

## بررسی خواص حجمی مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئوئورو فسفات، استونیتریل و مخلوط آن ها به روش دینامیک مولکولی

امیر ناصر شمخالی\*، فرهاد کوزه گر آذری  
اردبیل - دانشگاه محقق اردبیلی - دانشکده علوم - گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۵/۰۹ تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۷/۰۶

### چکیده

شبیه سازی دینامیک مولکولی روشی مناسب برای مدل سازی میکروسکوپی مواد است و در شاخه های مختلف علوم و تکنولوژی کاربرد فراوان دارد. اندازه گیری تجربی خواص ترمودینامیکی تعداد زیادی از مواد را به دلیل هزینه بالا و صرف زمان زیاد اقتصادی نیست. با استفاده از روش های محاسباتی مانند شبیه سازی دینامیک مولکولی، می توان خواص ترمودینامیکی آن ها را محاسبه و نتایج حاصل را با داده های تجربی مقایسه نمود. یکی از مباحث مهم در شبیه سازی دینامیک مولکولی، بکار بردن قواعد ترکیب مناسب برای برهمکنشهای جفت غیر همسان است. در این پژوهش خواص حجمی مایع یونی (۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئوئورو فسفات)، استونیتریل و مخلوط آن ها با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی و قوانین ترکیبی سه گانه برای برهمکنشهای جفت غیر همسان مورد بررسی قرار گرفته و سپس با تطبیق نتایج حاصل با داده های تجربی، میزان صحت هر کدام از قواعد ترکیبی مورد بحث قرار خواهد گرفت.

واژگان کلیدی: مایع یونی، ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئوئورو فسفات، استونیتریل، قواعد ترکیبی، دینامیک مولکولی

### ۱-مقدمه

شبیه سازی دینامیک مولکولی مهمترین روش برای به دست آوردن خصوصیات ماکروسکوپی و میکروسکوپی مواد است و هدف اصلی آن، محاسبه رفتار ماکروسکوپی سیستم به کمک یک مدل میکروسکوپی است. روش شبیه سازی دینامیک مولکولی ابتدا توسط آلدو و وینرایت به منظور مطالعه برهمکنش کرات سخت معرفی شد [۱]. در سال ۱۹۶۴ رحمان نخستین شبیه سازی را برای آرگون مایع با استفاده از پتانسیل لندارد-جونز انجام داد [۲] و اولین شبیه سازی بر روی یک سیستم واقعی توسط رحمان و استایلینگر بر روی آب مایع با دانسیته  $1 \text{ gcm}^{-3}$  انجام شد [۳]. از مهمترین کاربردهای شبیه سازی دینامیک مولکولی می توان به مطالعه و تحقیق پیرامون ساختار، دینامیک و ترمودینامیک مولکول های حیاتی و ترکیبات آن ها، تفرق اشعه X، بلورشناسی، تعیین طیف NMR و طراحی سیستم های پیچیده اشاره کرد [۴-۸]. در شبیه سازی دینامیک مولکولی، میدان های نیرو، شکل عبارت ریاضی انرژی و پارامترهای موجود در آن بوده و در اکثر میدان های نیرو، یک تصویر ساده ی چهار جزیی از نیروهای بین مولکولی و درون مولکولی وجود دارد. به طور کلی انرژی پتانسیل در یک میدان نیرو به صورت زیر

نوشته می‌شود [۹]:

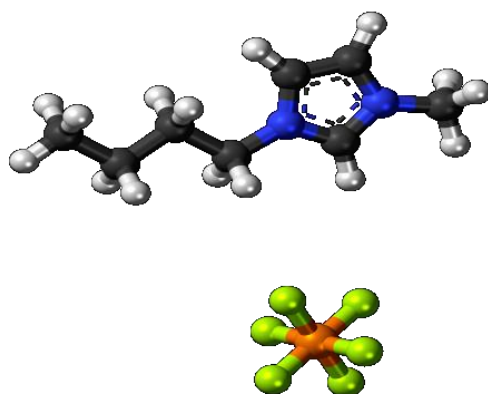
$$E = \sum_{bonds} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} k_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{i < j} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

