



دانشگاه سقز

دانشکده علوم - گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

محاسبه‌ی خواص مکانیکی نانوسیم Pd-Cu

نگارنده:

مریم احمدی

استاد راهنما:

دکتر جمال داودی

بهمن ماه ۱۳۸۸

فصل اول

مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در برخی از مسائل فیزیکی ممکن است نیاز به شبیه‌سازی یک پدیده پیدا کنیم. در شرایطی که بخواهیم مجموعه‌ای از اتم‌ها و مولکول‌ها را شبیه‌سازی کنیم معمولاً شبیه‌سازی را به روش دینامیک مولکولی انجام می‌دهیم. ایده‌ی شبیه‌سازی رفتار میکروسکوپی مجموعه‌ای از اتم‌ها با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در رایانه، نخستین بار در دهه‌ی ۱۹۴۰ توسط فرمی مطرح شد، ولی نخستین شبیه‌سازی عملی انجام شده در سال ۱۹۵۷ توسط الدر^۱ و وینرایت^۲ انجام گرفت که رفتار یک سامانه‌ی مایع شامل کره‌های سخت را شبیه‌سازی کردند [۱].

افزایش نمایی قدرت رایانه‌ها و بهبود روزافزون روش‌های شبیه‌سازی باعث شده است تا امروزه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از یک مدل آزمایشی فیزیک آماری به یک روش سودمند برای پیشگویی ویژگی‌های مواد تبدیل شود.

در روش دینامیک مولکولی حرکت ذره‌ها از قوانین مکانیک کلاسیک پیروی می‌کند. دینامیک این ذره‌ها به همراه مکانیک آماری، می‌تواند کمک شایانی به محاسبه‌ی خواص مختلفی از مواد از جمله خواص گرمایی، مکانیکی و... با استفاده از تکنیک شبیه‌سازی MD کند.

^۱ Alder

^۲ Wainwright

1-1 شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD)

هدف دینامیک مولکولی محاسبه‌ی مسیر حرکت اتم‌ها در فضای فاز می‌باشد با تحلیل این مسیر به کمک مکانیک آماری می‌توان خواص مورد نظر سیستم را بدست آورد. تحول زمانی سیستم، در معادله‌ی حرکت آن که می‌تواند به صورت هامیلتونی، لاگرانژی یا معادلات نیوتن باشد نهفته است. در شبیه‌سازی به روش دینامیک مولکولی از نوشتن معادله‌های حرکت برای تک تک ذره‌ها استفاده می‌شود و هر توزیع جدید ذرات با استفاده از توزیع قبلی آن‌ها و با توجه به برهم‌کنش بین آن‌ها بدست می‌آید. پس دستگاهی شامل N ذره درون جعبه‌ای فرضی به حجم V ، به نام جعبه‌ی شبیه‌سازی در نظر گرفته می‌شود و ذره‌ها بر اساس پتانسیلی که بین آن‌ها برقرار است حرکت کرده و با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. موقعیت و سرعت ذره‌ها در این مجموعه‌ی متشکل از اتم‌ها یا مولکول‌ها، از طریق حل عددی معادله‌های حرکت نیوتن و به کمک موقعیت و سرعت اولیه‌ی ذره‌ها، تعیین می‌شود.

حال ذره‌ی i را در یک مجموعه از ذرات مثلاً N ذره، با حضور یک پتانسیل برهم‌کنشی در نظر می‌گیریم، هر ذره‌ی دیگری در سیستم، به‌طور مثال ذره‌ی j می‌تواند این ذره را جذب کند یا براند، این برهم‌کنش به موقعیت ذرات r_i و r_j بستگی دارد در نتیجه می‌توان انرژی پتانسیل کل ذره را به صورت زیر نوشت:

$$u(r_i) = \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}). \quad (1-1)$$

که در آن r_{ij} فاصله‌ی بین ذره‌هاست. با این چنین پتانسیلی به ذره‌ی مورد نظر نیرویی به شکل زیر وارد می‌شود:

$$\vec{f}_i = -\nabla u(\vec{r}_i). \quad (2-1)$$

و این نیرو مطابق با قانون دوم نیوتن باعث حرکت ذره با سرعت v_i می‌شود. در روش دینامیک مولکولی سرعت هر ذره در یک زمان مشخص محاسبه می‌شود، سپس اجازه می‌دهیم که ذره در یک دوره‌ی زمانی کوتاه که به آن گام زمانی شبیه‌سازی می‌گوییم با آن سرعت حرکت کند سپس انرژی پتانسیل، نیرو و در نهایت سرعت ذرات در این مکان جدید محاسبه و به‌روز رسانی می‌شود. روش دینامیک مولکولی از قوانین مکانیک کلاسیک در حرکت ذرات پیروی می‌کند و بنابراین مختصات ذرات در هر لحظه از زمان و مسیر حرکت ذرات در طول زمان کاملاً مشخص است. همان‌طور که اشاره شد می‌توان تحول زمانی سیستم را با حل معادله‌ی حرکت نیوتن بررسی کرد برای این کار باید از معادلات حرکت انتگرال‌گیری کنیم تا بتوانیم مکان‌ها و سرعت‌های ذرات را در

هر زمان دلخواه بدست آوریم ولی می‌دانیم که حل دقیق معادلات حرکت برای ما به صورت نظری امکان پذیر نیست بنابراین مجبور به حل عددی N معادله‌ی دیفرانسیل مرتبه‌ی دوم نیوتن با وجود شرایط اولیه‌ی ذرات هستیم. یک روش استاندارد برای حل این معادلات دیفرانسیل روش المان محدود^۳ است. در این روش با تبدیل دیفرانسیل‌هایی مانند dx و dt به المان‌های محدود Δx و Δt ، هریک از معادله‌های دیفرانسیل حرکت به معادله‌هایی بازگشتی تبدیل می‌شوند و به این ترتیب با داشتن مکان‌ها و سرعت‌های ذرات در زمان t می‌توان مکان‌ها و سرعت‌ها را در زمان $t + \Delta t$ ، با استفاده از روابط بازگشتی بدست آورد. الگوریتم‌های مختلفی برای انتگرال‌گیری از معادلات حرکت به روش المان محدود وجود دارد که در زیر به بعضی از آن‌ها اشاره می‌کنیم.

