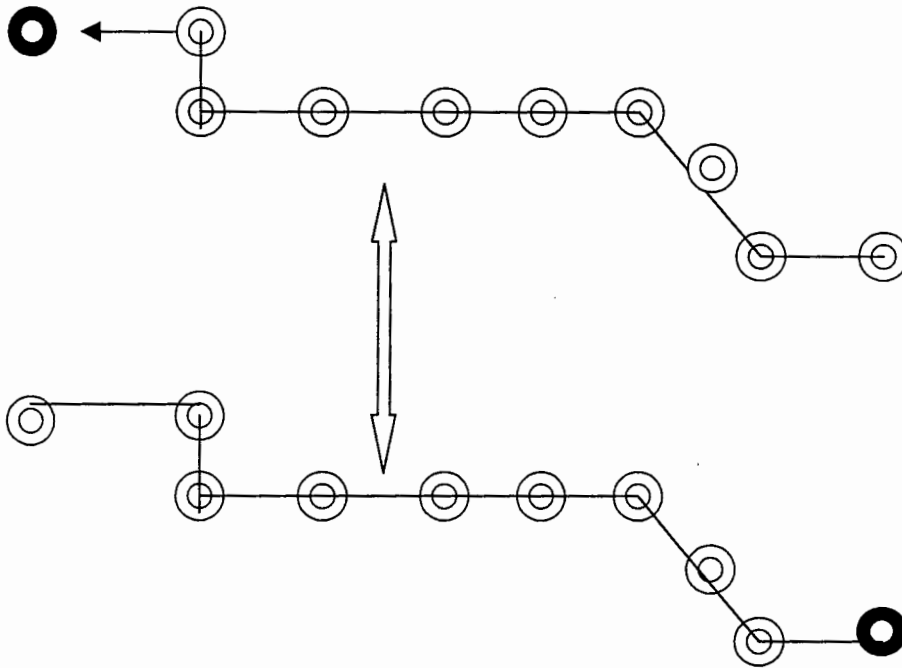
یک واحد از زنجیره آمفی فیل می‌تواند با یک واحد از یک ملکول در همسایگی خود جابجا شود که این ملکول می‌تواند یک ملکول تک سایتی مثل آب یا روغن باشد و یا یک واحد از زنجیره یک ملکول آمفی فیل باشد. شکل زیر این فرایند تبادل را نشان می‌دهد :



ج) تکرار زنجیر :

انتقال زنجیر در فضای شبکه با تکرار پیچشهای زنجیری متوالی در طول شبکه به آهستگی صورت می‌گیرد. جهت این که حرکت و تحرک برای زنجیر زیاد باشد و همچنین سرعت رسیدن به تعادل افزایش یابد از تکرار گسترده زنجیر استفاده می‌کنیم. تکرار زنجیر به این صورت اتفاق می‌افتد که واحدی در انتهای زنجیر به سایت در همسایگی خود منتقل می‌گردد، واحد دومی به موقعیت واحد اول که در واقع همان سایت انتهائی می‌باشد جابجا می‌شود و به همین ترتیب تا انتهای دیگر زنجیر این روند ادامه می‌یابد، بنابراین جائی که آخرین واحد در شبکه قرار گرفته بود خالی می‌شود که این سایت نیز توسط واحد اولیه‌ای که انتهای زنجیر به مکان آن در پیکربندی ابتدائی جابجا می‌گردد اشغال می‌شود. لازم به ذکر است که فرایند

تکرار زنجیر باید به گونه‌ای صورت گیرد که در جابجائی‌ها زنجیری منفصل نگردد. چگونگی حرکت زنجیر توسط این شیوه را در شکل زیر ملاحظه می‌کنید :



سایتها در شبکه بطور تصادفی چیده می‌شوند و با استفاده از شیوه‌های فوق‌افت و خیز در پتانسیل و تغییر در پیکربندی صورت می‌گیرد. از شیوه‌های ایجاد افت و خیز پتانسیل که در بال تشریح شده است یکی از آنها بطور خاص انتخاب می‌شود و در شماتیک مونت کارلو قرار می‌گیرد. سایت شبکه بطور تصادفی انتخاب می‌شود، اگر این سایت توسط یک ملکول اشغال شود که تک سایت باشد (آب \_ روغن ) آنگاه سایت دوم نیز بطور تصادفی انتخاب می‌شود و اگر بازم سایت دوم یکتائی باشد، افت و خیز در پتانسیل با جابجائی بین این دو سایت صورت می‌گیرد. اگر سایت دومی که انتخاب می‌شود یک واحد از زنجیره آمفی فیل باشد در این صورت اولین سایت انتخابی جهت تغییر در پیکربندی حذف می‌شود و سایت‌های مجاور و در همسایگی این واحد از زنجیر بطور تصادفی انتخاب می‌شود. اگر اولین انتخاب خود واحدی از زنجیر باشد یکی از همسایه‌های آن بطور تصادفی باید منظور گردد. بنابراین مشاهده می‌گردد تبادل بین سایت‌های شبکه یا بین سایت‌های یکتائی و یا بین یک واحد از زنجیره آمفی فیل و یکی از همسایه‌های آن صورت می‌گیرد. اگر واحد زنجیره انتخابی در سر یک زنجیر واقع باشد فرایند تکرار زنجیر امکان پذیر است در غیر این صورت پدیده پیچش اتفاق خواهد افتاد. نکته مهم در اینجا این است که اگر پیچش و یا تکرار زنجیر منجر به شکستگی در زنجیر شود مورد قبول نمی‌باشد و فضای پیکربندی قبلی حفظ می‌شود و جهت تولید یک پیکربندی جدید و افت و خیزی دیگر در پتانسیل بایستی مجدداً سایت جدیدی در نظر گرفت و همان مراحل را طی کرد. این فرایند در شرایطی اتفاق می‌افتد که برگشت پذیری میکروسکوپی و شرط ارگودیک وجود داشته باشد.

یکی از کمیتهای ترمودینامیکی که لارسون تعیین نمود انرژی آزاد بود و به جهت اهمیت آن در اینجا آورده شده است.



### ۳-۲-۱ تخمین انرژی آزاد

تحت هر انتقالی تغییرات کل در تعداد میان کنشهای آب گریز - آب گریز برابر با تغییرات نهائی در تعداد میان کنشهای آب دوست - آب دوست می باشد که این تعداد برابر با  $\frac{1}{2}$  تعداد میان کنشهای آب دوست - آب گریز می باشد. میزان تغییرات در انرژی در تجمع افت و خیزها ضربی از  $W$  می باشد:

$$W = E_{LH} - \frac{1}{2} E_{LL} - \frac{1}{2} E_{HH}$$

این در حالی است که  $E_{LH}$ ،  $E_{LL}$  و  $E_{HH}$  به ترتیب انرژیهای میان کنش  $L-H$ ،  $L-L$  و  $H-H$  می باشد. کمیت دمای معکوس بدون بعد با معادله  $w = \beta W$  تعریف می شود، بنابراین مجموعاً در هر ترکیبی این کمیت تنهاترین متغیر شدتی در مدل شبکه می باشد. در این مدل رفتار فازی و انرژی آزاد برای سیستمهای متفاوتی از آمفی فیلها در ترکیبهای مختلفی از آب - روغن - آمفی فیل قابل دسترس می باشد و می توان نتایج را با هم مقایسه نمود. معهداً این مقایسه در شرایط خاصی که  $w = 0.5$  می باشد انجام شده است. این مقدار مقدار استاندارد نامیده می شود و با دمای تطابق دارد که 60% دمای بحرانی باشد، این دمای بحرانی برای سیستمی تعریف می شود که آمفی فیل حضور ندارد. مقدار متوسط انرژی  $\langle E \rangle$  توسط معادله گیبس - هلمهولتز به انرژی آزاد هلمهولتز مرتبط است:

$$\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = -\frac{\langle E \rangle}{T^2}$$

و با انتگرال گیری از این رابطه داریم:

$$\frac{F_i}{T_i} - \frac{F_{i-1}}{T_{i-1}} = \int_{1/T_{i-1}}^{1/T_i} \langle E \rangle d(1/T)$$

برای وقتی که  $\frac{1}{T_i}$  خیلی نزدیک به  $\frac{1}{T_{i-1}}$  باشد می توان رابطه زیر را استخراج کرد:

$$\frac{F_i}{T_i} - \frac{F_{i-1}}{T_{i-1}} \cong \frac{1}{2} (\langle E \rangle_i + \langle E \rangle_{i-1}) \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{i-1}} \right)$$

اینجا دو کمیت انرژی داخلی و انرژی آزاد بدون بعد در واحد سایت شبکه تعریف می شود:

$$e = \beta \langle E \rangle / N^2$$

$$f = \beta \langle F \rangle / N^2$$

اگر  $e$  با استفاده از الگوریتم مونت کارلو محاسبه شود و این کار برای یک جفت از  $w$  نزدیک به هم صورت گیرد بنابراین می توان  $f$  را از رابطه زیر تعیین نمود:

$$f_i \cong f_{i-1} + \frac{1}{2} \left( \frac{e_i}{w_i} + \frac{e_{i-1}}{w_{i-1}} \right) (w_i - w_{i-1})$$