جملات معادله‌ی (۱) به ترتیب نشان دهنده‌ی سهم‌های انرژی مربوط به کشش پیوندی، خمش زاویه‌ای، حرکت پیچشی (چرخش حول پیوندهای ساده) و برهم‌کنش‌های واندروالسی و کولنی بین اتم‌ها یا گروه‌های ناپیوندی می‌باشد. یکی از میدانهای نیروی مهم برای بررسی خواص مایعات یونی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، پتانسیل بهینه شده برای شبیه‌سازی مایع (OPLS) می‌باشد. پتانسیل لنارد - جونز متداول‌ترین و ساده‌ترین پتانسیل مورد استفاده برای برهم‌کنش‌های واندروالسی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است که امروزه به عنوان یک مدل بسیار مهم، برای بررسی رفتار سیستم‌های مختلف نظیر جامدات، مایعات یونی، خوشه‌های مولکولی و سیستم‌های دو بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]:

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \left[ \left( \frac{A}{r} \right)^{12} - \left( \frac{B}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

در این رابطه،  $\sigma$  قطر مولکولی و  $\epsilon$  عمق چاه پتانسیل می‌باشد.

مایعات یونی دسته‌ی جدیدی از نمک‌های آلی- معدنی شامل یک کاتیون آلی حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند که به عنوان کاتالیزور و حلال در واکنش‌های سنتز مواد پرانرژی و نیز به عنوان ماده‌ی پرانرژی (با تغییر ساختار آنیون و کاتیون و با قرار دادن استخلاف‌های پرانرژی بر روی این اجزا)، به کار گرفته می‌شوند. مایعات یونی به دلیل دارا بودن ماهیت نمکی و عدم تقارن در ساختار مولکولی شان، دارای نقطه‌ی ذوب پایینی بوده و در شرایط محیطی و در دمای عادی به فرم مایع وجود دارند و به همین دلیل به آن‌ها مایعات یونی در دمای اتاق نیز گفته می‌شود. مهم‌ترین ویژگی کاتیون مایعات یونی، تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت است که از تشکیل یک شبکه‌ی کریستالی منظم جلوگیری کرده و در نهایت نقطه‌ی ذوب نمک به وجود آمده را کاهش می‌دهد. در نتیجه یک محیط مایع غیرآبی در دماهای پایین ایجاد کرده و امکان انجام واکنش‌های متعدد در آن‌ها را به وجود می‌آورد. ساختار مایع یونی (۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluورو فسفات) در شماتیک (۱) نشان داده شده است.



شماتیک ۱: ساختار مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزافلوروفسفات

از مهمترین کاربردهای مایعات یونی می توان به موارد زیر اشاره نمود: حلال سبز در واکنش های آلی، جاذب گازهای اسیدی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{SO}_2$ ، اصلاح گر در الکترودهای اصلاح شده، کاتالیست در فرآیندهای پتروشیمیایی نظیر هیدروژناسیون اولفین ها، فاز ساکن در کروماتوگرافی گازی، افزودنی های فاز متحرک و فاز ساکن در کروماتوگرافی مایع [۱۱-۱۶].

یکی از موارد مهم در شبیه سازی دینامیک مولکولی، در نظر گرفتن قواعد ترکیب مناسب برای برهمکنشهای واندروالسی جفت غیر همسان است. معمولاً در گزارش میدان های نیرو برای ترکیبات مختلف، مقادیر مربوط به برهمکنشهای جفت همسان گزارش شده و مقادیر مربوط به برهمکنشهای جفت غیر همسان از قواعد ترکیب بدست می آید. این کار باعث آسانتر شدن روشهای مختلف برای تعیین میدانهای نیرو می گردد. زیرا پیش بینی تمام برهمکنشهای غیر همسان برای یک میدان نیرو برای حتی دسته محدودی از مواد، عملاً غیر ممکن است. یکی از پرکاربردترین قواعد ترکیب برای اکثر میدانهای نیرو، قواعد لورنتس- برتوله است که بصورت زیر نوشته می شود [۱۷]:

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \end{cases} \quad (3)$$

قواعد ترکیب دیگر، روشهای فندر- هالزی و والدمن-هاگلر هستند که معادلات پیچیده تری را برای قواعد ترکیب برهمکنشهای لنارد- جونز نسبت می دهند. معادلات قواعد ترکیب فندر- هالزی بصورت زیر است [۱۸]:

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \\ \varepsilon_{ij} = 2(\varepsilon_{ii}^{-1} + \varepsilon_{jj}^{-1})^{-1} \end{cases} \quad (4)$$

