



## محاسبه ضریب نفوذ گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور با دیواره رزین اپوکسی DGEBA با روش دینامیک مولکولی

یوسفی نسب، صادق\*<sup>۱</sup>- صفدری، سید جابر<sup>۱</sup>- کریمی ثابت، جواد<sup>۱</sup>- نوروزی، علی<sup>۲</sup>- امینی، الهام<sup>۲</sup>، حسنونند، محسن<sup>۱</sup>- خواجه نوری، مسعود<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای

<sup>۲</sup> سازمان انرژی اتمی ایران، شرکت فناوری های پیشرفته ایران

### چکیده

نفوذ یک پدیده خود به خود می‌باشد که با توجه به مقدار زیاد برخوردهای مولکولی، بسیار کند صورت می‌گیرد. این پدیده بین دو نقطه که اختلاف غلظت بین آنها وجود دارد رخ می‌دهد و منجر به یکنواخت شدن غلظت در کل یک مخلوط می‌گردد. پدیده انتقال ناشی از حرکت توده سیال و فلاکس نفوذی می‌باشد که فلاکس نفوذی به علت تغییرات دما، نیرو، فشار و غلظت می‌تواند صورت پذیرد. در این مقاله ضریب نفوذ یک گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور با دیواره پلیمری از جنس DGEBA با استفاده از دینامیک مولکولی مورد شبیه‌سازی قرار می‌گیرد و مقدار ضریب نفوذ برای آن و همچنین برای یک گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص محاسبه می‌گردد و در انتها نتایج با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار می‌گیرند که نتایج حاکی از انطباق بالایی آن‌ها با یکدیگر می‌باشد.

کلمات کلیدی: هگزا فلوراید اورانیم، DGEBA، ضریب نفوذ، دینامیک مولکولی

### Calculation of the diffusion coefficient of hexafluoride uranium gas enclosed with the DGEBA epoxy resin wall by molecular dynamics

Yousefi nasab, Sadegh<sup>1</sup> \*; Safdari, Seyed jabber<sup>1</sup>; Karimi sabet, Javad<sup>1</sup>; Norouzi, Ali<sup>2</sup>; Amini, Elham<sup>2</sup>; Hasanvand, Mohsen<sup>1</sup>; Khajenouri, Masoud<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Material and Nuclear Fuel Research School

<sup>2</sup> Atomic Energy Organization of Iran, Iran Advanced Technologies Company

### Abstract

Diffusion is a self-sustaining phenomenon, which is very slow due to the large of molecular collisions. This phenomenon is created between two points with the difference in concentration which leads to uniform concentration of the whole mixture. This phenomenon is due to the convection and diffusion that diffusion can occur due to varies in temperature, force, pressure and concentration. In this research, the diffusion coefficient of a hexafluoride uranium gas enclosed with a polymeric wall of DGEBA is simulated using molecular dynamics and the amount of its diffusion coefficient and self-diffusion of pure uranium hexafluoride uranium gas are calculated. In the end, the results are compared with the experimental results, which indicate that their results are consistent with each other.

**Keywords:** Hexafluoride uranium, DGEBA, Diffusion coefficient, Molecular dynamic



### مقدمه

یکی از پارامترهای فیزیکی مورد نیاز برای محاسبه فلاکس انتقال جرم، ضریب نفوذ است. به عبارتی دیگر پارامتری است که توانایی و سرعت نفوذ ماده نفوذ کننده را بیان می‌کند. قانون نخست فیک برای نفوذ در حالت پایا به کار می‌رود یعنی زمانی که اختلاف غلظت با گذشت زمان تغییر نمی‌کند و فقط به مکان وابسته است. این ضریب با سرعت متوسط ذرات رابطه مستقیم دارد که سرعت خود به دما، گرانشی سیال و اندازه ذرات وابستگی دارد. ضریب نفوذ به صورت تجربی قابل محاسبه می‌باشد. هلشفیlder و چاپمن یک رابطه تجربی را برای محاسبه مقدار ضریب نفوذ ارائه کردند همچنین ویلک و لی نیز رابطه تجربی هلشفیlder را توسعه دادند و یک رابطه جدید برای محاسبه مقدار ضریب نفوذ ارائه کردند [۱]. علاوه بر روش‌های تجربی که برای محاسبه مقدار ضریب نفوذ گازها مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نیز برای محاسبه مقدار ضریب نفوذ گازها و گازهای محصور با دیواره‌های مختلف قابل استفاده است. عرب و همکارانش ساختار یک اپوکسی DGEBA را با استفاده از دینامیک مولکولی مورد شبیه‌سازی قرار دادند و پروفایل‌های دانسیته بر حسب تغییرات دمایی در پلیمر را مورد بررسی قرار دادند [۲]. مکائیل نیز در سال ۲۰۱۲ به شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک اپوکسی DGEBA به همراه عامل پخت ایزوفرون دی‌آمین پرداخت و اثر استحکام و تنش و ضریب نفوذ گاز آرگون را در آن در دماهای مختلف مورد بررسی قرار داد [۳]. فراگو و همکارانش در سال ۲۰۰۷ به مطالعه سنتیک عامل پخت دیگلیسایدل اتر به همراه رزین DGEBA پرداختند و اثر دما را در پخت رزین توسط عامل پخت مورد بررسی قرار دادند [۴].