اگر مقادیر انرژی  $e_1$ ،  $e_2$ ، و ... برای یکسری از دماهای معکوس  $w_1$ ،  $w_2$  و ... با استفاده از الگوریتم مونت کارلو بدست

آید، مطابق آن می توان مقادیر انرژی آزاد  $f_1$ ،  $f_2$ ،  $f_3$  و ... را با یک شرط ابتدائی محاسبه نمود. این شرط برای  $f_0$  و  $\frac{e_0}{w_0}$

مشخص می‌گردد... اگر  $w_0 = 0$  باشد یا به عبارتی  $T_0 = \infty$  باشد و محلول athermal باشد، آنگاه انرژی آزاد مخلوط بطور خالص آنتروپیک می‌باشد. برای اولین بار Guggenheim [19] مقدار انرژی آزاد را برای سیستم‌های چند جزئی تحت این شرایط تخمین زد. کاربرد این محاسبات برای سیستم‌های چند جزئی روغن - آب - آمفی فیل توسط Tompa ارائه شده است [20] :

$$\Delta f_0 = \sum_{i=1}^3 y_i (\ln \theta_i + \frac{1}{2} z q_i \ln(\xi_i / \theta_i))$$

در این رابطه :

$$y_i \cong \frac{n_i}{N^2}$$

$$\theta_i \cong \frac{r_i n_i}{\sum_{i=1}^3 r_i n_i}$$

$$\xi_i = q_i n_i / \sum_{i=1}^3 q_i n_i$$

و همچنین داریم :

$$r_1 = 1, r_2 = 1, r_3 = 1$$

$$q_1 = 1, q_2, zq_3 = r_3 (z - 2) + 2$$

$n_1, n_2$  و  $n_3$  به ترتیب تعداد ملکول روغن، آب و آمفی فیل می‌باشد.  $l$  تعداد سایت‌هایی می‌باشد که توسط هر زنجیره آمفی فیل اشغال شده است و  $Z$  عدد کئوردینه برای سیستم می‌باشد که اینجا در این مدل دو بعدی برابر  $Z = 8$  منظور شده است. در روابط فوق می‌توان  $f_0 \cong \Delta f_0$  فرض کرد، زیرا اختلاف بین کل انرژی آزاد و انرژی آزاد در مخلوط تحت تاثیر رفتار فازی قرار نمی‌گیرد. در اینجا  $X_{LH}$  تعداد میان کنش آب دوست - آب گریز می‌باشد. در محاسبه تعداد میان کنش‌های مورد نظر، اندرکنش‌های مابین یک واحد دم با یک واحد سر که مستقیماً به هم متصل می‌باشند در شماش منظور نمی‌گردد. با توجه به متوسط تعداد این میان کنشها در پیکدبندیهای مختلف می‌توان مقدار انرژی داخلی را وابسته به پارامتر بدون بعد  $w$  بدست آورد و چون انرژی داخلی بر واحد شبکه تعریف می‌شود داریم :

$$e = w \langle X_{LH} \rangle / N^2$$

با استفاده از شرایط athermal و داشتن مقدار  $f_0$  از معادلات فوق مقدار انرژی آزاد برای یک مقدار  $w_1$  که مخالف صفر

می‌باشد قابل تعیین می‌باشد، با محاسبه  $e_1$  از الگوریتم مونت کارلو این کار امکان پذیر می‌باشد. نسبت  $\frac{e_0}{w_0} = \lim_{w \rightarrow 0} \frac{e}{w}$

شناخته شده می‌باشد و این حد می‌تواند با استفاده از تئوری شبه شیمیائی (quasi chemical) قابل تعیین باشد.

### ۳-۲-۲ خطاها در تخمین انرژی آزاد

انرژی آزاد که در اینجا محاسبه گردیده است در واقع همینطور که در قبل توضیح داده شد، یک انتگرال زمان از انرژی می‌باشد و این انرژی با تقریب برای یک محدوده معین از زمان با استفاده از روش مونت کارلو تعیین می‌شود و قابل تعریف است. با توجه به نحوه محاسبات در تخمین این انرژی معلوم می‌گردد که عوامل موثر بر میزان خطا چهار مورد می‌باشند:

الف) از آنجائی که زنجیره مارکوف از پیکربندی‌ها یک زنجیره اتفاقی انتخاب می‌شود، انرژی در روش مونت کارلو متوسطی روی زنجیر می‌باشد، افت و خیزها در فضای پیکربندی جدید به این زنجیر افزوده می‌شود و متوسط روی این افت و خیزها فقط روی حد این زنجیره که قاعدتا نامحدود می‌باشد بدست می‌آید.

ب) تاثیر فضای اولیه که برای پیکربندی منظور می‌گردد می‌تواند در میزان خطا سهم داشته باشد و فقط در شرایطی تاثیر گذار نیست که یک زنجیره نامحدود مارکوف داشته باشیم.

ج) اندازه و ابعاد شبکه می‌تواند در میزان و مقدار متوسط گیری برای خواص مختلف سیستم موثر باشد که می‌تواند این خواص شامل انرژی باشد.

د) انتگرال گیری روی انرژی با تقریب صورت گرفته است و مقدار انرژی آزاد از این بابت نیز تقریبی می‌باشد.

تخمین خطا در انرژی به علت افت و خیزها از وابستگی هر افت و خیز به حالت قبلی خود نشان دهنده تاثیر گذاری فضای پیکربندی اولیه در میزان خطا می‌باشد چرا که این امکان وجود خواهد داشت که پیکربندی انتخاب شده به عنوان حالت شروع بسیار از حالت تعادل به دور باشد. این مسئله باعث خواهد شد تا سرعت رسیدن به تعادل کاهش یابد. یک راه جهت از بین بردن تاثیر حالت اولیه انتخاب فضای پیکربندی این است که تخمین جهت انرژی روی نیمه دوم فضاهای تعیین شده صورت گیرد و نیمه دوم در محاسبات منظور نگردد و اطلاعات آن دور ریخته شود. اختلاف بین مقدار متوسطی که از نیمه اول فضاهای پیکربندی بدست می‌آید با نیمه دوم از آن معیار خطا برای تاثیر انتخاب فضای ابتدائی پیکربندی برای سیستم می‌باشد. جهت تشخیص میزان صحت در نتایج با اجرای برنامه حداقل دوبار می‌توان حدودی از میزان خطای انرژی را بدست آوریم. معادله زیر نحوه محاسبه خطا در تخمین انرژی آزاد را نشان می‌دهد:

$$\delta f_n = \left\{ \frac{\delta e_n}{w_n} (w_n - w_{n-1}) \right\}^2 + \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\delta e_{i-1}}{w_{i-1}} (w_i - w_{i-2}) \right]^2$$

در رابطه فوق  $\delta e$  و  $\delta f$  میزان خطا در محاسبه  $e$  و  $f$  می‌باشد. حال اگر بخواهیم مقدار عدم یقین را با روش مونت کارلو در تخمین انرژی آزاد مشخص کنیم، باید دو مقدار مستقل  $f_1$  و  $f_2$  از انرژی آزاد را که با دوبار اجرای برنامه بدست آمده است داشته باشیم واز آنجا داریم:

$$|f_1 - f_2| \leq \delta f_1 + \delta f_2$$

$$r \equiv (\delta f_1 + \delta f_2) / \sigma$$

اگر  $q$  نسبت همپوشانی خطای نسبی برای دو مقدار  $f_1$  و  $f_2$  باشد و  $\sigma$  مقدار انحراف استاندارد باشد، با استفاده از تابع خطا می‌توان نشان داد که رابطه‌ای بین  $q$  و  $r$  وجود دارد:

$$q = \text{erf}(r/2)$$

در معادله فوق می‌توان با داشتن میزان همپوشانی در خطاها مقدار  $r$  را پیدا نمود. اگر میزان همپوشانی در خطا برابر 82% باشد آنگاه  $r \cong 1.9$  می‌باشد و در نتیجه  $\delta f_1 + \delta f_2$  مقداری حدوداً دو برابر انحراف استاندارد پیدا خواهد کرد یا به عبارتی تخمین خطا در انرژی آزاد در حدود مقدار انحراف استاندارد می‌باشد که عدم یقینی برابر 68% را به ما نشان می‌دهد.