و نیز قواعد ترکیب والدمن-هاگلر بصورت زیر تعریف می شود [۱۹]:

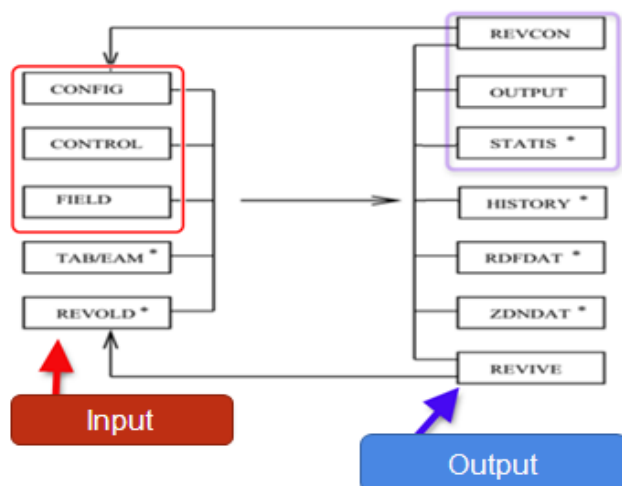
$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{ij} = \left( \frac{\sigma_{ii}^6 + \sigma_{jj}^6}{2} \right)^{1/6} \\ \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj}} \left( \frac{2\sigma_{ii}^3 \times \sigma_{jj}^3}{\sigma_{ii}^6 + \sigma_{jj}^6} \right) \end{array} \right. \quad (5)$$

که در این روابط، اندیسهای ii و jj به جفتهای همسان و ij به جفتهای ناهمسان اشاره دارد. در کار پژوهشی حاضر، مایع یونی ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزافلورو فسفات و مایع استونیتریل بصورت خالص و مخلوط با کسر مولی 0.5 بوسیله شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته و خواص حجمی مایعات مورد نظر با قواعد ترکیب یاد شده محاسبه گردیده و نتایج بدست آمده مورد تحلیل و بررسی قرار خواهند گرفت.

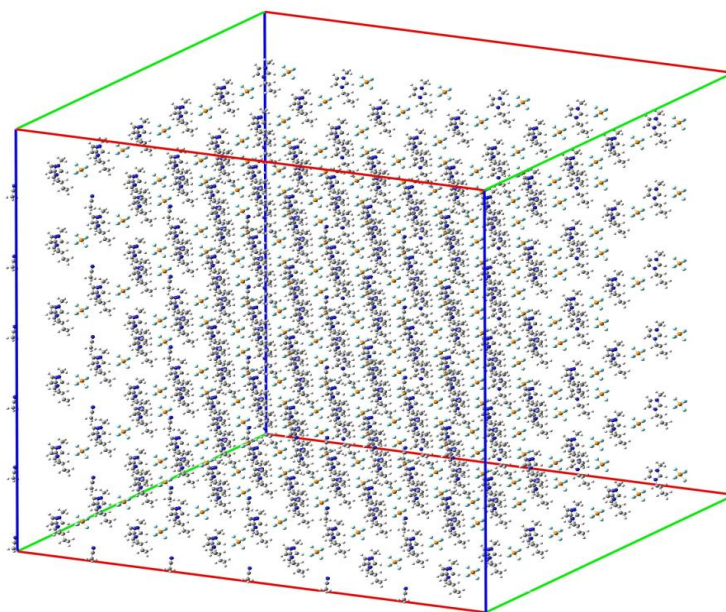
## ۲- بخش محاسباتی

تمامی محاسبات شبیه سازی با استفاده از نرم افزار DL\_POLY انجام گرفت [۲۰]. این نرم افزار شامل برنامه ها و فایل های اطلاعاتی است که برای تسهیل در شبیه سازی دینامیک مولکولی حالت جامد، ماکرومولکول ها، پلیمر ها و سیستم های یونی طراحی گردیده است. یکی از مهم ترین خصوصیات این نرم افزار، قابلیت شبیه سازی انواع گونه های مولکولی شامل سیستم های اتمی ساده، یون های قطبش پذیر نقطه ای، پلیمرهایی با پیوندهای سخت، ماکرومولکول ها، سیستم های بیولوژیکی، فلزات ساده و سیستم های کووالانسی می باشد. یکی از مهم ترین مزایای این نرم افزار، دسترسی رایگان به آن، دارا بودن محیط گرافیکی Java و قابلیت جابجایی بین سیستم های مختلف است. شماتیک (۲) فایل های ورودی و خروجی نرم افزار DL-POLY را نشان می دهد.