۲-۱ شیوه‌ی حل عددی معادله‌های دیفرانسیل حرکت

بسته به نوع هنگردی که سیستم در آن بررسی می‌شود، روش حل معادله‌های دیفرانسیل حرکت، متفاوت خواهد بود که در زیر به معرفی چند روش از آن می‌پردازیم.

۱-۲-۱ الگوریتم اویلر

از روش‌های اولیه‌ای که در حل معادله‌های حرکت به کار می‌رود روش اویلر^۴ است [۲] که به کمک آن مکان و سرعت هریک از ذرات در هر گام زمانی بر حسب مقدار پیشین آن، به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t \quad (۳-۱)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t \quad (۴-۱)$$

در این روش خطای کلی محاسبات از مرتبه‌ی توان اول Δt است.

۲-۲-۱ الگوریتم ورله

از روش‌های دیگری که برای حل معادله‌های حرکت به کار می‌رود روش ورله^۵ است. می‌توان $\vec{r}_i(t+dt)$ و $\vec{r}_i(t-dt)$ را با استفاده از بسط تیلور $\vec{r}_i(t)$ حول t به صورت زیر نوشت [۳ و ۴]:

$$\vec{r}_i(t+dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}(dt)^2 \vec{a}(t) , \quad (۵-۱)$$

$$\vec{r}_i(t-dt) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}(dt)^2 \vec{a}(t) , \quad (۶-۱)$$

با جمع دو رابطه‌ی بالا به رابطه‌ی زیر می‌رسیم:

$$\vec{r}_i(t+dt) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-dt) + (dt)^2 \vec{a}(t) . \quad (۷-۱)$$

در این روش مکان ذرات در هر گام زمانی از روی دو مقدار قبلی آن بدست می‌آید ولی همان‌طور که می‌بینیم در رابطه‌ی بالا سرعت ظاهر نمی‌شود. برای بدست آوردن سرعت در این الگوریتم می‌توان روابط (۵-۱) و (۶-۱) را از هم کم کرد در نتیجه:

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{r}_i(t+dt) - \vec{r}_i(t-dt)}{2dt} . \quad (۸-۱)$$

می‌توان خطای کلی محاسبات را با این روش تا مرتبه‌ی توان دوم Δt کاهش داد. همان‌طور که می‌بینیم این الگوریتم، الگوریتم مناسبی برای محاسبه‌ی سرعت نیست، زیرا برای محاسبه‌ی سرعت دو جمله هم مرتبه را از هم کم می‌کنیم و در نتیجه خطای بزرگی ناشی از خطای گرد کردن ظاهر می‌شود.

۳-۲-۱ الگوریتم سرعت ورله

این الگوریتم همان الگوریتم ورله است با این تفاوت که در این جا، سرعت به روش دیگری محاسبه می‌شود به همین دلیل به آن الگوریتم سرعت ورله^۶ می‌گوییم. در این روش خطا در محاسبات

^۵ Verlet Algorithm

^۶ Velocity Verlet Algorithm

سرعت به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. این الگوریتم بیشتر در حل مسائل مکانیک نیوتنی و شبیه‌سازی‌های MD مورد استفاده قرار می‌گیرد و به کمک آن موقعیت و سرعت هریک از ذرات به جرم m_i در هر گام زمانی بر حسب مقدار پیشین آن، به صورت زیر بدست می‌آید [۳ و ۴]:

$$\vec{r}_i(t+dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}(dt)^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}, \quad (9-1)$$

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}dt) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}dt \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}, \quad (10-1)$$

$$\vec{v}_i(t+dt) = \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}dt) + \frac{1}{2}dt \frac{\vec{F}_i(t+dt)}{m_i}. \quad (11-1)$$

با استفاده این الگوریتم انرژی کل سیستم در طول شبیه‌سازی با تقریب خوبی ثابت باقی می‌ماند.

۳-۱ محاسبه‌ی دما

با توجه به قضیه‌ی پایستگی انرژی می‌توان دمای لحظه‌ای سیستم را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$T(t) = \frac{2}{dNk_B} K(t). \quad (12-1)$$

k_B ثابت بولتزمن، d تعداد درجات آزادی سیستم که در این جا برابر با ۳ است و $K(t)$ انرژی جنبشی لحظه‌ای کل سیستم در لحظه‌ی t است که از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2(t). \quad (13-1)$$

دمای ماکروسکوپی سیستم T با میانگین‌گیری زمانی از دمای لحظه‌ای به صورت زیر بدست می‌آید:

$$T = \frac{1}{dNk_B} \sum_{i=1}^N m_i \langle v_i^2(t) \rangle. \quad (14-1)$$

۴-۱ روش‌های ثابت نگاه‌داشتن دما در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

یکی از مواردی که بیشتر در شبیه‌سازی‌ها مورد توجه قرار می‌گیرد، بررسی سیستم در هنگام کانونی است که در آن تعداد ذرات، حجم و دمای سیستم در طول شبیه‌سازی ثابت باقی می‌ماند. روش‌های متفاوتی برای ثابت نگاه‌داشتن دما وجود دارد که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌کنیم:

۱-۴-۱ شیوهی مقیاس سرعت

یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای ثابت نگاه‌داشتن دما در طول فرایند شبیه‌سازی مقیاس کردن سرعت ذره‌هاست [۲]. در این روش در پایان هر گام زمانی و پس از محاسبه‌ی مکان‌ها و سرعت‌های جدید، برای ثابت نگاه‌داشتن دما در مقدار اولیه‌ی شبیه‌سازی T_0 ، سرعت‌ها را به صورت زیر مقیاس می‌کنیم:

$$v_{ix}^{new} = v_{ix}^{old} \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} . \quad (15-1)$$

و به همین ترتیب برای سایر مؤلفه‌ها. در این رابطه v_{ix}^{new} سرعت محاسبه شده در بازه‌ی زمانی مورد نظر بوده و v_{ix}^{old} سرعت متناظر با دمای اولیه شبیه‌سازی، $T(t)$ دمای لحظه‌ای سیستم است. حال برای حل معادله‌های حرکت در گام زمانی بعدی از v_{ix}^{new} استفاده می‌کنیم و به این ترتیب دما ثابت می‌ماند. مزیت استفاده از این روش سادگی و زمان اجرای آن کم است. در این روش اگرچه دما ثابت باقی می‌ماند اما به علت ضربه‌هایی که به ذرات وارد می‌شود همبستگی بین سرعت ذرات در زمان‌های مختلف از بین می‌رود در نتیجه این روش همبستگی‌های دینامیکی سیستم را از بین می‌برد.

۲-۴-۱ الگوریتم Berendsen

این الگوریتم نیز در واقع یک نوع شیوه مقیاسی پیشرفته است که بر اساس یک ثابت واهلش تعریف شده توسط برنامه‌نویس عمل می‌کند. این الگوریتم بر اساس یک جفت‌شدگی دمایی بین سیستم و حمام گرمایی عمل می‌کند [۵]. ضریب مقیاس سرعت‌ها در این الگوریتم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$v_{ix}^{new} = v_{ix}^{old} \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right)} . \quad (16-1)$$

که Δt گام زمانی شبیه‌سازی و τ ثابتی است که قدرت جفت‌شدگی دمایی را مشخص می‌کند. τ بزرگ به معنای قدرت جفت‌شدگی کمتر است به طوری که پس از یک تغییر ناگهانی در دما، سیستم دیرتر به تعادل دمایی می‌رسد. یکی از مسائل مهم در الگوریتم‌هایی به این شکل، تعیین این ثابت به صورتی است که الگوریتم را از نظر زمان اجرا و پایداری الگوریتم، بهینه سازد.

این شیوه نمی‌تواند به صورت تضمین شده‌ای توزیع کانونیک تمام کمیت‌های سیستم را ایجاد نماید و ایراد دیگر این الگوریتم مشابه با شیوه‌ی مقیاس سرعت، از بین بردن همبستگی‌های دینامیکی سیستم است.

۳-۴-۱ الگوریتم اندرسون

از جمله الگوریتم‌های دیگر تنظیم دما، می‌توان به الگوریتم اندرسون اشاره کرد [۶]. این الگوریتم ساده‌ترین الگوریتمی است که توزیع کانونیک را به درستی ایجاد می‌کند. در این الگوریتم فرض می‌شود که سیستم مورد نظر با حمام گرمایی در حال برهم‌کنش است. در واقع این روش ترکیبی از روش‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو می‌باشد. برهم‌کنش بین این دو را به صورت وارد شدن نیروهای تصادفی بر بعضی از ذرات سیستم مدل می‌کنند. در فاصله‌ی زمانی بین این برخوردها، سیستم با انرژی ثابت مطابق قوانین نیوتن تحول می‌یابد. با وجود این برخوردهای تصادفی، سیستم به سطوح انرژی ثابت دیگری در فضای فاز منتقل می‌شود. تعداد ذراتی که در هر برخورد با حمام گرمایی برهم‌کنش می‌کنند با توجه به آهنگ برخورد بدست می‌آید. در صورت وقوع برخورد، سرعت جدید این ذرات با استفاده از تابع توزیع ماکسول-بولتزمن و دمای حمام گرمایی اصلاح می‌شوند ولی بقیه‌ی ذرات دست‌نخورده باقی می‌مانند سپس با مجموع مکان‌ها و تکانه‌های جدید شبیه‌سازی را ادامه می‌دهیم. در واقع این عمل متناظر با وارد کردن نیروی تصادفی به ذراتی می‌باشد که خود به صورت تصادفی با توجه به نرخ برخورد انتخاب شده‌اند. در این جا نیز وجود ضربه‌های تصادفی، همبستگی دینامیکی سیستم را از بین می‌برد.

۵-۱ شرایط مرزی در دینامیک مولکولی

در بررسی به روش دینامیک مولکولی، سیستمی شامل N ذره را درون جعبه به نام جعبه‌ی شبیه‌سازی قرار می‌دهند. یکی از اهداف ما در شبیه‌سازی این است که تعداد ذرات موجود در این جعبه‌ی اصلی در هر لحظه از زمان برابر N باقی بماند. این امر در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با اعمال شرایط مرزی مختلف بنابر نیاز مسأله اعمال می‌شود. به‌طور مثال برای نزدیک شدن به خواص سیستم‌های فیزیکی در مقیاس بزرگ، از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده می‌شود.