۳-۳ تحلیل و بررسی مدل‌های جدید شبکه‌ای در سیستم‌هایی از مواد فعال سطحی

بررسی مدل‌های جدید شبکه‌ای بدون توجه به کارهای لارسون چاره ساز نمی‌باشد و قادر نخواهیم بود تا تفسیر کاملی از مدل شبکه داشته باشیم اما به جهت این که انطباقی بین مدل ما و مدل‌های بکار برده شده جدید موجود باشد عملاً بایستی اساس حل مسئله را با توجه به نتایج جدیدی از شبیه سازی مونت کارلو که برای این سیستمها بدست آمده است پایه گذاری کرد. Care و همکارانش مدلی را پایه گذاری کردند که در آن پتانسیل کل عبارت است از [39] :

$$\frac{U}{KT} = \beta(n_{TS} + m_{HS} + \eta n_{HH} + \sum_i \varepsilon_c^i)$$

در این پتانسیل  $n_{TS}$ ،  $n_{HS}$ ،  $n_{HH}$  به ترتیب تعداد میان کنشهای سر - سر، حلال - دم و سر - حلال را نشان می‌دهد.  $\beta$  در این رابطه نسبت انرژی میان کنش دم - حلال به  $KT$  می‌باشد،  $\gamma$  نسبت انرژی میان کنش سر - حلال به دم - حلال می‌باشد، همچنین  $\eta$  نسبت انرژی میان کنش سر - سر را به دم - حلال نشان می‌دهد و  $\varepsilon_c^i$  مقدار انرژی کانفورماسیون زنجیر را مشخص می‌کند که توسط انرژی دم - حلال نرمال شده است. برای سادگی در این مدل انعطاف پذیری زنجیر کامل فرض شده است ( $\varepsilon_c^i = 0$ )، از طرفی دیگر از میان کنش سر - سر نیز صرف نظر شده است. در این کار تحقیقاتی که توسط Care صورت گرفته است تاثیر میان کنشهای مختلف روی تشکیل cmc بررسی شده است و این کار از طریق پارامترهای معرفی شده در رابطه فوق قابل انجام می‌باشد. Rajagopalan و همکارانش مدلی را برای یک سیستم متشکل از ماده فعال سطحی - حلال (آب) - حل شونده ارائه داده اند [14]. در مدل آنها نحوه اشغال شبکه همان است که مدل لارسون پیشنهاد داده است، ابعاد شبکه سه بعدی  $50*50*50$  می‌باشد و شرط مرزی در سه بعد اعمال شده است و انرژی کل برای این سیستم از رابطه زیر بدست می‌آید :

$$\beta E_{total} = \sum_{l,m} \beta E_{lm}$$

در این رابطه  $l$  یا  $m$  می‌تواند سایت متعلق به حلال، حل شونده، سر و یا دم می‌باشد، در اینجا  $\beta = (KT)^{-1}$  و  $K$  ثابت بولتزمن می‌باشد. در این مدل میان کنشها فقط برای نزدیکترین همسایه ها منظور می‌گردد و برای یک شبکه مکعبی بیش از شش همسایه برای هر سایت با این فرض وجود نخواهد داشت. تمام انرژیهای میان کنش مستقل از هم در نظر گرفته می‌شود، اما با وجود این یک مقدار واحد برای پارامتر انرژی منظور می‌گردد. مقادیر انرژی برای  $E_{HT}$ ،  $E_{CS}$  و  $E_{TS}$  برابر  $+E$  می‌باشد و همه این انرژیها از نوع دافعه می‌باشد.  $E_{HS}$  مقداری برابر  $-E$  دارد و یک انرژی جاذبه است، سایر انرژیها برابر صفر در نظر گرفته می‌شود. جهت تولید پیکربندی جدید در این مدل فقط تکرار زنجیر منظور شده است چون در مقایسه با سایر حرکتها سهم عمده‌ای را دارد. برای تحقق این مسئله هر بار یک انتهای زنجیر بطور تصادفی انتخاب شده است و حرکت زنجیر به یکی از موقعیتهای مجاور آن صورت می‌گیرد. نکته قابل توجه برای بررسی سهم فرمهای آزاد از ترکیب ماده فعال سطحی در مسئله مورد نظر این است که هر زنجیره از ماده فعال سطحی با حداقل یک سایت متعلق به دم با همسایه های مجاور خود در تماس

است و اگر یک سایت از این همسایه ها متعلق به دم از یک ملکول ماده فعال سطحی دیگر باشد، تحت این شرایط این حالتی از یک تجمع و بخشی از یک تجمع ملکولی در مواد فعال سطحی می‌باشد و اگر این شرایط مهیا نباشد ملکول یک زنجیره آزاد دارد و مونومر تلقی می‌شود. همین گروه تحقیقاتی مقاله تکمیلی روی بررسی دیاگرام فاز و حلالیت با استفاده از شبیه سازی مونت کارلو را برای سیستم ماده فعال سطحی \_ حلال \_ حل شونده در سال 1998 ارائه داده اند [43]. مدلی را که آنها معرفی نمودند یک شبکه مکعبی ساده سه بعدی می‌باشد و عدد کئوردینه را برابر شش در نظر گرفتند، در واقع فقط همسایه های بسیار نزدیک در نظر گرفته شده است و ابعاد شبکه  $50*50*50$  می‌باشد. تمام نتایج برای حالتی می‌باشد که پیکربندی اولیه تصادفی انتخاب شود. آخرین کاری که این گروه مهندسی شیمی ارائه داده اند ترمودینامیک تجمع در سیستمهای آمفی فیل می‌باشد که باز هم روش شبیه سازی مونت کارلو و مدل سیستم شبکه است [40]. آنها شبکه مکعبی ساده به ابعاد  $50*50*50$  را در نظر گرفته اند تا حداقل تاثیر اندازه شبکه را در محاسبات داشته باشند و مدل پتانسیلی که ارائه نمودند به قرار زیر است:

$$\frac{E}{kT} = \frac{\varepsilon}{kT} (n_{is} + n_{th})$$

در این مدل نیز آنها عدد کئوردینه برای سیستم را برابر شش در نظر گرفتند، همچنین حالت اولیه برای فضای پیکربندی تصادفی انتخاب شده است. جهت تولید پیکربندی جدید فقط حرکت تکرار زنجیر مورد استفاده قرار گرفته است. در این مقاله که در سال 1999 منتشر شده است ترمودینامیک تجمع از لحاظ نظری و شبیه سازی مورد مطالعه قرار گرفته است. با این تحلیل و بررسی که در این پایان نامه روی مدل‌های فوق انجام دادیم امکان برنامه نویسی منطقی برای این سیستمها و شبیه سازی آنها امکانپذیر شد. نتایجی که ما بدست آوردیم عملاً بر اساس فرضیات مقاله این گروه می‌باشد که در سال 1999 در *Langmuir* به چاپ رسیده است با این تفاوت که مدل پیشنهادی ما برای سیستمهای مخلوط مواد فعال سطحی می‌باشد و از این جهت تعداد پارامترهای میان کنش بیشتری معرفی می‌گردد. تفکری که باعث شد تا اینگونه سیستم مورد نظر با پارامترهای متعددی مورد بررسی قرار گیرد همان است که در ابتدای این فصل به آن پرداختیم و ملاحظه نمودید که تمام تحقیقات در این سیستمها با استفاده از تعریف میان کنشها بصورت پارامتری می‌باشد. با توجه به این مسئله برای سیستمهای مخلوط نیز ما این روش را مورد استفاده قرار داده‌ایم.

نتايج

# بخش چهارم

## بحث و نتیجه گیری

### ۳. نتایج و بحث:

#### ۱-۳ انتخاب انرژی های برهمکنش

در این بخش اهمیت نسبی اینکه چگونه انرژی های برهمکنش مختلف بر رفتار میسلی تأثیرگذارند ارزیابی می گردد. در گذشته انواع و ابعاد متفاوت بسیاری از برهمکنش های مولکولی در شبیه سازی های مونت کارلو سیستم های مواد فعال در سطح مورد استفاده قرار گرفته اند. پیچیدگی مدل ها، از آنهایی که تنها از یک پارامتر برای تعیین انرژی کلیه برهمکنش های آب دوستی- آب گریزی استفاده می کنند، از مدل لارسون [1] گرفته، تا آنهایی که از چندین پارامتر انرژی استفاده می کنند [2,3] متفاوت است. اخیراً کر [4] نشان داده است که برهمکنش سر- سر ماده فعال در سطح برای توضیح فرایند میسلی شدن اهمیتی ندارد. بنابراین، ما در آنچه که به دنبال می آید از این نوع برهمکنش استفاده نکرده ایم. ما با استفاده از چهار مجموعه پارامتری متفاوت شبیه سازی هایی را اجرا نموده ایم. عدد تجمع ( $n$ ) را برای سیستم های مواد فعال در سطح مختلفی از  $H_1T_1$  از جمله  $H_2T_4$  و جسم حل شونده هیدروکربنی اندازه گیری نموده ایم که برای نمونه در مخلوط  $H_2T_4$  در جدول ۱ نشان داده شده است. ابعاد کلیه پارامترها در  $\epsilon=0.7$  ثابت نگاه داشته شده اند.

system	$E_{ts}$	$E_{ts}$	$E_{cs}$	$E_{lt}$	$E_{ts}$	$E_{tc}$	$E_{th}$	$E_{tt}$	$E_{tt}$
1	0	$+\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	0	0	0	0
2	$-\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	0	0	0	0	0	0
3	$-\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	0	0	0	0
4	$-\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	0	0	0	0	0