برای انجام شبیه سازی، ساختار اولیه در یک سلول واحد مکعبی به ابعاد  $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$  به تعداد ۲۵۰ مولکول خالص یا ۱۲۵ مولکول برای هرکدام از اجزای مخلوط قرار داده شد. سپس شرایط مرزی مناسب در سه جهت محورهای مختصات اعمال گردید. مقدار شعاع cutoff برای تمام محاسبات  $12 \text{ \AA}$  در نظر گرفته شد. بازه زمانی برای هر مرحله نیز به مقدار 1 fs تعیین گردید. معادلات حرکت درون سیستم با الگوریتم Verlet leapfrog انتگرالگیری شد [۲۱]. برای هر دو مولکول مایع یونی و استونیتریل، میدان نیروی OPLS مورد استفاده قرار گرفت [۲۲-۲۳]. تمامی محاسبات با استفاده از مجموعه همدم-هم فشار (NPT) در دما و فشار استاندارد انجام شد و از الگوریتم ترموستات و باروستات Nosé-Hoover استفاده گردید [۲۴]. مقدار time step برای ترموستات و باروستات Nosé-Hoover بترتیب 0.1 ps و 0.1 ps در نظر گرفته شد. برای هر کدام از سیستم های مایع یونی خالص، استونیتریل خالص، و مخلوط آنها هر سه قاعده ترکیب لورنتس-برتوله، فندر-هالزی، و والدمن-هاگلر مورد استفاده قرار گرفت. شمایی از سلول شبیه سازی حاوی هر دو مایع یونی و استونیتریل در شماتیک (۳) نشان داده شده است.



شماتیک ۲: فایل های ورودی و خروجی نرم افزار (DL-POLY)

