



رشد بلور نانو سیم روی در راستای [۰۰۱]

پایان نامه کارشناسی ارشد

آذین تاج فر

استاد راهنما: دکتر جمال داودی

دی ۱۳۸۹



دانشگاه سوادکوه

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۵۷۶

تاریخ: ۱۳۹۹/۱۰/۲۱

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم: آذین تاج فر رشته: فیزیک گرایش: حالت جامد

تحت عنوان: مطالعه رشد بلور نانو سیم روی در راستای [۰۰۱]

در تاریخ ۸۹/۱۰/۲۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه: عالی امتیاز: ۱۸/۷۵) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۹۹/۱۷-۱۶)

۳- خوب (۹۹/۱۵-۱۴)

۴- قابل قبول (۹۹/۱۳-۱۲)

عضو هیأت داوران

نام و نام خانوادگی

مرتبۀ علمی

امضاء

۱- استاد راهنما

دکتر جمال داودی

استادیار

۲- استاد ممتحن داخل دانشگاه

دکتر محمدعلی ملکی

استادیار

۳- استاد ممتحن داخل دانشگاه

دکتر قدیر محمدخانی

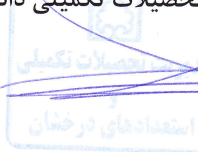
استادیار

۴- نماینده تحصیلات تکمیلی

دکتر هادی خطیبزاده

استادیار

دکتر سیدحسین میرموسوی
مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه



دکتر حبیب امیری
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشکده علوم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

که امنیت آغوششان

پیشرفت مرا موجب شد.

تشکر و قدردانی

از خداوند منان سپاسگزارم که توفیق قرار گرفتن در مسیر علم و دانش را به من عطا فرمود.

از جناب آقای دکتر داودی، استاد بزرگوار به خاطر راهنمایی‌ها و دلسوزی‌های بی دریغشان در طی این مدت صمیمانه سپاسگزارم.

از جناب آقایان دکتر محمدخانی و دکتر ملکی که قبول زحمت فرمودند و داوری این پایان نامه را به عهده گرفتند سپاسگزارم.

چکیده

در این کار پژوهشی به بررسی مکانیزم رشد بلور و محاسبه فصل مشترک جامد-مایع فلز منیزیم که دارای ساختار hcp است پرداختیم. این مطالعه با تکنیک شبیه سازی دینامیک مولکولی غیر تعادلی در حالت پایدار و در جهت [۱۰۰] بلوری و با استفاده از پتانسیل بر هم کنشی cleri-rosato انجام شده است. نمودارهای انرژی، دما، پارامتر نظم و فشار سیستم گزارش شده و با استفاده از مشتق انرژی و پارامتر نظم نسبت به مولفه Z توانستیم پهنای فصل مشترک جامد-مایع را دقیقاً مشخص کنیم. نتایج شبیه سازی نشان می دهد که گرادیان دمای اعمالی در جامد بر پهنای فصل مشترک جامد-مایع تاثیر دارد و با افزایش گرادیان دما، فصل مشترک جامد-مایع پهن تر می شود و همچنین با کاهش سرعت منبع گرم دمای ذوب کاهش یافته و دمای انجماد افزایش می یابد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	۱
مقدمه	۴
فصل اول: مبانی کلی شبیه سازی دینامیک مولکولی	۷
۱-۱ شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD)	۷
۲-۱ هنگردهای مختلف در مکانیک آماری	۹
۱-۲-۱ هنگرد بندادی	۹
۲-۲-۱ هنگرد کانونی کوچک (NVE)	۱۱
۳-۲-۱ هنگرد کانونی بزرگ ($VT\mu$)	۱۱
۴-۲-۱ هنگرد هم-دما-هم-فشار (NPT)	۱۲
۱-۳-۱ الگوریتم اوپلر	۱۳
۲-۳-۱ الگوریتم ورله	۱۳
۳-۳-۱ الگوریتم سرعت ورله	۱۴
۴-۳-۱ الگوریتم بیمان	۱۵
۵-۳-۱ الگوریتم لیپ فراگ	۱۵
۴-۱ محاسبه‌ی دما	۱۶
۵-۱ روش‌های ثابت نگه داشتن دما در شبیه سازی دینامیک مولکولی	۱۶
۱-۵-۱ شیوه‌ی مقیاس سرعت	۱۷
۲-۵-۱ الگوریتم Berendsen	۱۷
۳-۵-۱ الگوریتم اندرسون	۱۸
۶-۱ شرط مرزی دورهای	۱۸
۷-۱ محاسبه‌ی فشار	۲۱
۸-۱ تنظیم حجم	۲۲
۹-۱ پایداری اندازه حرکت خطی سیستم	۲۲
۱۰-۱ پتانسیل‌های بین مولکولی	۲۳
۱-۱۰-۱ پتانسیل لنارد جونز	۲۳
۲-۱۰-۱ پتانسیل ساتن - چن	۲۴
۳-۱۰-۱ محاسبه‌ی نیرو در پتانسیل ساتن چن	۲۵
۴-۱۰-۱ پتانسیل ساتن چن کوانتومی	۲۶
۵-۱۰-۱ پتانسیل کلری-رزوتا	۲۶
۶-۱۰-۱ محاسبه نیرو در پتانسیل کلری-رزوتا	۲۸