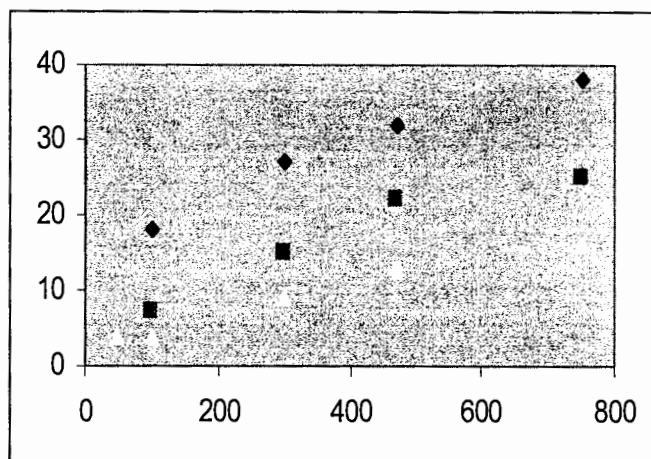
جدول ۱-۳ - انرژی های میان کنش برای سیستم های مختلفی از شبیه سازی

system <sup>d</sup>	$N_{cnc}$	$N_{cnc}$	$N_n$
1	70	0.003 36	40
2	120	0.005 76	30
3	180	0.008 64	25
4	180	0.008 64	25

جدول ۲- تغییر در خواص میسلی شدن با تغییر در سیستم شبیه سازی با توجه به ثابت بودن غلظت حل شونده ( $250C_1$ )

شکل ۱ نشان دهنده عدد تراکم میانگین- عدد ( $N_n$ ) توده های تجمعی به عنوان تابعی از تعداد کل (یا غلظت کل) مولکول های فعال در سطح می باشد. کلیه شبیه سازی های نشان داده شده در اینجا برای یک شبکه  $50 \times 50 \times 50$  با ماده فعال در سطح  $H_2T_4$  انجام شده است.





شکل ۳-۱. عدد تراکم میانگین - عدد ( $N_n$ ) به عنوان تابعی از غلظت  $H_2T_4$  (تعداد) در حضور جسم حل شونده

جاذبه سر- حلال، حلالیت ماده فعال در سطح را در حلال افزایش می‌دهد، پس  $cmc$  افزایش می‌یابد. این جاذبه همچنین تمایل به افزایش تماس‌های حلال با گروه‌های سر می‌باشد. پس مولکول‌های ماده فعال در سطح ترجیح می‌دهند که با حلال، و نه با حل شونده در تماس باشند. بنابراین خمیدگی افزایش می‌یابد که این منجر به تشکیل میسل‌های کوچکتر می‌شود. انجام مقایسه‌ای بین سیستم‌ها نشان‌دهنده آن است که یک دافعه سر- دم دارای اثراتی مشابه با اثرات جاذبه سر- حلال می‌باشد. از آنجا که تعداد تماس‌های سر- دم برای ماده فعال در سطح در میسل بیشتر از این تماس‌ها برای یک ماده فعال در سطح منفرد در حلال می‌باشد، در نظر گرفتن برهمکنش سر- دم موجب می‌شود تا ماده فعال در سطح حلال را به میسل ترجیح دهد. بنابراین، دافعه سر- دم منجر به افزایش  $cmc$  و کاهش اندازه میسلی می‌شود. از آنجا که جسم حل شونده در هیچیک از برهمکنش‌های بحث شده در بالا درگیر نیست، تغییرات فوق تحت تأثیر حل شونده قرار نمی‌گیرد. نهایتاً، مقایسه سیستم‌ها نشان‌دهنده آن است که در نظر گرفتن یک دافعه سر- جسم حل شونده تأثیری قابل ملاحظه بر تجمع میسلی ندارد. این بدان معنی است که این جسم حل شونده ویژه عمدتاً در بخش مغزی میسل حل می‌شود، جایکه تعداد تماس‌های سر- جسم حل شونده حداقل است، و بنابراین دافعه بین سرهای مواد فعال در سطح و جسم حل شونده از اهمیت عمده‌ای در فرایند حل شدن میسلی برخوردار نیست. نتیجه مشابهی توسط تالزانی و همکارانش [5] از طریق شمارش تعداد تماس‌های حلال با مهره‌های جسم حل شونده بدست آمد. آنها نشان دادند که این جسم حل شونده حل شده بیشترین تماس را با مهره‌های دم دارد (بر خلاف سر یا حلال)، که این دلالت بر حل شدن، عمدتاً در بخش مغزی میسل دارد.

مجموعه داده‌های پیشین را نیز برای انتخاب مجموعه‌ای از پارامترها برای بررسی حل شدن انواع مختلفی از مواد حل شونده مورد استفاده قرار دادیم. هدف ما انتخاب ساده‌ترین سیستم ممکن بود، سیستمی که ماهیت پدیده‌ی حل شدن را به روشنی بیان نماید. دافعه‌ی سر- دم همراه با دافعه‌ی دم- حلال به عنوان یک برهمکنش طبیعی ناشی از اثر آب‌گریزی را حفظ کردیم. برهمکنش

سر- حلال، که برای آن هیچ معیار روشنی برای تخصیص یک مقدار عددی نداریم، در شبیه‌سازی به حساب آورده نشد. پس فرض ما بر این است که سرهای مواد فعال در سطح دارای رفتار مشابهی با رفتار مولکول‌های حلال می‌باشند. بعلاوه، استفاده‌ی انحصاری از برهمکنش‌های آب‌گریزی به ما اجازه می‌دهد که نتایج خود را با نظریه‌های موجود، همچون نظریه‌ی فلوری-هاگینز [6] و نظریه‌ی شبه‌شیمیایی [7,8] مقایسه نماییم.

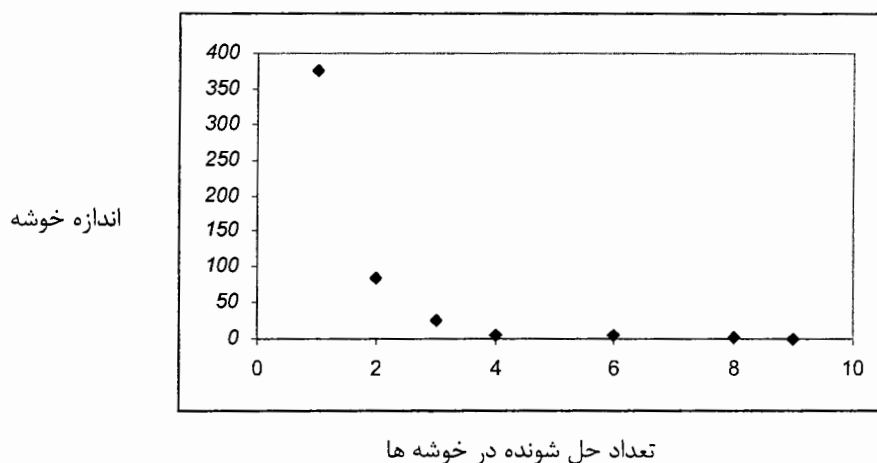
برای شبیه‌سازی‌های ارائه شده در ادامه‌ی کار، آب‌گریزی را در  $\epsilon = 0.7$  تنظیم نموده‌ایم، که بالاتر از مقدار بحرانی  $0.08$  بدست آمده به صورت تجربی برای سیستم روغن- آب می‌باشد (۵). بعلاوه، مقدار عددی ما ( $\chi = 4/2$ ) نزدیک به مقدار لارسون و همکارانش [6] می‌باشد.

### ۲-۳ رفتار فازی جسم حل‌شونده روغنی

رفتار فازی جسم حل‌شونده در غیاب ماده‌ی فعال در سطح

حد انحلال‌پذیری اجسام حل‌شونده را می‌توان از شبیه‌سازی‌ها، با بررسی توزیع‌های اندازه‌ی خوشه برای غلظت‌ها (یا تعداد) مختلف از جسم حل‌شونده،  $X_c$  (یا  $NC$ ) تعیین نمود. شکل ۲ نشان‌دهنده‌ی توزیع‌ها برای حل‌شونده در غیاب ماده‌ی فعال در سطح می‌باشد. توزیع، یک تابع بطور یکنواخت کاهش‌ی در اندازه‌ی خوشه، برای سیستم‌های پایین‌تر از حد حلالیت، همچون منحنی داده شده می‌باشد. ظاهر پیکی دیگر در اندازه‌ی خوشه‌ای به مراتب بیشتر، همچون شکل ۲-ب نشان‌دهنده‌ی تفکیک فاز می‌باشد که در محدوده حد حلالیت برای حل‌شونده هیدروکربنی<sup>۱</sup> می‌باشد.<sup>۲</sup>