در این مقاله، مقدار ضریب خودنفوذی گاز هگزافلوراید اورانیم و ضریب نفوذ آن در یک دیواره از جنس اپوکسی DGEBA به همراه عامل پخت ایزوفرون دی‌آمین<sup>۳</sup> که جهت ایجاد استحکام به یک لایه الیاف کربن متصل گردیده است با استفاده از نرم افزار متن باز لمپس مورد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی قرار گرفته است و مقدار ضریب خود نفوذی گاز هگزافلوراید اورانیم خالص و گاز هگزافلوراید اورانیم محصور با دیواره پلیمر مورد بررسی قرار می‌گیرد و در انتها نتایج با رابطه ضریب خود نفوذی ارائه شده توسط هلشفیlder مورد مقایسه قرار گرفته است.

### مواد و روش انجام کار

<sup>۱</sup>Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A

<sup>۲</sup>Michael

<sup>۳</sup>Isophorone diamine



با توجه به این که محاسبه مقدار ضریب نفوذ هر جزء گاز می‌تواند در محاسبه روند تغییرات غلظت بسیار حائز اهمیت باشد در نتیجه علاوه بر روش‌های تجربی برای محاسبه مقدار نفوذ برای گازها، روش‌های دینامیک مولکولی روش‌های بسیار خوبی برای محاسبه مقدار ضریب نفوذ برای گازهای مختلف در انواع ساختارهای آمورف و کریستالی می‌باشد. هدف اصلی از دینامیک مولکولی یافتن مکان بر حسب زمان برای سیستمی از ذرات است که شامل اتم‌ها یا مولکول‌ها می‌باشند. بنابراین اگر رابطه  $F=ma$  برای تک تک ذرات نوشته شود با معلوم بودن نیروها می‌توان به طور عددی این معادله دیفرانسیلی را حل کرد. در روش کلاسیک دینامیک مولکولی دانستن نوع نیروهای بین اتمی بسیار مهم است که برای یافتن ماهیت دقیق آن باید معادله شرودینگر برای این مجموعه ذرات حل شود. روش کلاسیک دینامیک مولکولی، مدل‌سازی سیستم‌های  $N$  ذره‌ای در مقیاس مولکولی را فراهم کرده است. برای یافتن تغییرات زمانی باید دستگاه معادلات حرکت برای  $N$  ذره حل شود. روش دینامیک مولکولی تغییرات سیستم را با انتگرالگیری از معادلات حرکت به دست می‌آورد. چنانچه سرعت و مکان اولیه ذرات مشخص باشند، تغییرات در زمان‌های بعدی را می‌توان توسط دینامیک مولکولی پیش‌گویی کرد. از دیدگاه مولکولی، مولکول‌ها در اثر تحرک گرمایی به طور مداوم در حال حرکت دائمی یا حرکت براونی هستند. تحرک مولکول باعث می‌شود که یک مولکول در میان مولکول‌های دیگر نفوذ کند و مسافتی را طی کند. در مدت زمان کوتاه، مولکول‌های گاز داخل یک حجم کنترل کوچک با یکدیگر برخورد کرده و به حجم‌های کنترلی مجاور خود نفوذ نمی‌کنند. در مقیاس زمانی بزرگتر، مولکول به بیرون از محدوده خود جهش می‌کند تا به حجم کنترل مجاور خود وارد شود. به تکرار این حرکت مولکولی که یک میانگین مربع جابجایی<sup>۱</sup> از یک مولکول را توصیف می‌کند و با زمان یک رابطه خطی دارد نفوذ از دیدگاه مولکولی می‌گویند. به عبارتی دیگر ضریب نفوذ را می‌توان به صورت زیر از دیدگاه مولکولی توصیف کرد[۵]:

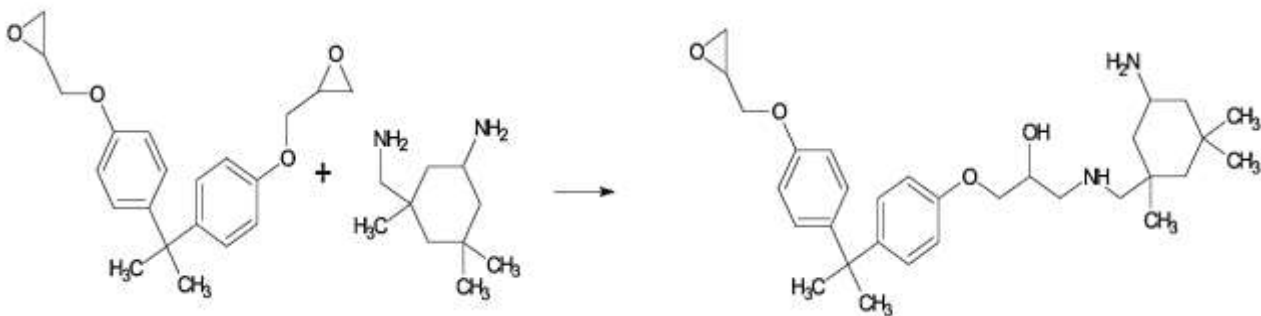
$$D_{ii} = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (1)$$

که در این رابطه  $r_i$  بردار موقعیت مولکول می‌باشد. در واقع زمانی می‌توان از انتقال جرم صحبت کرد که اختلاف پتانسیل وجود داشته باشد. از دیدگاه تجربی، چاپمن و هلشفیلدر رابطه زیر را ارائه کردند[۶]:

$$D_{ii} = \frac{1.8830 \times 10^{-22} T^{\frac{3}{2}}}{P \Omega_D \sigma_{ii}^2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

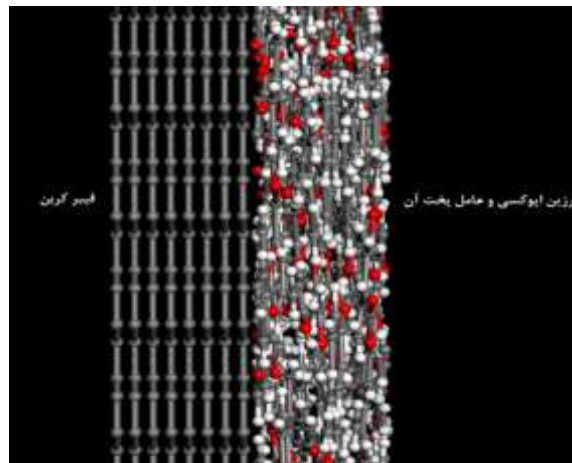
<sup>۱</sup>Mean Square Displacement

که در آن  $\sigma$  قطر برهمکنش،  $\Omega_D$  تابع برهمکنش مولکولی،  $P$  فشار،  $T$  دما و  $M_A$  جرم مولکولی گاز می‌باشد. مواد پلیمری، مولکول‌های بلندی هستند که از اتصال و به هم پیوستن هزاران واحد کوچک مولکولی موسوم به مونومر تشکیل شده‌اند. یک مونومر DGEBA و آمین به عنوان عامل پخت آن و واکنش پیوندی آن‌ها با یکدیگر در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. ترکیب مونومر DGEBA و عامل پخت ایزوفرون دی آمین

با اتصال چندین مولکول تشکیل شده به یکدیگر می‌توان یک ساختار اولیه بزرگتر از پلیمر اپوکسی را ایجاد کرد. همچنین جهت ایجاد استحکام به رزین اپوکسی می‌توان چند لایه الیاف کربن نیز به پلیمر ساخته شده اضافه کرد. در شکل زیر نمونه‌ای از ساختار ایجاد شده نشان داده شده است.