۱-۵-۱ شرط مرزی دوره‌ای

دستگاهی شامل N ذره و به حجم V را در نظر می‌گیریم، ساده‌ترین حالت آن است که دستگاه را منزوی در نظر بگیریم، یعنی ذره‌ها تنها با خودشان برهم‌کنش می‌کنند. در حد ترمودینامیکی، وقتی N خیلی بزرگ باشد، تعداد نسبی ذره‌های نزدیک سطح، خیلی ناچیز خواهد بود. ولی از آنجا که تعداد ذره‌ها در یک شبیه‌سازی رایانه‌ای محدود به 10^{10} تا 10^{10} است، بنابراین، کسر ذره‌های نزدیک به سطح برای این دستگاه کوچک نخواهد بود. بنابراین، اگر دستگاه را منزوی در نظر بگیریم، نمی‌توانیم یک شبیه‌سازی واقعی از دستگاه بزرگ مقیاس انجام دهیم. ساده‌ترین راه برای کمینه کردن اثرات سطح و شبیه‌سازی نزدیک‌تر به دستگاه بزرگ مقیاس، استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای است. برای اعمال شرایط مرزی دوره‌ای تعداد نامتناهی جعبه‌ی مشابه با جعبه‌ی اصلی در نظر می‌گیریم که آن‌ها را جعبه‌های تصویری می‌نامیم. هر ذره در داخل جعبه‌های تصویری درست همانند ذره‌ی متناظر در جعبه‌ی اصلی حرکت می‌کند. هرگاه ذره‌ای از یکی از وجوه جعبه‌ی اصلی خارج شود ذره‌ی مشابهی با همان ویژگی‌ها از وجه روبرو وارد می‌شود، بنابراین، همواره تعداد، چگالی و بار ذره‌ها در جعبه‌ی اصلی ثابت باقی می‌ماند و تفاوتی بین ذره‌های مرزی و ذره‌های داخلی وجود نخواهد داشت. این جعبه در اکثر شبیه‌سازی‌ها به شکل مکعب انتخاب می‌شود اما بنابر ضرورت مسأله می‌توان آن‌را به هر شکل دیگری انتخاب کرد. رابطه‌ی بین مکان و تکانه‌ی اتم-های جعبه‌های تصویری و مرکزی به شکل زیر است [۳ و ۲]:

$$\vec{r}_i^0(k) = \vec{r}_i^k(k) + \vec{R}^0(k) , \quad (17-1)$$

$$\vec{P}_i^0(0) = \vec{P}_i^k(k) , \quad (18-1)$$

اندیس 0 جعبه‌ی مرکزی، k شماره‌ی جعبه‌ی تصویری و i شماره‌ی اتم است (اندیس بالا مبدأ، اندیس پایین شماره‌ی اتم و اندیس داخل پرانتز نشانگر جعبه است) برای راحتی می‌توان نوشت:

$$\vec{R}^0(k) = L\vec{m} \quad , \vec{m} = [0,0,0], [1,0,0], [0,0,1], \dots \quad (19-1)$$

که در آن بردار \vec{m} نشانگر مبدأ جعبه‌های تصویری و L طول ضلع جعبه است. بنابراین، برای محاسبه‌ی مسیر یک اتم در جعبه‌ی تصویری ما نیاز به مکان اتم در جعبه‌ی مرکزی و محل مبدأ جعبه‌ی تصویری مربوطه داریم. تکانه‌ی یک اتم i در جعبه‌ی تصویری برابر تکانه‌ی اتم i در جعبه‌ی مرکزی است:

$$\frac{d\vec{r}_i^0(k)}{dt} = \frac{d\vec{r}_i^k(k)}{dt} + \frac{d\vec{R}^0(k)}{dt} \rightarrow \vec{P}_i^0(0) = \vec{P}_i^k(k) + 0 \rightarrow \vec{p}_i = \vec{p}_i' \quad (20-1)$$

در مورد نیروهای وارد بر اتم‌های تصویری می‌توان چنین نتیجه‌ای گرفت:

$$\frac{d\vec{P}_i^0}{dt} = \frac{d\vec{P}_i^k(k)}{dt} \quad , \quad m = m' \rightarrow \vec{F}_i = \vec{F}_i' \quad (21-1)$$

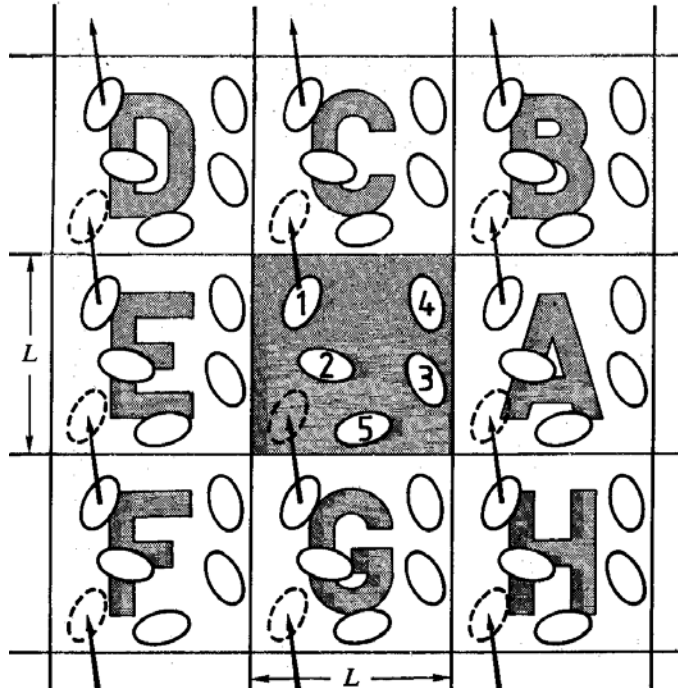
این بدان معناست که تصویرهای اتم i همان مسیری را در جعبه‌های تصویری طی می‌کنند که خود اتم i در جعبه‌ی مرکزی می‌پیماید. نکته‌ی مهمی که باید به آن توجه کرد این است که در اصل یک اتم افزون بر اتم‌های جعبه‌ی مرکزی با تمامی تصویرهای اتم‌های دیگر نیز برهم‌کنش دارد. بنابراین نیروی وارد بر اتم A در جعبه‌ی مرکزی به شکل زیر است:

$$\vec{F}_A = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{j \neq A} \vec{F}(r_{Aj} - m L) \quad , \quad \vec{r}_{Aj} = \vec{r}_j - \vec{r}_A \quad (22-1)$$