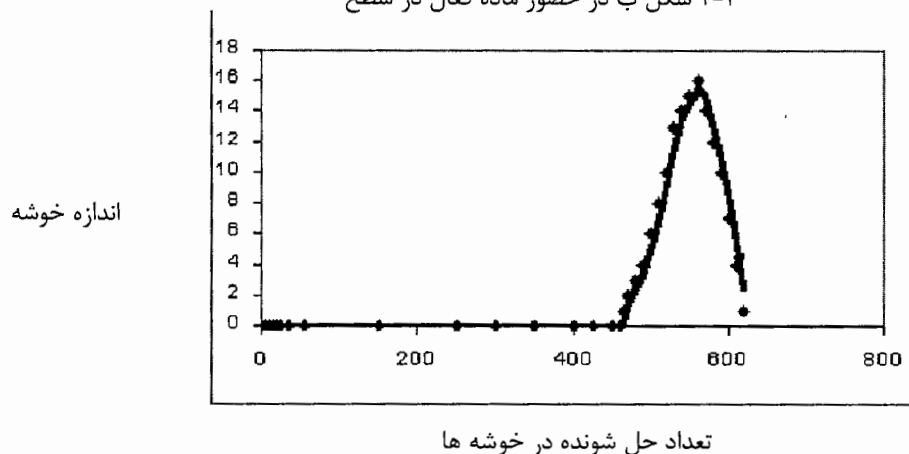
۲-۳ الف در غیاب ماده فعال در سطح



<sup>۱</sup> oil

<sup>۲</sup> (شکل ۲ الف و ب اندازه خوشه بر حسب تعداد حل‌شونده‌ها در خوشه‌ها می‌باشد)

شکل ۲-۳ ب در حضور ماده فعال در سطح



همچنین می‌توان حد حلالیت جسم حل‌شونده را با استفاده از شناسه‌های ترمودینامیکی ساده بدست آورد. پتانسیل شیمیایی جسم حل‌شونده در یک محلول آبی را می‌توان به صورت زیر برآورد نمود:

$$\mu_c^{aq} = \mu_c^0 + k_B T \ln X_c$$

۱-۳

که در آن پتانسیل شیمیایی جسم حل‌شونده در رقت نامحدود،  $X_c$  غلظت جسم حل‌شونده، و  $k_B T$  حاصل ضرب ثابت بولتزمن در دما می‌باشد. بالاتر از حد حلالیت جسم حل‌شونده  $X_c^0$ ، یک فاز جسم حل‌شونده‌ی خالص تشکیل می‌شود که پتانسیل شیمیایی آن  $\mu^\infty$  باید برابر با  $\mu^{aq}$  باشد تا شرایط تعادل به وجود بیاید. حل کردن رابطه‌ی فوق برای  $X_c^0$  رابطه‌ی زیر را بدست می‌دهد:

$$X_c^0 = \left[ \frac{1}{k_B T} (\mu_c^\infty - \mu_c^0) \right]$$

۲-۳

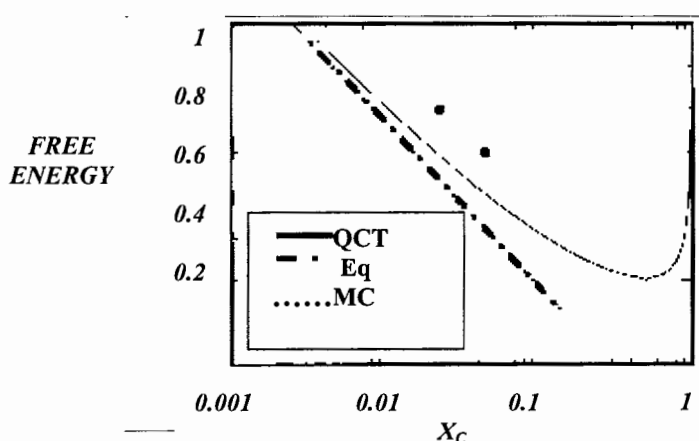
اگر فرض شود که انتروپی‌های استاندارد جسم حل‌شونده در دو فاز ناچیزند، پس پتانسیل‌های شیمیایی در رابطه‌ی فوق را می‌توان توسط انرژی‌های داخلی جایگزین نمود. پس رابطه‌ی فوق را می‌توان به رابطه‌ی زیر خلاصه نمود:

$$X_c^0 = \exp[E_{cs}(n_c^\infty - n_c^0)]$$

۳-۳

که در آن  $\Pi_c^0$  و  $\Pi_c^\infty$  تعداد میانگین تماس‌های جسم حل‌شونده- حلال برای جسم‌های حل‌شونده، به ترتیب، در فاز خالص و فاز آبی می‌باشند. جسم‌های حل‌شونده در فاز خود تقریباً دارای تعداد تماس حلال صفر خواهند بود، در حالی که جسم‌های حل‌شونده‌ی آبی دارای حداکثر تعداد تماس حلال می‌باشند.

حلالیت جسم حل‌شونده نیز با استفاده از عبارت‌ها برای پتانسیل شیمیایی استنباط شده از QCT برای یک محلول پلی‌مری تعیین شده است (۸ و ۷). ما همچنین در شکل‌های زیر، نتایج بدست آمده از QCT را به ترتیب برای جسم‌های حل‌شونده‌ی ارائه می‌نماییم. حدهای حلالیت محاسبه شده با استفاده از رابطه‌ی ۳-۳ کوچکتر از حدهای حلالیت محاسبه شده با استفاده از نظریه‌ی شبه‌شیمیایی می‌باشند، که به نوبه‌ی خود کوچکتر از حدهای حلالیت مشاهده شده در شبیه‌سازی‌ها می‌باشند. از آنجا که تنها انرژی‌های داخلی در محاسبه‌ی مقادیر از رابطه‌ی ۳-۳ مورد توجه قرار گرفتند، سهم‌های انتروپی برای حلالیت جسم حل‌شونده قابل ملاحظه‌اند. این همچنین نشان‌دهنده‌ی آن است که نظریه‌ی شبه‌شیمیایی تنها بخشی از سهم‌های انتروپی را به حساب می‌آورد.