شکل ۲. شماتیکی از چیدمان مولکول‌های پلیمر و الیاف کربن

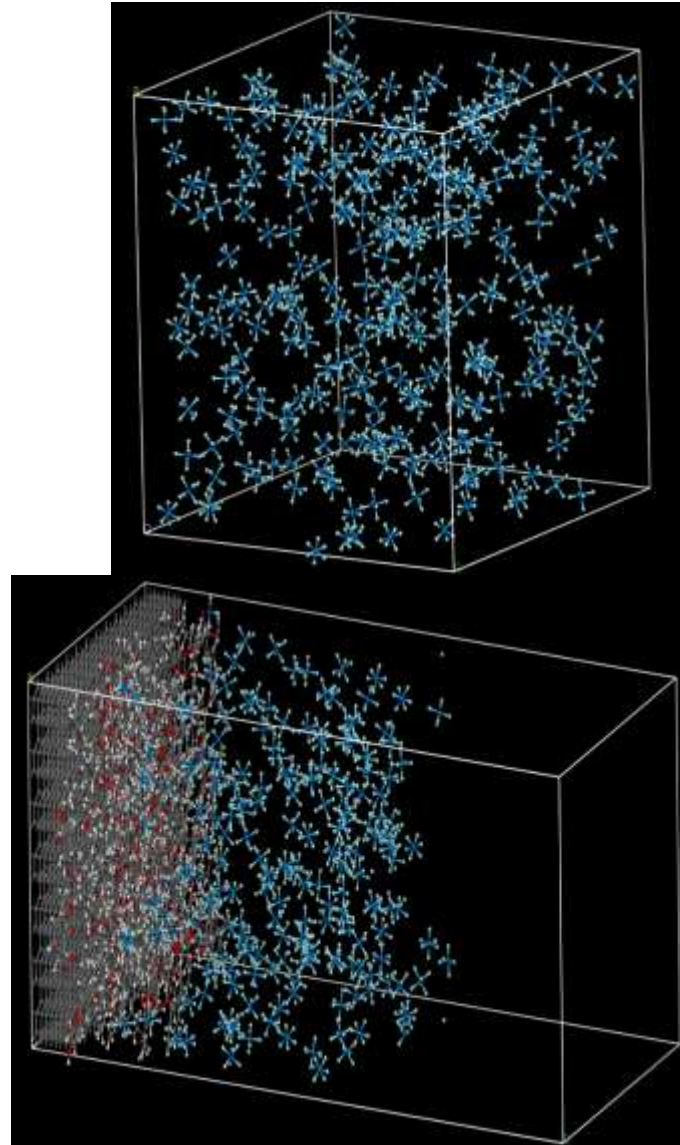
نرم افزار لمپس یکی از قدیمی‌ترین کدهای دینامیک مولکولی است که قابلیت مدل‌سازی مجموعه‌ای از ذرات در فازهای مختلف گاز، مایع و جامد را داراست. مدل‌سازی سیستم‌های گوناگون اتمی، پلیمری، بیولوژیکی، فلزی و



حتی ترکیبی از موارد ذکر شده با استفاده از میدان‌های نیرویی و پتانسیل‌های متنوع و شرایط مرزی گوناگون در این برنامه امکان‌پذیر است. از قابلیت‌های این نرم افزار می‌توان به "انجام شبیه‌سازی‌ها در هندگردهای متداول، وجود بیش از یک نوع ترموستات و باروستات جهت تثبیت پارامترهای مختلف سیستم، امکان افزودن قیود نیرویی و یا جابجایی به مجموعه‌ای از اتم‌ها، اجرای موازی و سریال، اجرای شبیه‌سازی بر روی فایل‌های ورودی، قابلیت توسعه پذیری بالا، پیش‌بینی حالت‌های مختلف شبیه‌سازی، وجود مستندات آموزشی و توسعه نرم افزاری کامل و به روز و ارائه خروجی‌های قابل قبول در موارد متعدد" اشاره نمود. در مقابل مواردی مانند "نداشتن واسط کاربری گرافیکی، ناتوانی در تولید تصاویر متحرک در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و ناتوانی در تعیین خودکار نیروهای اتمی و مولکولی" از جمله نقاط ضعف این نرم افزار می‌باشد. میدان نیرویی که برای پلیمرها می‌توان انتخاب کرد می‌بایستی شامل نیروهای غیرپیوندی مانند میدان لندارد جونز و نیروهای پیوندی شامل باند، زاویه و پیچشی می‌باشد. به همین دلیل میدان نیروی COMPASS جهت شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک ساختار آمورف از جنس پلیمر می‌تواند مناسب باشد [۷]. یکی از خروجی‌های نرم افزار لمپس میانگین مجموع مربعات جابجایی مولکول‌ها می‌باشد که با رسم تغییرات آن بر حسب زمان، می‌توان مقدار ضریب نفوذ را از طریق محاسبه شیب خط آن و در انتها تقسیم شیب خط بر عدد ۶ (تعداد درجات آزادی هر مولکول در فضای سه بعدی) محاسبه کرد.