این گفته‌ها بیانگر آن است که هرگاه اتمی از جعبه‌ی مرکزی خارج شود، تصویر آن از یکی از جعبه‌های تصویری همسایه وارد می‌شود. به عبارت دیگر با خروج اتمی از جعبه با مبدأ m اتمی دیگر به جعبه با مبدأ $-m$ وارد می‌شود شکل (1-1).

$$\vec{r}_i^0(-m) = \vec{r}_i^0(0) - m L \quad (23-1)$$

$$\vec{P}_i^0(0) = \vec{P}_i^0(-m) \quad (24-1)$$



شکل ۱-۱. جعبه‌ی اصلی شبیه‌سازی (مربع مرکزی) و جعبه‌های تصویری اطراف آن در دو بعد.

۶-۱ محاسبه‌ی فشار

برای محاسبه‌ی فشار در حالت کلی فرض می‌کنیم که N اتم در یک ناحیه‌ی مکعبی به طول L و حجم V قرار گرفته‌اند [۲]. فشار وارد بر یک صفحه‌ی مربعی به مساحت L^2 که عمود بر محور x در این ناحیه‌ی مکعبی قرار دارد، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$P_x = \frac{F_x}{A} = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} (mv_x) . \quad (۲۵-۱)$$

که در آن A مساحت سطح است. طبق رابطه‌ی بالا فشار را می‌توان به عنوان یک شار تکانه که از این صفحه عبور می‌کند، در نظر گرفت. در حالت کلی این شار تکانه از دو قسمت تشکیل شده است الف. شار تکانه‌ای که به وسیله‌ی اتم‌هایی که از سطح عبور می‌کنند (P_m) ایجاد می‌شود. ب. شاری که در نتیجه‌ی برهم‌کنش موجود بین اتم‌های دو طرف سطح (P_f)، به وجود می‌آید. در نتیجه به طور کلی می‌توان نوشت:

$$P = P_m + P_f . \quad (۲۶-۱)$$

با محاسبه‌ی P_m و P_f و جایگذاری این مقادیر در رابطه‌ی بالا، فشار کل سیستم برابر است با [۲]:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left(\sum_i \sum_{i < j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right). \quad (27-1)$$

و فشار لحظه‌ای در پایان هر گام زمانی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$P(t) = \frac{Nk_B T(t)}{V} + \frac{1}{3V} \left(\sum_i \sum_{i < j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right). \quad (28-1)$$

که $T(t)$ دمای لحظه‌ای سیستم است. با جایگذاری $T(t)$ از رابطه‌ی (۱۲-۱) به رابطه‌ی زیر می‌رسیم:

$$P(t) = \frac{2}{3V} K(t) + \frac{1}{3V} \left(\sum_i \sum_{i < j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right). \quad (29-1)$$

که $K(t)$ انرژی جنبشی لحظه‌ای سیستم است [پیوست A].

۷-۱ تنظیم حجم

حجم سیستم را می‌توان با محاسبه‌ی فشار کل سیستم در هر مرحله‌ی تعادلی و در هر گام زمانی تنظیم کرد. روش کار به این صورت است که ابعاد جعبه‌ی شبیه‌سازی و ثابت شبکه را در هر مرحله در ضریبی که متناسب با فشار کل است ضرب کرده و سپس حجم جعبه را با این ابعاد جدید مجدداً محاسبه می‌کنیم. با داشتن فشار کل ضریب تنظیم حجم از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$Beta = \sqrt[3]{1 + \left[\frac{dt(P_{total} - P_0)}{PDT} \right]}. \quad (30-1)$$

dt گام زمانی شبیه‌سازی، PDT ثابت عددی، P_{total} فشار لحظه‌ای کل و P_0 فشار اولیه است. ثابت PDT نیز مقداری اختیاری است و انتخاب صحیح آن در بهینه کردن زمان اجرای برنامه و ایجاد بهتر شرایط تعادلی تأثیر بسزایی دارد.

۸-۱ پایستگی اندازه حرکت خطی سیستم

از مسائل مهمی که در یک برنامه‌ی شبیه‌سازی وارد می‌شود حرکت نکردن خود جعبه‌ی شبیه‌سازی در طول زمان شبیه‌سازی است. یعنی همواره در طول اجرای برنامه باید اندازه حرکت خطی کل سیستم برابر با صفر باشد. برای رسیدن به این هدف در هر مرحله‌ی تعادلی پس از محاسبه‌ی

سرعت هر کدام از ذره‌ها، سرعت مرکز جرم سیستم را حساب کرده سپس از اندازه‌ی اولیه‌ی سرعت‌ها در همان مرحله کم می‌کنیم.

$$v_{xi}^{new} = v_{xi}^{old} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^{old} \quad (31-1)$$

و به همین ترتیب برای سایر مؤلفه‌ها. بدین ترتیب سرعت مرکز جرم کل سیستم در هر مرحله صفر می‌شود و می‌توان مانع از حرکت کل سیستم در طول زمان انجام شبیه‌سازی شد.