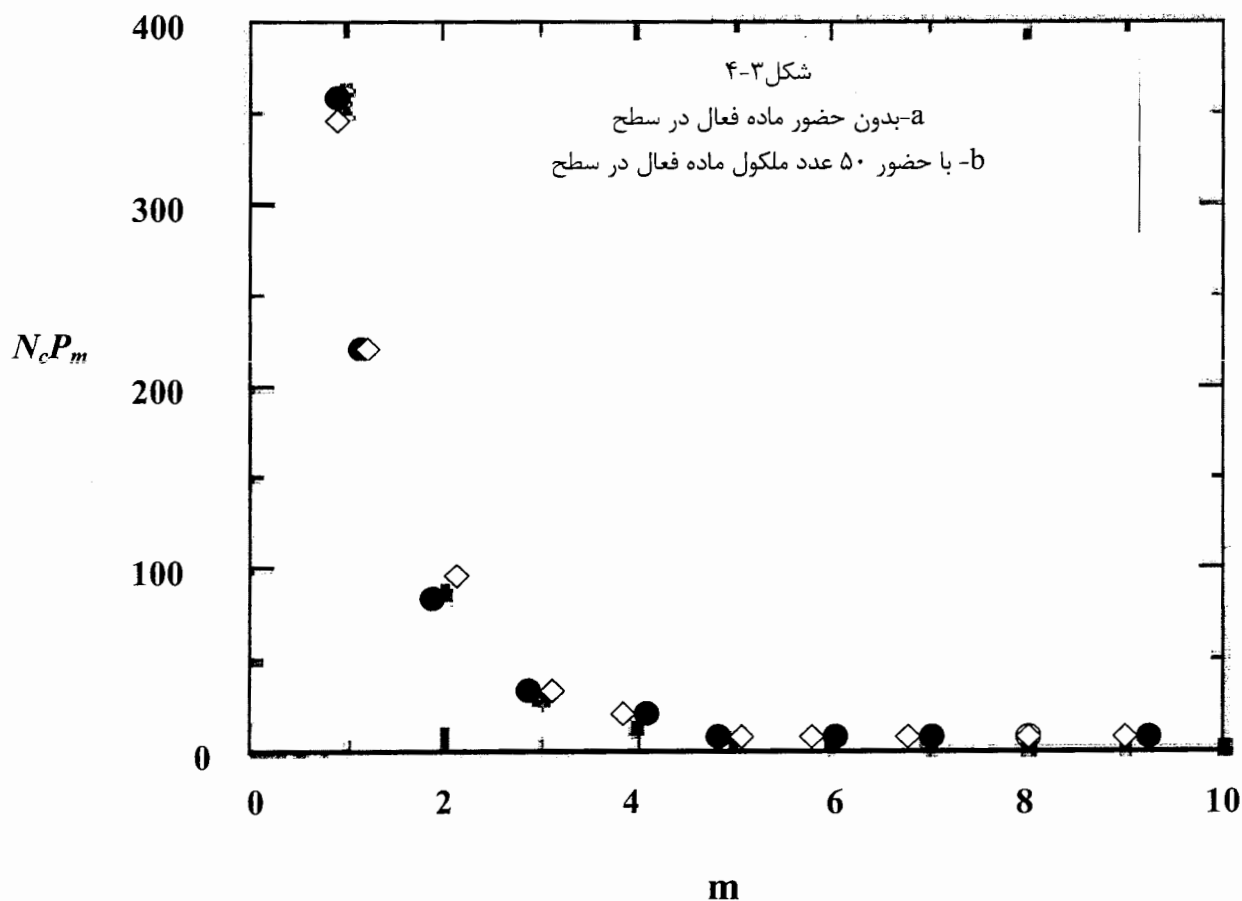


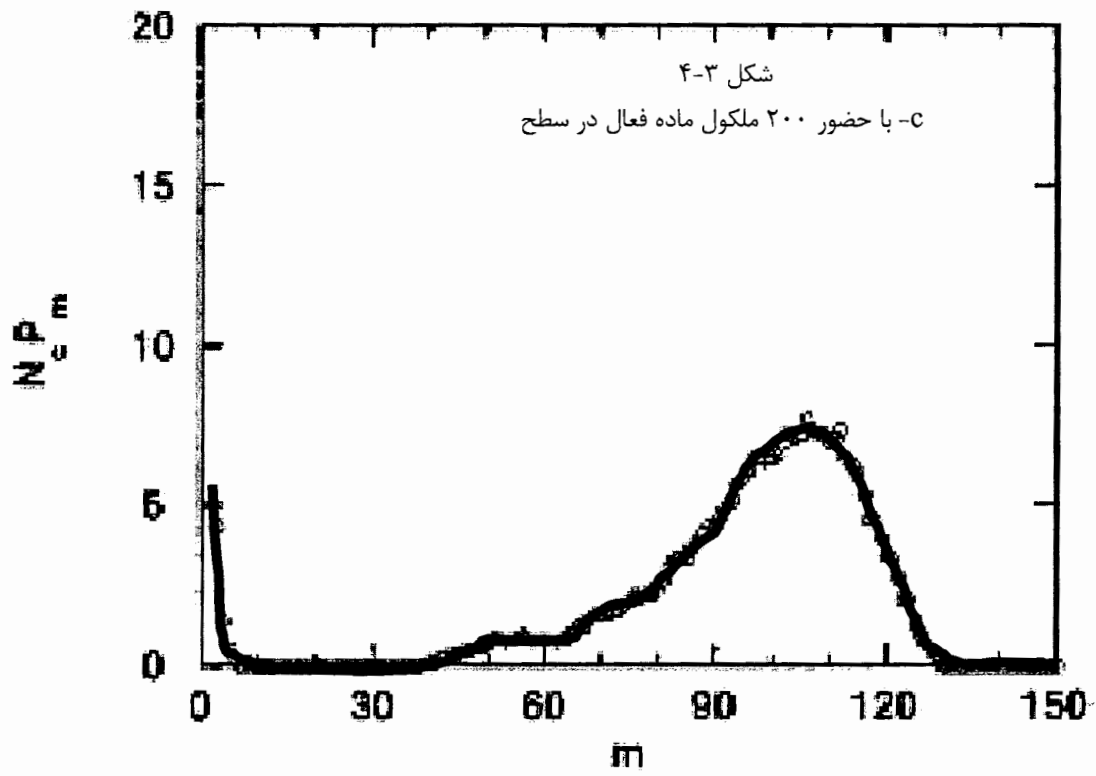
شکل ۳-۳ مقایسه منحنی حلالیت در روش شبه شیمیایی، شبیه سازی و با استفاده از معادله ۳-۳ انرژی آزاد در مقابل کسر مولی حل‌شونده ترسیم شده است

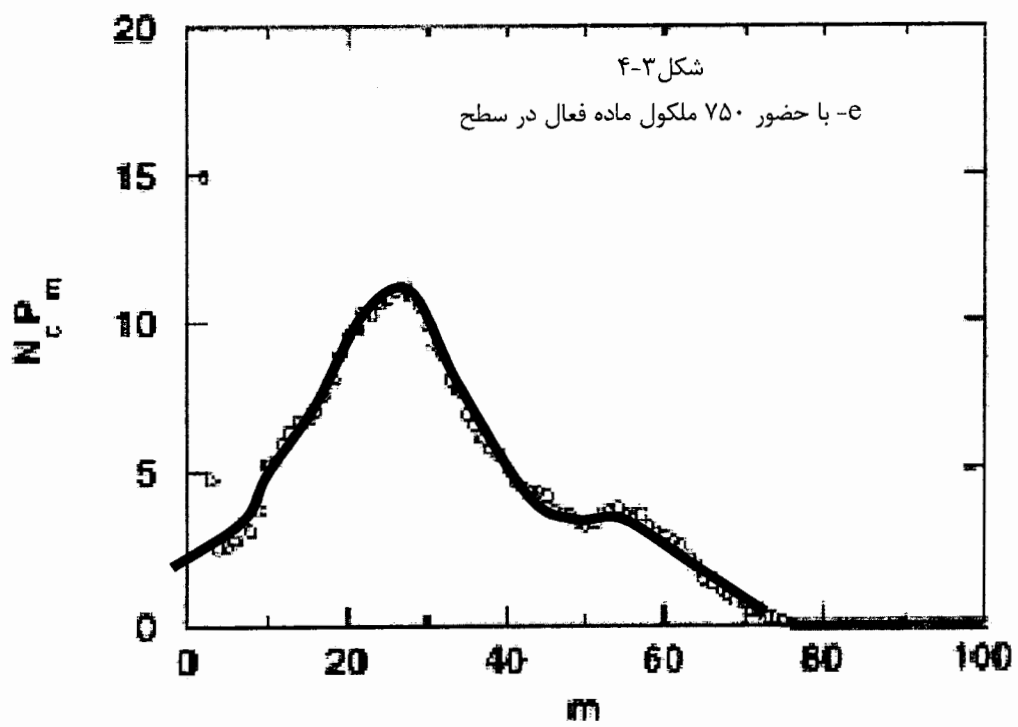
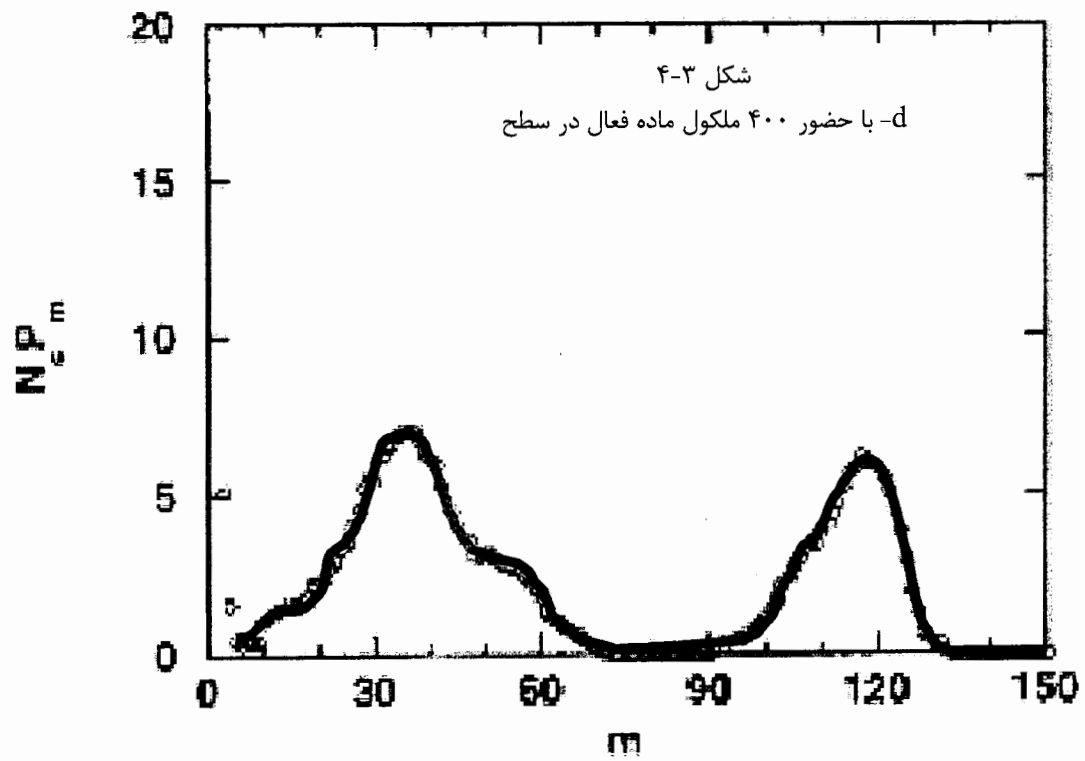
### ۳-۲-۲ رفتار فازی جسم حل‌شونده در حضور جسم فعال در سطح.