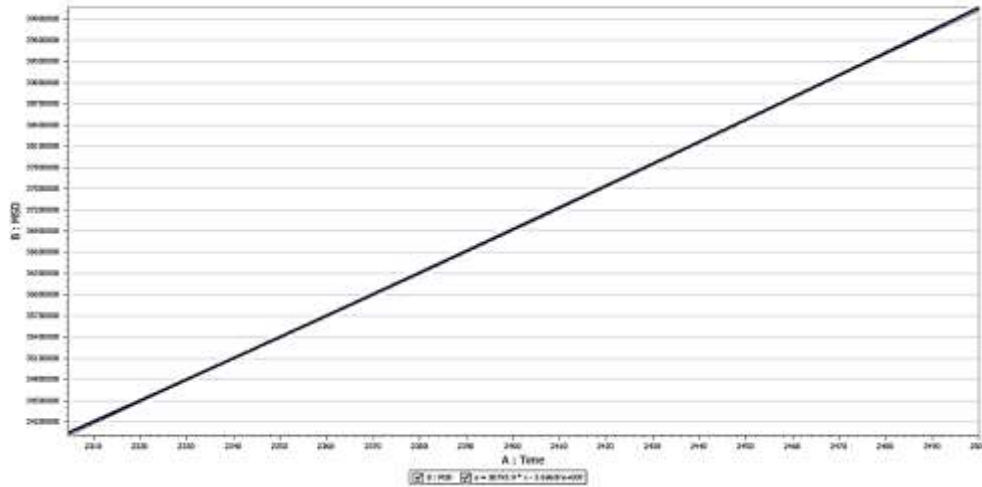
### نتایج

در این مقاله یک لایه از گاز هگزا فلوراید اورانیم که شامل ۲۰۰ مولکول می‌باشد با یک لایه از دیواره از جنس پروکسی DGEBA به همراه عامل پخت ایزوفرون دی‌آمین به همراه یک لایه الیاف کربن متصل گردیده است با یک هنگرد NVT مورد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی قرار گرفته است. در شکل (۳) چیدمانی از مولکول‌های گاز هگزا فلوراید اورانیم و همچنین نحوه قرارگیری گاز هگزا فلوراید اورانیم در کنار دیواره پلیمری نشان داده شده است.

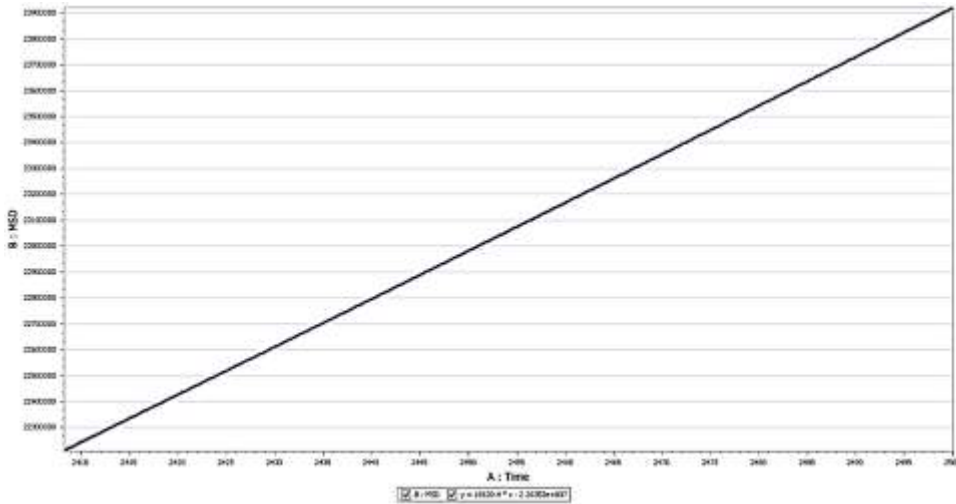


شکل ۳. شماتیکی از نحوه قرارگیری مولکول‌های هگزا فلوراید اورانیم در کنار یکدیگر و در کنار دیواره پلیمری

پس از شبیه‌سازی، نمودار تغییرات میانگین مجموع مربعات جابجایی مولکول‌ها (MSD) بر حسب زمان برای گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص و گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور شده با دیواره پلیمری پس از رسیدن به تعادل به ترتیب در شکل‌های (۴) و (۵) نشان داده شده است.