۹-۱ پتانسیل‌های بین مولکولی

یکی از پایه‌های اساسی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده از پتانسیل‌های بین اتمی برای توصیف دینامیک ساختارها است. رفتار سیستم و قابل اعتماد بودن نتایج به انتخاب مناسب پتانسیل‌های برهم‌کنشی بین ذره‌ها بستگی دارد. گونه‌های متنوعی از پتانسیل‌های دو ذره‌ای و بس ذره‌ای برای مدل کردن دسته‌ی وسیعی از مواد مانند فلزها، غیر فلزها، گازها، نیمه‌رساناها، آلیاژها و غیره پیشنهاد شده است. این پتانسیل‌ها از طریق انتخاب یک تابع ریاضی و تطبیق آن با ویژگی‌های تجربی شناخته شده‌ی سیستم برای بدست آوردن پارامترهای ناشناخته آن بدست می‌آیند. برای این‌که پتانسیل در نظر گرفته شده جهت کاربردهای کامپیوتری در مقیاس نانو، قابل استفاده باشند باید خواص حدی زیر را برآورده کنند: ۱. تابع پتانسیل در نظر گرفته شده باید انعطاف‌پذیری کافی داشته باشد تا با مشخصه‌های مختلف سیستم قابل انطباق باشد. ۲. تابع پتانسیل در نظر گرفته شده باید سیستم مورد نظر را حداقل به صورت کیفی توصیف کند و برای سیستم‌های مشابه قابل استفاده باشد. در این بخش به معرفی برخی پتانسیل‌های بین اتمی خواهیم پرداخت.

۱-۹-۱ پتانسیل لنارد جونز

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پتانسیل‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: دسته‌ی اول شامل کره-های نرم است، که نیروهای بین مولکولی تابع پیوسته‌ای از فاصله‌ی بین مولکول‌هاست و دسته‌ی دوم شامل کره‌های سخت است که نیروها ناپیوسته هستند و تنها هنگام برخورد اعمال می‌شوند. عمومی‌ترین پتانسیل نرم دو جسمی، پتانسیل لنارد-جونز^۷ است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۳ و ۲]:

^۷ Lennard Jones

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (32-1)$$

در این رابطه ε مقدار انرژی پتانسیل در نقطه‌ی تعادل و σ فاصله‌ی است که در آن پتانسیل صفر است. به عنوان نمونه، مقدار این کمیت‌ها در واحد SI برای گاز آرگون به صورت زیر است:

$$\varepsilon = 1.65 \times 10^{-21} (J) \quad \sigma = 3.4 \times 10^{-10} (m)$$

نیروی متناظر با این پتانسیل به صورت زیر است:

$$\vec{F}(r) = -\frac{du}{dr} \hat{r} = 24 \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \hat{r}. \quad (33-1)$$

این پتانسیل یک نیروی رانشی قوی در r های کوچک و یک کشش ضعیف در r های بزرگ را نشان می‌دهد. نیروی رانشی نتیجه‌ی اصل طرد پائولی است که ابرهای الکترونی دو مولکول تغییر شکل می‌دهند تا از هم‌پوشانی دوری کنند و این باعث می‌شود تا تعدادی از الکترون‌ها در حالت‌های کوانتومی گوناگونی باشند که به نیروی رانشی هسته مشهور است. نیروی کششی در r بزرگ به خاطر قطبش‌پذیری مولکول‌هاست که نیروی وان‌دروالس نامیده می‌شود. این پتانسیل در شبیه‌سازی سیستم‌های گازی از دقت خوبی برخوردار است ولی نمی‌توان به نتایج خوبی برای سیستم‌های فلزی دست یافت و بنابراین از پتانسیل‌های دیگری برای شبیه‌سازی سیستم‌های فلزی استفاده می‌شود که در زیر به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌کنیم.

۲-۹-۱ پتانسیل ساتن چن

پتانسیل ساتن چن (SC)^۱ یکی دیگر از پتانسیل‌های بس ذره‌ای می‌باشد که برای توصیف انرژی عناصر فلزی با ساختار شبکه‌ای FCC معرفی شد [۷]. این پتانسیل از نوع پتانسیل‌های بستگی قوی و شبیه پتانسیل EAM است. از این پتانسیل برای شبیه‌سازی برهم‌کنش مکانیکی خوشه‌های اتمی و ویژگی‌های ساختاری خوشه‌های فلزی استفاده شده است. انرژی کل در این پتانسیل به صورت زیر نوشته می‌شود:

^۱ Sutton-Chen

$$U^{SC} = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (34-1)$$

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \quad (35-1)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m, \quad (36-1)$$

که ε پارامتری با بعد انرژی و a پارامتری با بعد طول می‌باشد که معمولاً برابر ثابت شبکه در حال تعادل در نظر گرفته می‌شود. m و n اعداد درست مثبت با شرط $n > m$ هستند.

در حالت آلیاژ:

برای محاسبه‌ی حالت آلیاژ نیز از قوانین ترکیب زیر استفاده می‌کنیم [۸]:

$$U_{tot}^{SC} = \sum_i (U_i) = \sum_i \left(\sum_{j \neq i} \left[\frac{1}{2} \varepsilon_{ij} V(r_{ij}) - c \varepsilon_{ii} \sqrt{\rho_i} \right] \right), \quad (37-1)$$

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}}, \quad (38-1)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{m_{ij}}, \quad (39-1)$$

و طبق قوانین ترکیب داریم:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2}, \quad n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{2}, \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

که در آلیاژ مس-پالادیم از ε مس و ε پالادیم برای ε_{ij} آلیاژ و از m مس و m پالادیم برای m_{ij} آلیاژ و از n مس و n پالادیم برای n_{ij} آلیاژ و از a مس و a پالادیم برای a_{ij} آلیاژ استفاده می‌کنیم.