در این بخش، حد حلالیت جسم حل‌شونده در یک سیستم سه‌جزیی (یعنی جسم حل‌شونده- حلال- ماده‌ی فعال در سطح) توصیف می‌شود. ما از طریق روش شبیه‌سازی خود دریافته‌ایم که  $cmc$  های  $H_2T_4$  و  $H_4T_4$  در غیاب هر جسم حل‌شونده‌ای به ترتیب ۲۰۰ و ۳۰۰ زنجیر می‌باشند. در غلظت‌های ماده‌ی فعال در سطح بالاتر از  $cmc$ ، که در آنها میسل‌ها حضور دارند، انتظار می‌رود که حد حلالیت جسم حل‌شونده به واسطه‌ی حل شدن میسل‌ی افزایش یابد. اما نتیجه‌ای جالب توجه در شبیه‌سازی‌های ما آن است که افزودن مقدار کوچکی از جسم فعال در سطح به این سیستم، حتی در غلظت‌هایی قدری بالاتر از  $cmc$  در واقع، حلالیت جسم حل‌شونده را کاهش می‌دهد. برای مثال، حضور مواد فعال در سطح  $H_2T_4$  یا  $H_4T_4$  در سیستم، حلالیت حل‌شونده را بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد.

روش تعیین حد حلالیت جسم حل‌شونده در حضور ماده‌ی فعال در سطح قدری متفاوت از زمانی است که ماده‌ی فعال در سطح حضور نداشته باشد. شکل ۴ نمونه‌ای است که برای تعیین تعداد فازها در یک سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرد. تفاوت بین این شکل و شکل ۲ در محور طول‌ها ( $m$ ) می‌باشد. در اینجا،  $m$  اندازه‌ی خوشه نیست بلکه تنها تعداد جسم‌های حل‌شونده در یک خوشه می‌باشد، زیرا یک خوشه می‌تواند هم شامل جسم حل‌شونده و هم شامل ماده‌ی فعال در سطح باشد. در این نمودار، یک منحنی بطور یکنواخت کاهشی (با پیکی تنها در  $m=1$ )، همچون مورد بدون جسم فعال در سطح، نشان‌دهنده‌ی حضور تنها یک فاز آبی می‌باشد که این بیانگر حلالیت کامل جسم حل‌شونده است؛ ولی حضور پیکی دیگر در توزیع در  $m$  میانی (یعنی  $m < 50$ )، نشان‌دهنده‌ی حل شدن در داخل میسل می‌باشد، در حالیکه پیکی در  $m$  بزرگ (یعنی  $m > 100$ ) نشان‌دهنده‌ی تشکیل یک فاز جسم حل‌شونده (یا 'روغن') جداگانه می‌باشد. باید توجه داشت که میسل‌ها شبه‌فاز هستند و فازهای ترمودینامیکی واقعی نمی‌باشند.



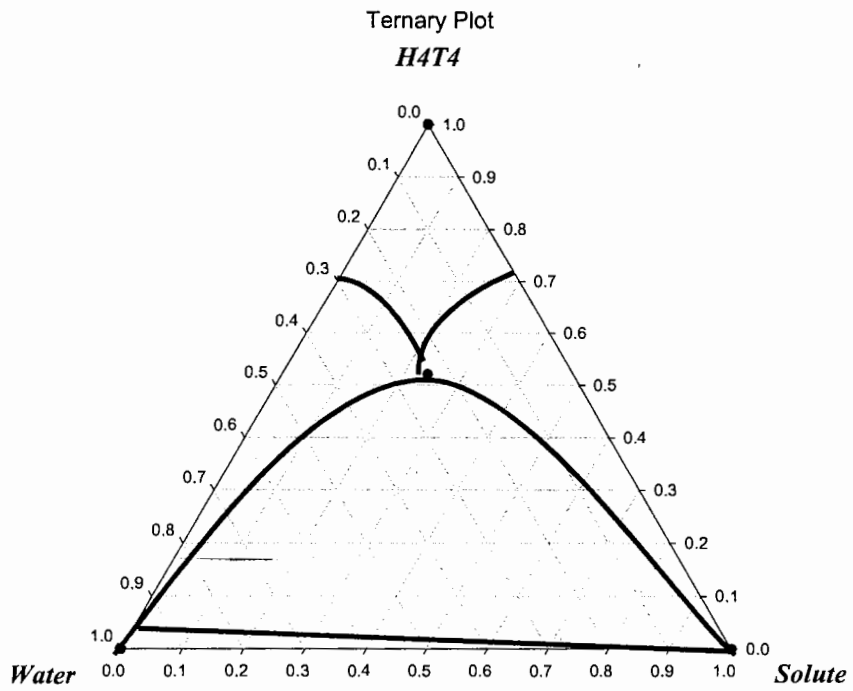




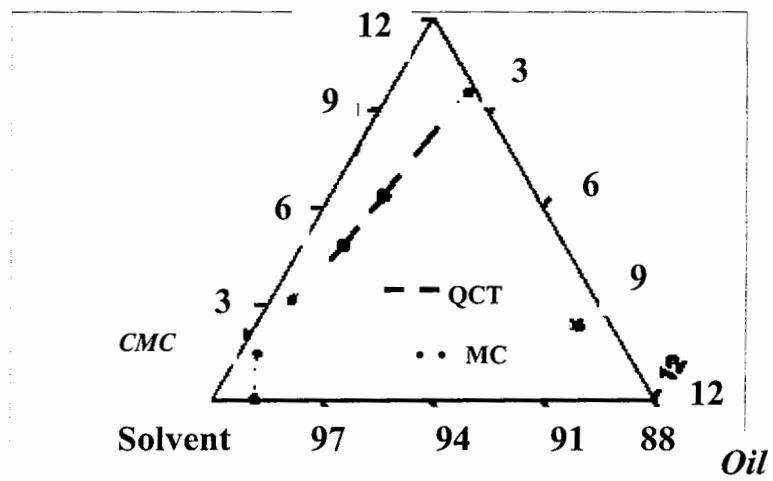
شکل ۴- نشان‌دهنده‌ی توزیع جسم حل‌شونده در غلظت‌های  $H_4T_4$  متفاوت در یک غلظت جسم حل‌شونده ثابت حاوی ۵۰۰ زنجیر از حل‌شونده می‌باشد. برای تعداد کمی از مواد فعال در سطح (منحنی b،  $N_s = 50$ )، توزیع، تنها دارای پیک مونومر می‌باشد {درست همانند منحنی a (بدون جسم فعال در سطح)}، که این بیانگر حلالیت کامل است. دیگر بار، برای تعدادی میانگین از مواد فعال در سطح که مربوط به غلظتی زیر  $cmc$  باشند (نمودار c،  $N_s = 200$  و  $X_s = 0.00128$ )، یک پیک دوم دورتر، بواسطه‌ی تشکیل یک فاز جسم حل‌شونده‌ی جداگانه، ظاهر می‌شود. در غلظت ماده‌ی فعال در سطح درست بالاتر از  $cmc$  (نمودار d،  $N_s = 400$ ،  $X_s = 0.0256$ )، سه پیک حضور دارند که نشان‌دهنده‌ی فازهای آبی، میسلی، و روغنی می‌باشند. نهایتاً، زمانی که به اندازه‌ی کافی ماده‌ی فعال در سطح افزوده می‌شود (نمودار e،  $N_s = 750$ ،  $X_s = 0.048$ )، فاز روغنی ناپدید شده و پشت سر خود تنها جسم حل‌شونده پخش شده در فاز آبی و حل‌شده در میسل‌ها را به جای می‌گذارد. این شکل نشان‌دهنده‌ی آن است که حلالیت جسم حل‌شونده نخست با افزودن قدری ماده‌ی فعال در سطح کاهش می‌یابد. اما با افزایش غلظت ماده‌ی فعال در سطح، جسم حل‌شونده دیگر بار قابل حل می‌شود. نتایج نشان‌دهنده‌ی آن هستند که یک فاز روغنی در غلظتی میانگین از ماده‌ی فعال در سطح ظاهر می‌شود و سپس در غلظت‌های بالاتری ناپدید می‌شود.

این نتیجه ممکن است غیرمنتظره باشد، اما قابل توجیه است. شکل ۵ نشان‌دهنده‌ی نمودار فاز برای سیستم  $H_4T_4$ -حل‌شونده-حلال، بحث شده در بالا، می‌باشد. شکل ۵-الف نشان‌دهنده‌ی نمودار فاز کامل و شکل ۵-ب نشان‌دهنده‌ی توسعه‌ی گوشه‌ی چپ سمت پایین نمودار قبل است (یعنی ناحیه‌ی محلول رقیق). کاهش و به دنبال آن افزایش در حد حلالیت جسم حل‌شونده با افزایش غلظت ماده‌ی فعال در سطح را می‌توان از نموداری که نشان‌دهنده‌ی داده‌های شبیه‌سازی می‌باشد مشاهده نمود. بعلاوه، شکل ۵-ب نشان‌دهنده‌ی مقایسه‌ی رفتار فاز پیش‌بینی شده از شبیه‌سازی با رفتار فاز پیش‌بینی شده توسط نظریه‌ی شبه‌شیمیایی می‌باشد. نظریه‌ی شبه‌شیمیایی قادر به پیش‌بینی تشکیل میسل‌ها نیست زیرا یک محیط میدان میانگین را برای کلیه‌ی گونه‌ها فرض می‌کند؛ بنابراین، یک گسستگی قوی بین شبیه‌سازی‌ها و  $QCT$  وجود دارد، بویژه در غلظت‌های ماده‌ی فعال در سطح بالاتر از  $cmc$ . بعلاوه، به خاطر اندازه‌ی محدود سیستم ( $50 \times 50 \times 50$ )، دقت محدودی در رابطه با مقادیر غلظتی مورد استفاده در شبیه‌سازی‌های مونت‌کارلو وجود دارد.