۲۸	۱۱-۱ محاسبه‌ی نیروهای کوتاه‌برد
۲۹	۱-۱۱-۱ تقریب قطع کروی
۲۹	۲-۱۱-۱ تقریب برهمکنش با نزدیکترین تصاویر
۲۹	۱۲-۱ دستگاه واحدهای کاهیده در دینامیک مولکولی
۳۰	۱۳-۱ ایجاد شرایط اولیه
۳۱	۱۴-۱ ایجاد شرایط تعادلی
۳۱	۱۵-۱ خطا در شبیه‌سازی
۳۳	۱۶-۱ پارامتر نظم
۳۳	۱۷-۱ دینامیک مولکولی غیرتعادلی
۳۶	۱-۱۷-۱ پخش
۳۷	۲-۱۷-۱ نکات قابل توجه در دینامیک مولکولی غیرتعادلی
۳۹	فصل دوم: فن آوری نانو
۳۹	۱-۲ تاریخچه فن آوری نانو
۴۱	۲-۲ تصویری از نانومتر
۴۲	۳-۲ اهمیت مقیاس نانو
۴۲	۴-۲ تعریف فن آوری نانو
۴۳	۵-۲ روش‌های ساخت در مقیاس نانو
۴۳	۱-۵-۲ روش ساخت پایین به بالا:
۴۳	۲-۵-۲ روش ساخت بالا به پایین:
۴۳	۶-۲ کاربردهای نانو تکنولوژی
۴۳	۱-۶-۲ نانو ذرات
۴۴	۲-۶-۲ نانو ساختارها
۴۴	۳-۶-۲ فولرین‌ها
۴۶	۴-۶-۲ نانو لوله‌های کربنی
۴۶	۵-۶-۲ نانو الیاف
۴۶	۶-۶-۲ نانو کامپوزیت‌ها
۴۷	۷-۶-۲ نانو سیم‌ها
۴۷	۱-۷-۶-۲ روش‌های ساخت
۴۸	۲-۷-۶-۲ کاربردها
۴۹	۱-۷-۶-۲ انواع نانوسیم‌ها
۵۰	۷-۲ کاربردهای نانو تکنولوژی
۵۰	۱-۷-۲ فن آوری نانو و پزشکی
۵۱	۲-۷-۲ دوام پذیری منابع

۵۱ هوا و فضا..... ۳-۷-۲
۵۲ امنیت ملی..... ۴-۷-۲
۵۲ فن آوری نانو و شیمی..... ۵-۷-۲
۵۲ فن آوری نانو و حمل و نقل..... ۶-۷-۲
۵۳ فن آوری نانو و نساجی..... ۷-۷-۲
۵۵ فصل سوم: رشد بلور
۵۵ ۱-۳-۱ تاریخچه بلورها و رشد بلور.....
۵۶ ۲-۳ اهمیت تحقیقات در زمینه علم مواد و رشد بلورها.....
۵۷ ۳-۳ روش‌های کلی رشد بلور.....
۵۷ ۱-۳-۳-۱-۱ رشد بلور از مذاب.....
۵۷ ۱-۳-۳-۱-۲ انجماد.....
۵۸ ۳-۳-۱-۲-۱ دمای انجماد.....
۵۹ ۳-۳-۱-۳-۱-۳ جوانه زنی.....
۶۲ ۴-۱-۳-۳-۱-۳ روش چاکرالسکی.....
۶۳ ۵-۱-۳-۳-۱-۳ روش بریجمن.....
۶۴ ۳-۳-۱-۶ روش ذوب منطقه‌ای.....
۶۴ ۲-۳-۳-۲-۱ رشد بلور از محلول.....
۶۵ ۳-۳-۳-۲-۱-۳ رشد بلور از بخار.....
۶۵ ۴-۳-۳-۲-۱-۳ رشد بلور به روش هیدروترمال.....
۶۶ ۵-۳-۳-۲-۱-۳ رشد بلور از جامد.....
۶۷ فصل چهارم: شبیه سازی رشد نانو سیم منیزیم
۶۷ ۱-۴ شرح شبیه سازی.....
۷۰ فصل پنجم: نتایج حاصل از شبیه سازی
۷۰ ۱-۵ جزئیات شبیه سازی.....
۷۳ ۲-۵ تاثیر گرادیان دما بر پهنای فصل مشترک.....
۷۷ ۳-۵ تاثیر سرعت منبع گرم بر فصل مشترک و نقطه ذوب.....
۸۲ ۴-۵ نتیجه گیری.....
۸۳ مراجع.....