نیروی وارد بر ذره‌ی i در راستای l به صورت زیر خواهد بود:

$$F_i^l = -\frac{dU_l^{SC}}{dr_i^l} = -\varepsilon \sum_{j \neq i} \frac{dV(r_{ij})}{dr_i^l} + \frac{\varepsilon c}{2\sqrt{\rho_i}} \cdot \frac{d\rho_i}{dr_i^l}, \quad (40-1)$$

$$\frac{dV(r_{ij})}{dr_i^l} = -n \left(\frac{r_i^l - r_j^l}{r_{ij}^2} \right) V(r_{ij}), \quad \frac{d\rho_i}{dr_i^l} = \sum_{j \neq i} -m \left(\frac{r_i^l - r_j^l}{r_{ij}^2} \right) \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m, \quad (41-1)$$

با توجه به محاسبات انجام شده، مؤلفه‌ی x نیروی وارد بر ذره‌ی i ام از طرف ذره‌ی j ام را به شکل زیر جمع‌بندی می‌کنیم:

$$F_i^x = \varepsilon \left[\sum_{j \neq i} \left[na^n \frac{x_{ij}}{r_{ij}^{n+2}} \right] + \frac{ma^m c}{2} \left[\frac{(\rho_j^{\frac{1}{2}} - \rho_i^{\frac{1}{2}}) x_{ji}}{r_{ij}^{m+2}} \right] \right]. \quad (42-1)$$

سایر مؤلفه‌ها به شکل مشابه بدست می‌آید.

و در حالت کلی نیروی بین ذرات i و j به صورت زیر خواهد بود:

$$F_{ij} = \varepsilon \sum_{j \neq i} \left[n \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n + \frac{mc}{2} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m (\rho_j^{\frac{1}{2}} + \rho_i^{\frac{1}{2}}) \right] \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \right). \quad (43-1)$$

و در حالت آلیاژ نیرو به صورت زیر خواهد بود:

$$F_{ij} = \sum_{j \neq i} \left[\varepsilon_{ij} n_{ij} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} + \varepsilon_{ii} \frac{m_{ij} c_{ii}}{2} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{m_{ij}} (\rho_j^{\frac{1}{2}} + \rho_i^{\frac{1}{2}}) \right] \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \right). \quad (44-1)$$

۴-۹-۱ پتانسیل ساتن چن کوانتومی

پتانسیل ساتن چن کوانتومی (Q-SC) همان پتانسیل ساتن - چن است که به دلیل یک سری تصحیحات کوانتومی مقدار ضرایب آن تغییر کرده است. در این کار پژوهشی ما خواص مکانیکی را با استفاده از پتانسیل ساتن چن کوانتومی بدست آوردیم که نتایج آن در فصل آخر آمده است.

جدول ۱-۱. مقادیر پارامترهای پتانسیل ساتن چن کوانتومی [۷].

فلز	n	m	c	$\varepsilon(ev)$	$a(^{\circ}A)$
Cu مس	۱۰	۵	۸۴.۸۴۳	۰.۰۰۵۷۹۲	۳.۶۰۳
Ni نیکل	۱۰	۵	۸۴.۷۴۵	۰.۰۰۷۳۷۶	۳.۵۱۵۷
Pt پلاتین	۱۱	۷	۷۱.۳۳۶	۰.۰۰۹۷۸۹	۳.۹۱۶۳
Pd پالادیم	۱۲	۶	۱۴۸.۲۰۵	۰.۰۰۳۲۸۶	۳.۸۸۱۳
Au طلا	۱۱	۸	۵۳.۵۸۱	۰.۰۰۷۸۰۵	۴.۰۶۵۱
Ag نقره	۱۱	۶	۹۶.۵۲۴	۰.۰۰۳۹۴۵	۴.۰۶۹۱
Rh رادیم	۱۳	۵	۳۰۵.۴۹۹	۰.۰۰۲۴۶۱	۳.۷۹۸۴

۱۰-۱ محاسبه‌ی نیروهای کوتاه‌برد

در جعبه‌ی مرکزی هر اتم i با $(N-1)$ تا اتم دیگر در همان جعبه و کلیه‌ی ذره‌های تصویری درون جعبه‌های تصویری برهم‌کنش دارد و نیروی وارد بر اتم i از سوی تمام اتم‌های j دیگر چنین است:

$$\vec{F}_i = - \sum_{\vec{m}=-\infty}^{+\infty} \frac{\partial U(\vec{r}_{ij} - \vec{m}L)}{\partial \vec{r}_i} \quad (۴۴-۱)$$

که همان‌طور که در قسمت‌های قبل اشاره شد بردار \vec{m} نشانگر مبدأ جعبه‌های تصویری و L طول ضلع جعبه است. این امر باعث بی‌نهایت شدن تعداد برهم‌کنش‌ها می‌شود. به همین علت بیشترین وقت رایانه، صرف محاسبه‌ی نیرو و پتانسیل‌های بین ذرات می‌شود. برای حل این مشکل می‌توان از تقریب‌های مناسبی جهت کاهش زمان محاسبه استفاده کرد.

۱-۱۰-۱ تقریب قطع کروی

در این تقریب اطراف هریک از ذره‌های درون جعبه‌ی مرکزی، کره‌ای به شعاع r_c در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم به ازای $r \geq r_c$ پتانسیل صفر باشد. در این صورت تنها ذره‌های داخل کره با ذره‌ی مرکزی برهم‌کنش دارند [۳].