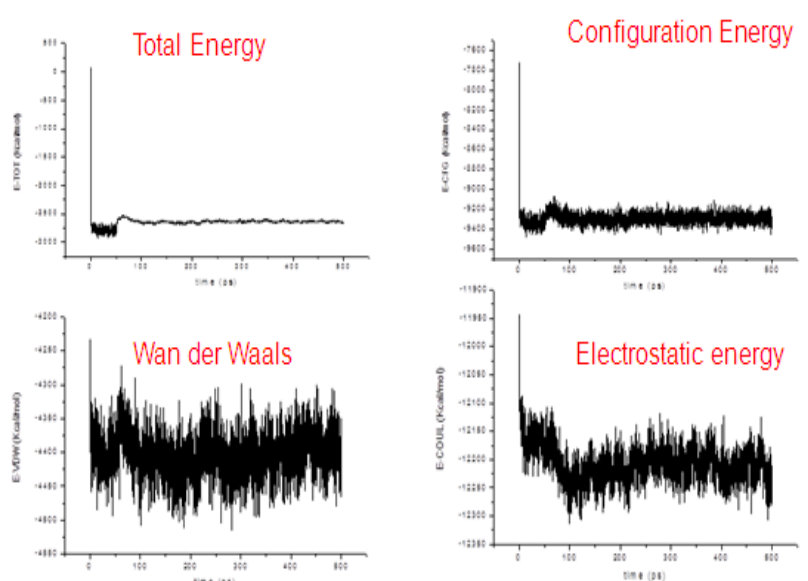


شماتیک ۳: نمایی از سلول مکعبی اولیه برای شبیه سازی مخلوط مایع یونی و استونیتریل

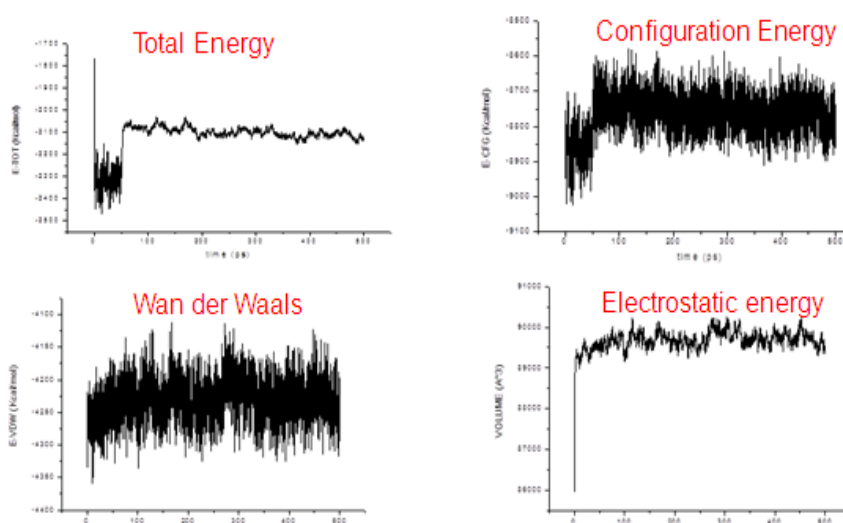
لازم به ذکر است که شکل ۳ سلول اولیه را قبل از محاسبات شبیه سازی نشان می دهد. بعد از انجام شبیه سازی، بدلیل نزدیکی مولکولها به هم، شکل سلول بسیار درهم تنیده و پیچیده می گردد، بطوریکه نمایش آن اطلاعات جدیدی بدست نمی دهد. نکته مهم دیگر این است که معمولاً سلول واحد اولیه بزرگ انتخاب می گردد تا فاصله بین مولکولها کمی بیشتر از حالت تعادلی باشد. زیرا در این حالت به مولکولها فرصت کافی داده می شود تا قبل از متراکم شدن سلول به منظور برابری فشار درون آن با فشار اتمسفری، جهت گیری مناسب نسبت به مولکولهای دیگر را اختیار نمایند و در نتیجه سرعت رسیدن به حالت تعادلی افزایش خواهد یافت.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

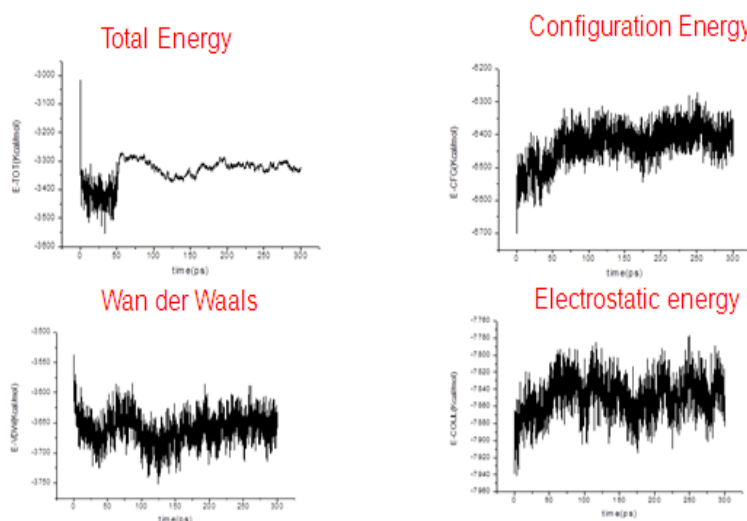
برای بدست آوردن کمیت‌های ترمودینامیکی، شبیه سازی باید تا به تعادل رسیدن سیستم ادامه یابد. معمولاً زمان لازم برای رسیدن به تعادل یک نانو ثانیه در نظر گرفته می شود. پس از به تعادل رسیدن سیستم، مقادیر انرژی و حجم آن افت و خیز اندکی نسبت به ابتدای محاسبه نشان می دهند. مقادیر انرژی شامل انرژی کل، انرژی پیکربندی، انرژی کولنی، و انرژی برهمکنش‌های واندروالسی می باشد. این مقادیر انرژی بر حسب زمان شبیه سازی برای مایع بونی خالص، استونیتریل خالص، و مخلوط ۵۰٪ مولی مایع یونی- استونیتریل بترتیب در شماتیک‌های ۴، ۵، و ۶ نشان داده شده است. تمامی این شکلها، رسیدن سیستم مورد شبیه سازی به تعادل را پس از یک نانو ثانیه زمان شبیه سازی بوضوح نشان می دهند.