شکل ۴. نمودار MSD بر حسب زمان برای گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص



شکل ۵. نمودار MSD بر حسب زمان برای گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور به دیواره پلیمری

شیب نمودار شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب برابر با ۳۰۷۹۳ و ۱۸۶۲۰ به دست می‌آید که می‌توان مقدار ضریب نفوذ برای گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص و گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور با دیواره پلیمری را به صورت زیر به دست آورد:

$$D_{UF6} = \frac{m_1}{6} = \frac{30793}{6} = 5132.17 \frac{A^2}{ps} = 5.132 \times 10^{-5} \frac{m^2}{sec}$$

$$D_{UF6 \text{ with Polymer wall}} = \frac{m_2}{6} = \frac{18620}{6} = 3103.17 \frac{A^2}{ps} = 3.102 \times 10^{-5} \frac{m^2}{sec}$$



می توان نتیجه گرفت که ضریب نفوذ به دست آمده برای گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص مقدار بزرگتری نسبت به گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور شده با دیواره پلیمری دارد. همچنین مقدار ضریب نفوذ با استفاده از رابطه تجربی (۲) برای گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص برابر با  $5.35 \times 10^{-5}$  متر مربع بر ثانیه به دست می آید که با مقدار به دست آمده از شبیه سازی دینامیک مولکولی گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص انطباق بالایی دارد. با توجه به اینکه رابطه (۲) برای گازها قابل استفاده می باشد در نتیجه قابل مقایسه با نتایج به دست آمده از گاز محصور با دیواره پلیمری نمی باشد. در واقع می توان گفت که با توجه به اینکه پدیده نفوذ یک پدیده در مقیاس مولکولی می باشد در نتیجه می توان گفت که رابطه تجربی (۲) نیز از یک دیدگاه مولکولی استنتاج گردیده است.

### نتیجه گیری

با توجه به اهمیت تعیین مقدار ضریب نفوذ گازهای مختلف در ساختارهای گوناگون برای محاسبه مقدار نرخ نشتی گاز در آن ساختار و همچنین به دست آوردن میزان تغییرات غلظت، می توان مقدار ضریب نفوذ را با استفاده از روش های تجربی محاسبه کرد. یک روش دیگر برای به دست آوردن مقدار ضریب نفوذ، روش های کلاسیک دینامیک مولکولی با انتخاب میدان های نیروی مناسب می باشد. در این مقاله بر اساس شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام گرفته برای گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص و همچنین گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور شده با دیواره پلیمری، مقدار ضرایب نفوذ محاسبه گردید. از این شبیه سازی می توان نتیجه گرفت که مقدار ضریب نفوذ برای گاز هگزا فلوراید اورانیم خالص مقدار بزرگتری نسبت به گاز هگزا فلوراید اورانیم محصور شده با دیواره پلیمری به خود می گیرد. همچنین مقدار ضریب نفوذ برای گاز هگزا فلوراید اورانیم که با شبیه سازی دینامیک مولکولی به دست آمد انطباق خوبی با مقدار ضریب نفوذ به دست آمده از رابطه تجربی ارائه شده توسط هرشفیلدر دارد.

### مراجع

- [1] بهمنیار حسین، انتقال جرم، انتشارات جهاد دانشگاهی، ویرایش سوم، چاپ ششم، ۱۳۹۰.
- [2] Arab, B., "Glass Transition Temperature of Cross-Linked Epoxy Polymers a Molecular Dynamics Study," Proceedings Of The International Conference Nanomaterials, pp.1-3, 2012.
- [3] Michael, B.A., "new open source software for building molecular dynamics Systems," Faculty of Engineering and Computer Science, pp.24-40, 2012.
- [4] Fraga, F., Vazquez, E.C., "Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/isophoronediamine by Fourier transform infrared spectroscopy", J. Polymers For Advanced Technologies, pp.1623-1628, 2008.
- [5] BIOVIA \Materials Studio 17.1 \share \doc \content \pdfs \tutorials \_modules .htm
- [6] HIRSCHFELDER, J.O., BIRD, R.B., "The Transport Properties Of Gases And Gaseous Mixtures" University of Wisconsin, pp.205-231, 1948.





بیست و پنجمین کنفرانس همتای ایران

۲۰۱ اسفندماه ۱۳۹۷- دانشگاه آزاد اسلامی (واحد بوشهر)



---

[7] Nouri, N., and Ziaei-Rad, S.,” A Molecular Dynamics Investigation on Mechanical Properties of Cross-Linked Polymer Networks,” American Chemical Society, pp.5481-5489, 2011.