۲-۱۰-۱ تقریب برهم‌کنش با نزدیک‌ترین تصاویر

در این تقریب فرض می‌شود که هر ذره در جعبه‌ی مرکزی، با هر ذره‌ی دیگر در همین جعبه یا با نزدیک‌ترین تصویرش در جعبه‌های مجاور برهم‌کنش می‌کند [۳]. در این روش اگر فاصله ذره‌ی i از ذره‌ی j از شعاع قطع $l/2$ بیشتر باشد، یکی از تصویرهای ذره‌ی j که در فاصله‌ی کمتر از $l/2$ نسبت به ذره‌ی i قرار دارد، برای برهم‌کنش در نظر گرفته می‌شود. با در نظر گرفتن نزدیک‌ترین تصاویر نیروی وارد بر اتم i در جعبه‌ی مرکزی به شکل زیر خواهد بود:

$$\vec{F}_i = - \sum_{\vec{m}=(-1,-1)}^{(+1,+1)} \frac{\partial U(\vec{r}_{ij} - \vec{m}L)}{\partial \vec{r}_i} . \quad (45-1)$$

در این جا باید به این موضوع اشاره کرد که برای این که اندازه‌گیری‌های ما در مقیاس نانو انجام شود باید در انجام محاسبات، از این تقریب صرف‌نظر کرد. در این صورت فقط برهم‌کنش ذره‌های درون جعبه را در نظر می‌گیریم و در نتیجه ابعاد نمونه‌ی ما در مقیاس مورد نظر باقی خواهد ماند.

۱۱-۱ هنگردهای مختلف در مکانیک آماری

۱-۱۱-۱ هنگرد کانونی (NVT)

یکی از هنگردهایی که بیشترین استفاده را در شبیه‌سازی‌ها دارد، هنگرد کانونی^{۱۱} است که نشان-دهنده‌ی یک سیستم با تعداد ذره‌ها، حجم و دمای ثابت است. چگالی احتمال در هنگرد کانونی با تابع $\exp(-H(\Gamma)/k_B T)$ متناسب است که در آن H نشان‌دهنده‌ی انرژی کل سیستم در وضعیت Γ

^{۱۱} Canonical Ensemble

در فضای فاز و دمای T می‌باشد. در چنین هنگردی تابع پارش و احتمال این‌که سیستم در حالت Γ قرار گیرد را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد [۳]:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T) , \quad (46-1)$$

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-H(\Gamma)/k_B T)}{\sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T)} . \quad (47-1)$$

که در آن $H(\Gamma)$ انرژی کل سیستم در حالت Γ ، ثابت بولتزمن و T دمای سیستم است. با فرض این‌که انرژی پتانسیل سیستم تنها تابعی از مختصات فضایی ذره‌ها در سیستم باشد، در حالت پیوسته داریم:

$$\begin{aligned} Q_{NVT} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dr dp \exp(-H(\vec{r}, \vec{p})/k_B T) ; \quad H(\vec{r}, \vec{p}) = K + U(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp \int dr \exp(-K/k_B T) \exp(-U(\vec{r})/k_B T) , \quad (48-1) \end{aligned}$$

در رابطه‌ی بالا dr و dp به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$dr = d^{3N} r = d^3 r_1 \dots d^3 r_N , \quad dp = d^{3N} p = d^3 p_1 \dots d^3 p_N$$

در رابطه‌ی (۴۸-۱)، $U(r)$ انرژی پتانسیل سیستم است که تنها تابعی از آرایش فضایی اتم‌ها بوده و K انرژی جنبشی کل ذرات است. با تجزیه‌ی انتگرال تابع پارش داریم:

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} , \quad (49-1)$$

که در آن Q_{NVT}^{id} ، تابع پارش گاز ایده‌ال در هنگرد کانونی و Q_{NVT}^{ex} که تنها تابعی از مختصات فضایی ذره‌ها است، به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int dp \exp\left(\frac{-P^2}{2mk_B T}\right) = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} , \quad (50-1)$$

$$Q_{NVT}^{ex} = \frac{1}{V^N} \int dr \exp\left(\frac{-U(r)}{k_B T}\right) = \frac{Z_{NVT}}{V^N} . \quad (51-1)$$

در رابطه‌ی (۵۰-۱)، Λ طول موج گرمایی سیستم است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (52-1)$$

از این کمیت می توان برای مشخص کردن محدوده‌ی استفاده از تقریب‌های کلاسیکی در سیستم استفاده کرد. اگر نسبت طول موج گرمایی سیستم به نزدیک‌ترین فاصله‌ی اتمی، از عدد یک خیلی کوچک‌تر باشد، می توان از تقریب کلاسیکی در بررسی رفتار یک سیستم استفاده کرد. در رابطه‌ی (۵۱-۱)، Z_{NVT} را انتگرال ساختار سیستم گوئیم که تنها تابعی از مختصات فضایی اتم‌هاست. در این هنگرد انرژی آزاد سیستم را می توان بر حسب تابع چگالی به صورت زیر بیان کرد:

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln(Q_{NVT}). \quad (53-1)$$

۲-۱۱-۱ هنگرد هم‌دما - هم‌فشار (NPT)

در هنگرد هم‌دما - هم‌فشار^{۱۱} دما، فشار و تعداد ذره‌های سیستم ثابت است اما انرژی و حجم می-توانند تغییر کنند. در این هنگرد چگالی احتمال با کمیت $\exp(-(H + PV)/k_B T)$ متناسب است. تابع پارش و احتمال این که سیستم در حالت Γ باشد را می توان به صورت زیر بیان کرد [۳]:

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp(-(H + PV)/k_B T) = \sum_V \exp(-PV/k_B T) Q_{NVT} , \quad (54-1)$$

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-(H + PV)/k_B T)}{Q_{NPT}} . \quad (55-1)$$

که در آن P فشار سیستم را در حجم V مشخص می کند. در حالت پیوسته داریم:

^{۱۱} Isobaric – Isothermal Ensemble