شماتیک ۴: مقادیر انرژی بر حسب زمان شبیه سازی برای مایع بونی خالص در دما و فشار استاندارد



شماتیک ۵: مقادیر انرژی بر حسب زمان شبیه سازی برای استونیتریل خالص در دما و فشار استاندارد



شماتیک ۶: مقادیر انرژی بر حسب زمان شبیه سازی برای مخلوط ۵۰٪ مایع یونی و استونیتریل در دما و فشار استاندارد

لازم به ذکر است که دلیل انتخاب کسر مولی ۰/۵ برای مخلوط مایع یونی و استونیتریل این است که از نظر مولی سهم هر کدام از این مواد در تغییر خواص ترمودینامیکی مخلوط برابر باشد. بنابراین در تعیین قابلیت قواعد ترکیب متفاوت برای پیش بینی خواص حجمی مخلوط، اثر بیشتر بودن غلظت یک گونه نسبت به گونه دیگر در کسر مولی ۰/۵ حذف می گردد. واضح است که افت و خیز انرژی کل برای مخلوط مایع یونی و استونیتریل بیشتر از مایع یونی یا استونیتریل خالص است. دلیل این امر عدم توازن نیروهای بین مولکولی بین مایع یونی و استونیتریل نسبت به حالت خالص این ترکیبات است. در حالت خالص، هر مولکولی در مایع بوسیله مولکولهای همجنس احاطه شده و جنبش مولکولها با دما تغییر زیادی در مقدار میانگین این نیروهای بین مولکولی نمی دهد. زیرا متوسط فواصل بین مولکولی نسبت به زمان بدلیل پایداری فاز مایع تقریباً ثابت است. اما در حالت مخلوط، حتی به فرض ثابت ماندن میانگین فواصل بین مولکولی، در اثر تحرک مولکولها نوع برهمکنشهای بین مولکولی در اطراف یک مولکول خاص در فواصل زمانی کم تغییر می کند. همین امر موجب مشاهده افت و خیز بیشتر کمیتهای ترمودینامیکی برای مخلوط می گردد. برای کاهش افت و خیزهای موجود در نمودارهای کمیتهای ترمودینامیکی بر حسب زمان شبیه سازی، نیاز به افزایش تعداد مولکولها در سلول مورد نظر است که بدلیل افزایش قابل ملاحظه حجم محاسبات شبیه سازی، این امر در بسیاری از موارد عملی نیست. مقایسه نمودار انرژی کل بر حسب زمان برای مایع یونی خالص نسبت به استونیتریل خالص، مقادیر افت و خیز کمتری برای مایع یونی نشان می دهد. زیرا مولکولهای مایع یونی نسبت به استونیتریل حجیم تر و دارای جرم مولکولی سنگین تری می باشند که باعث تحرک کمتر مولکولهای مایع یونی نسبت به استونیتریل در یک دمای معین می شود. مقادیر انرژی کل، انرژی پیکربندی، انرژی کولنی، و انرژی برهمکنشهای واندروالسی به همراه دانسیته محاسبه شده برای مایع یونی خالص با استفاده از سه قاعده ترکیبی لورنتس-برتوله (LB)، فندر- هالزی (FH)، و والدمن-هاگلر (WH)، در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مقادیر بر حسب kcal/mol انرژی کل  $E_{tot}$ ، انرژی پیکربندی  $E_{cfg}$ ، انرژی کولنی  $E_{coul}$ ، انرژی برهمکنشهای واندروالسی  $E_{vdw}$  و دانسیته بر حسب  $g/cm^3$  برای شبیه سازی مایع یونی ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئوئورو فسفات در دما و فشار استاندارد با استفاده از ۳ قاعده ترکیب متفاوت لورنتس-برتوله (LB)، فندر-هالزی (FH)، و والدمن-هاگلر (WH).

قاعده ترکیب	$E_{tot}$	$E_{cfg}$	$E_{vdw}$	$E_{coul}$	دانسیته
FH	-2651.8	-9260.8	-4356.0	-12243	1.3587
WH	-2126.2	-8757.6	-4271.0	-11946	1.3190
LB	-4100.2	-10770	-5844.3	-12225	1.3913