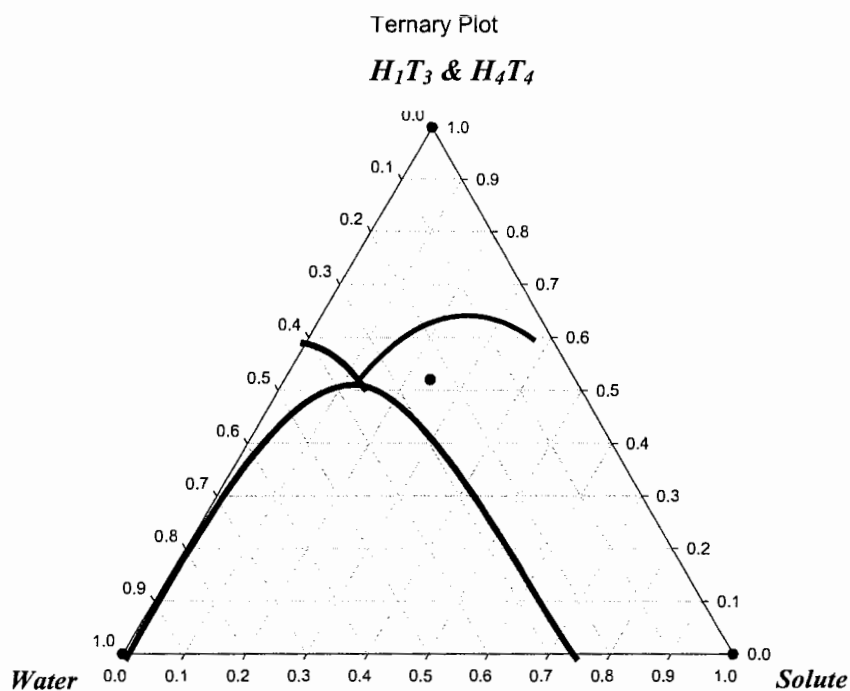


۵-الف دیاگرام فاز آب، ماده فعال در سطح و ترکیب هیدروکربنی (یا روغنی)



شکل ۵-ب نمودار فاز برای سیستم  $H_4T_4$ -حل شونده-حلال، آنگونه که توسط نظریه‌ی شبه‌شیمیایی و شبیه‌سازی‌های مونت کارلو پیش‌بینی می‌شود. توسعه‌ی گوشه‌ی پایین سمت چپ نمودار قبلی (یعنی ناحیه‌ی محلول رقیق). بررسی دیاگرام‌های فازی در سیستم‌های مختلفی از مواد فعال در سطح نشان می‌دهد نسبت تعداد دانه‌های متعلق به دم نسبت به سر در میزان حلالیت حل شونده در سیستم سه تایی ماده فعال در سطح حل شونده-حلال، تاثیر گذار است. دیاگرام فاز برای ترکیب  $H_4T_4$  بصورت قرینه می‌باشد که دلیل آن برابر بودن تعداد دانه‌های سر نسبت به دم می‌باشد، بنابراین حلالیت ماده حل شونده هیدروکربنی در مخلوط سه تایی در فاز غنی از حلال و در فاز غنی از ترکیب هیدروکربنی شبیه به یکدیگر عمل خواهد نمود. در پالیش نفت ترکیب روغنی و هیا هیدروکربنی می‌تواند همان نفت خام باشد که معمولاً بصورت مخلوط با آب یافت می‌شود با توجه به نمودار کیفی دیاگرام فاز مثلثی می‌توان مواد فعال سطحی مختلف را مورد استفاده قرار داد و چون شکل دیاگرام فازی وابسته به تعداد دانه‌های دم و سر می‌باشد تغییرات در شکل دیاگرام فاز را می‌توانیم متناسب با خواسته خود ایجاد کنیم.

در این تحقیق مخلوط مواد فعال سطحی مورد استفاده قرار گرفت. برای نشان دادن تغییرات دیاگرام فاز مخلوط از ترکیب  $H_1T_3$  در کنار  $H_4T_4$  استفاده نمودیم. افزایش سهم دانه‌های دم، انحلال فاز روغنی را افزایش می‌دهد که نتایج شبیه‌سازی این مسئله را تایید می‌کند. علاوه بر این میان‌کنشها در حالت مخلوط اثر سینرژیسم دارند که این مورد همواره در شیمی مواد فعال در سطح از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد.



- (1) Porter M.R. , Handbook of surfactants,1994,Chapman and hall
- (2) Tadros , Th. F ; Surfactants ; 1984,Academic Press
- (3) Aniansson E.A.G. ; Wall S.N.; J.Phys.Chem.;1976,80,505
- (4) J.M. Prausnitz ; Molecular Thermodynamic of fluid phase equilibria,1986,Printice Hall
- (5) Hansson, P. ; and Almegren, M.,J.Phys.Chem.,1995,99,16684-16693
- (6) Habson R.A. and etal. , J.Phys.Chem.,1994,98,274-278
- (7) Ogino K. and Abe,M. ; Mixed surfactant systems,1993,Marcel Dekker,Inc
- (8) Kamrath R.F., and Franses,E.I., J.Phys.Chem.,1984,88,1642-1648
- (9) Pauvvada,S. ; and Blankschtein,D.,J.Phys.Chem.,1992,96,5567-5579
- (10) Rubingh,D. N. , Solution chemistry of surfactants;1979,Plenum Press
- (11) Shiloach A. and Blankschtein,D., Langmuir,1997,13,3968-3981
- (12) Shiloach A. and Blankschtein,D., Langmuir,1998,14,1618-1636
- (13) Shiloach A. and Blankschtein,D., Langmuir,1998,14,7166-7182
- (14) S.Puvvada, and Blankschtein,D., Mixed surfactant System; Holland
- (15) P.M.;Rubingh, D.N. ; ACS Symposium Series 501; American Chemical Society; Washington,DC,1992
- (16) M.P. Allen and D.J. Tildesley; Computer Simulation of Liquids(1992),Oxford
- (17) J.B. Maillet ; Phys.Chem.Chem.Phys., 1999 , 1,5277-5290
- (18) B. Fodi and R. Hentschke, Langmuir , 2000 , 16 , 1626
- (19) R.G. Larson PhD. Thesis , university of Minnesota , 1980
- (20) B. Smith, P.A.J. Hilbers, K. Esselink L.A.MA Rupert, N.M. Vanos and A.G. S chlijper, J.Phys.Chem. , 1991 , 95 , 6361
- (21) W.E. Morrell and J.H. Hildebrand;J.Chem.Phys.,1936,4,224
- (22) J.D. Bernall and S.V. King ; Experimental studies of a simple liquid model;1968,231,Amesterdam
- (23) Metropolis and etal. ; J.Chem.Phys.;1953,21,1087
- (24) W.W. Wood and F.R. Parker ; J.Chem.Phys.;1957,27,720
- (25) B.J. Alder and T.E. Wrighting ;J.Chem.Phys.;1959,31,459
- (26) A.Rahman , Phys.Rev.,1964,136A,405
- (27) L.Verlet ,Phys.Rev.,1967,159,98

- (28) Nicolas and etal. ; Mol.Phys.,1979,37,1429
- (29) J.A. Barker and R.O. Watts, Chem.Phys.Letter,1969,3,144
- (30) A.Rahman and etal. , J.Chem.Phys.,1971,55,3336
- (31) R.G. Larson , J.Chem.Phys. , 1985 , 83(5) , 2411
- (32) R.G. Larson , J.Chem.Phys. , 1988 , 89(3), 1642
- (33) R.G. Larson, J.Chem.Phys. ,1989,91, 2479
- (34) R.G. Larson, J.Chem.Phys. , 1992 , 96 , 7904
- (35) R.G. Larson, J.Phys.II France ,1996 , 6 ,1441
- (36) R.G. Larson, Chem.Eng.Sci. ,1994 , 79 , 2833
- (37) S.K. Talsania, L.A. Rodriguez –Guadarrama, Kishore K. Mohanty,and Raj Rajagopalan , Langmuir 14 (1998) 2684
  
- (38) M. Care, J.Chem.Soc. Farady Trans. , 1987, 83 , 2905
- (39) M. Care and J.C. Desplat , Molecular Physics , 1996 , 87 , 441
- (40) L.A. Rodriguez- Guadarrama and S.K.Talsania, Langmuir, 1999 , 15 , 438
- (41) P.H. Nelson, G.C. Rutledge and T.A. Hatton, J.Chem.Phys., 1999, 107 ,10777  
H. Tompa, Polymers Solutions; Academic Press: New York (1956)
- (42) M.A. Floriano and E. Caponetti, Langmuir , 1999 , 15 , 3143
- (43) Rajagopalan Langmuir ,1998 ,14 , 2684