با توجه به مقدار دانسیته تجربی برای این مایع یونی برابر  $1.3666 g/cm^3$  در دمای استاندارد [۲۵]، مشاهده می شود که قاعده ترکیب FH برای مایع یونی خالص نتیجه بهتری بدست می دهد. برای تمامی مقادیر انرژی روند  $LB < FH < WH$  در جدول ۱ مشاهده می شود. به نظر می رسد قاعده ترکیب LB فواصل بین مولکولی کمتر و عمق چاه پتانسیل بیشتری را برای برهمکنشهای جفت ناهمسان در نظر می گیرد. برعکس آن، قاعده ترکیب WH فواصل بین مولکولی بیشتر و عمق چاه پتانسیل کمتری را برای برهمکنشهای جفت ناهمسان در مایع یونی بدست می دهد. بنابراین قاعده ترکیب FH که مقادیر میانه دو قاعده دیگر را اختیار می کند، نتیجه بهتری برای مایع یونی خالص بدست می دهد.

مقادیر انرژی کل، انرژی پیکربندی، انرژی کولنی، و انرژی برهمکنشهای واندروالسی به همراه دانسیته محاسبه شده برای مایع استونیتریل خالص با استفاده از سه قاعده ترکیبی LB، FH، و WH، در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: مقادیر بر حسب kcal/mol انرژی کل  $E_{tot}$ ، انرژی پیکربندی  $E_{cfg}$ ، انرژی کولنی  $E_{coul}$ ، انرژی برهمکنشهای واندروالسی  $E_{vdw}$  و دانسیته بر حسب  $g/cm^3$  برای شبیه سازی مایع استونیتریل در دما و فشار استاندارد با استفاده از ۳ قاعده ترکیب LB، FH، و WH.

قاعده ترکیب	$E_{tot}$	$E_{cfg}$	$E_{vdw}$	$E_{coul}$	دانسیته
FH	-4412.8	-7201.2	-1489.6	-7605.1	0.7640
WH	-4558.0	-7344.7	-1616.6	-7615.3	0.7678
LB	-4564.2	-7290.6	-1634.3	-7605.6	0.7685

مقدار تجربی برای دانسیته استونیتریل مایع در دمای استاندارد برابر  $0.7765 g/cm^3$  بدست آمده است [۲۵]. با توجه به این مقدار تجربی و مقادیر جدول ۲، قاعده ترکیب LB اندکی مقادیر بهتر از بقیه را برای استونیتریل مایع بدست می دهد. در



تمامی مقادیر جدول ۲ روند  $LB \sim WH < FH$  دیده می شود که نشانگر فواصل بین مولکولی بیشتر و عمق چاه پتانسیل کمتر برای قاعده FH است.

مقادیر انرژی کل، انرژی پیکربندی، انرژی کولنی، و انرژی برهمکنشهای واندروالسی به همراه دانسیته محاسبه شده برای مخلوط ۵۰٪ مولی مایع یونی و استونیتریل با استفاده از سه قاعده ترکیبی LB، FH، و WH، در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳: مقادیر بر حسب kcal/mol انرژی کل  $E_{tot}$ ، انرژی پیکربندی  $E_{cfg}$ ، انرژی کولنی  $E_{coul}$ ، انرژی برهمکنشهای واندروالسی  $E_{vdw}$  و

دانسیته بر حسب  $g/cm^3$  برای شبیه سازی مخلوط ۵۰٪ بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئورو فسفات و استونیتریل در دما و فشار استاندارد با

استفاده از ۳ قاعده ترکیب LB، FH، و WH.

قاعده ترکیب	$E_{tot}$	$E_{cfg}$	$E_{vdw}$	$E_{coul}$	دانسیته
FH	-2430.1	-6410.9	-2787.6	-7876.9	1.2532
WH	-2554.3	-6540.2	-3062.4	-7733.8	1.2193
LB	-3328.9	-7308.4	-3631.5	-7899.3	1.2836

مقدار تجربی دانسیته محلول ۵۰٪ مولی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئورو فسفات و استونیتریل در دمای استاندارد برابر  $1.2580 g/cm^3$  گزارش شده است [۲۵]. در اینجا نیز مشابه مایع یونی خالص، قاعده FH مقادیر بهتری را نتیجه می دهد. به نظر می رسد قاعده FH برای مولکولهای حجیم و دارای برهمکنشهای کولنی قویتر، مناسب تر است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر قاعده ترکیب برهمکنشهای جفت غیر همسان بر روی خواص حجمی مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئورو فسفات، استونیتریل، و مخلوط آنها با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. برای مایع یونی خالص و مخلوط آن با استونیتریل، قاعده فندر- هالزی نتایج بهتری نشان داد، در حالیکه برای استونیتریل خالص نتایج حاصل از قاعده لورنتس- برتوله اندکی بهتر از بقیه بود. با استفاده از این داده ها می توان نتیجه گیری نمود که انتخاب قاعده ترکیب مناسب به اندازه مولکول و قدرت برهمکنشهای کولنی داخل محلول بستگی دارد. بنابراین برای انجام محاسبات دینامیک مولکولی برای مخلوط مایعات مختلف، ابتدا باید قواعد ترکیب مناسب برای آن را با استفاده از انجام محاسبات شبیه سازی هم برای مایعات خالص و هم برای مخلوط آنها انجام داد.

## ۵-مراجع

- [1] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *The Journal of Chemical Physics* **27** (1957) 1208.
- [2] A. Rahman, *Physical Review* **136** (1964) A405.
- [3] F. H. Stillinger, A. Rahman, *The Journal of Chemical Physics* **60** (1974) 1545.
- [4] A. C. Pan, T. M. Weinreich, S. Piana, D. E. Shaw, *Journal of Chemical Theory and Computation* **12** (2016) 1360.
- [5] S. A. Pabit, A. M. Katz, I. S. Tolokh, A. Drozdetski, N. Baker, A. V. Onufriev, A. Pollack, *The Journal of Chemical Physics* **144** (2016) 205102.
- [6] B. C. Goh, H. Wu, M. J. Rynkiewicz, K. Schulten, B. A. Seaton, F. X. McCormack, *Biochemistry* **55** (2016) 3692.
- [7] A. P. Ramos, P. Lagüe, G. Lamoureux, M. Lafleur, *Journal of Physical Chemistry B* **120** (2016) 6951.
- [8] N. C. F. Machado, L. D. Santos, B. G. Carvalho, P. Singh, C. A. Téllez Sato, N. G. Azoia, A. Cavaco-Paulo, A. A. Martin, P. P. Favero, *Computers in Biology and Medicine* **75** (2016) 151.
- [9] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley & Sons Inc. New York 1992.
- [10] A. F. Tillack, L. E. Johnson, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, (2016) DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00219.
- [11] باقری احمد، میربخشی سید علیرضا، مجله شیمی کاربردی. ۱۳۹۴؛ ۱۰ (۳۵): ۷۳-۸۶.
- [12] D. S. Karousos, E. Kouvelos, A. Sapalidis, K. Pohako-Esko, M. Bahlmann, P. S. Schultz, P. Wasserscheid, E. Siranidi, O. Vangeli, P. Falaras, N. Kanellopoulos, G. Em. Romanos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **55** (2016) 5748.
- [13] G. Absalan, M. Akhond, M. Soliemani, H. Ershadifar, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **761** (2016) 1.
- [14] A. Karakulina, A. Gopakumar, I. Akçok, B. L. Roulier, T. LaGrange, S. A. Katsyuba, S. Das, P. J. Dyson, *Angewandte Chemie* **128** (2016) 300.
- [15] C. Ragonese, D. Sciarrone, E. Grasso, P. Dugo, L. Mondello, *Journal of Separation Science* **39** (2016) 537.
- [16] R. Wang, X. Qi, L. Zhao, S. Liu, S. Gao, X. Ma, *Journal of Separation Science* **39** (2016) 2444.
- [17] W. Song, P. J. Rossky, M. Maroncelli, *The Journal of Chemical Physics* **119** (2003) 9145.
- [18] B. E. F. Fender, G. D. Halsey, Jr., *The Journal of Chemical Physics* **36** (1962) 1886.
- [19] M. Waldman, A. Hagler, *Journal of Computational Chemistry* **14** (1993) 1077.
- [20] W. Smith, I. T. Todorov, *Molecular Simulations* **32** (2006) 935.
- [21] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon 1997.
- [22] S. V. Sambasivarao, O. Acevedo, *Journal of Chemical Theory and Computation* **5** (2009) 1038.
- [23] A. M. Nikitin, A. P. Lyubartsev, *Journal of Computational Chemistry* **28** (2007) 2020.

[24] S. Nosé, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2** (1990) 115.

[25] M. T. Zafarani-Moatter, H. Shekaari, *Journal of Chemical Engineering Data* **50** (2005) 1694.