مقدمه

با وارد شدن رایانه در قرن بیستم، این ابزار قدرتمند به سرعت جای خود را در علم باز کرده و یکی از ابزارهای مهم و جدانشدنی در تحقیقات علمی از جمله پژوهش‌های فیزیک‌دانان شده است. به طوری که با حضور رایانه به تقسیم‌بندی سنتی فیزیک تجربی و فیزیک نظری بخش تازه‌ای به نام فیزیک وابسته به رایانه یا فیزیک محاسباتی اضافه شد. همان‌طور که می‌دانیم در علم فیزیک همواره یک همکاری و تبادل اطلاعات و نتایج بین تجربه و تئوری برقرار بوده و پیشرفت فیزیک حاصل از رشد هماهنگ این دو بخش می‌باشد. فیزیک تجربی به واقعیات ملموس و قابل اندازه‌گیری می‌پردازد در حالی که کار فیزیک تئوری اساساً تنظیم منطقی داده‌های تجربی می‌باشد. در بعضی موارد توافق خوبی بین نتایج تجربی و تئوری وجود دارد یعنی می‌توان برای پدیده‌هایی که در آزمایشگاه دیده می‌شود تئوری‌های خوبی ساخت و همچنین هرچه در تئوری بدست می‌آید را می‌توان در آزمایشگاه دید ولی در مواردی تئوری و تجربه آن‌قدر از هم دور شده‌اند که توانایی ساختن مدلی که بتواند نتایج تولید شده در آزمایشگاه و یا تئوری را توضیح بدهد نداریم در نتیجه یک پل ارتباطی بین فیزیک تجربی و فیزیک نظری به نام شبیه‌سازی رایانه‌ای به وجود آمده است.

شبیه‌سازی وابسته به رایانه یکی از شاخه‌های جدید علوم و تحقیقات است که با اعمال شرایط شبه-طبیعی و مراقبت در سطوح اتمی، می‌توان به نتایج تجربی‌واری رسید. با استفاده از تکنیک‌های شبیه‌سازی رایانه‌ای ما با یک آزمایشگاه مجازی با قابلیت‌ها و توانایی‌های بالا برای دسترسی به آن-چه در واقعیت امکان‌پذیر نیست روبه‌رو هستیم. شبیه‌سازی رایانه‌ای محیط کاملاً کنترل شده‌ای به وجود می‌آورد و امکان انجام آزمایش‌های غیرممکن را فراهم می‌کند. یکی از کاربردهای شبیه‌سازی در فن‌آوری نانو می‌باشد.

نانوتکنولوژی شامل طراحی، تولید و کاربرد نانومواد و فهم روابط و قوانین حاکم بین خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و ابعاد آن‌هاست. این فن‌آوری پتانسیل کاربردی بسیار زیادی از الکترونیک و اپتیک گرفته تا سیستم‌های نانوبیولوژیکی، نانوپزشکی و مواد جدید دارد.

در این راستا تولید نانومواد یکی از جنبه‌های ضروری و اساسی نانوتکنولوژی می‌باشد. به عبارت دیگر مطالعه در زمینه‌ی خواص و کاربرد نانومواد تنها هنگامی میسر است که این مواد با ابعاد مشخص در دسترس بوده و به راحتی تولید شوند. در مقیاس نانومتر، مواد خواص جدیدی پیدا می‌-

کنند. بسیاری از این خواص شناسایی شده‌اند و ممکن است بسیاری از خواص دیگر این مواد هنوز ناشناخته باقی‌مانده باشند. استفاده از چنین خواصی منجر به پیشرفت‌های چشم‌گیری در تکنولوژی‌های مختلف شده و خواهد شد.

از مهم‌ترین حوزه‌های فن‌آوری نانو می‌توان به نانوذرات و نانومواد بلوری اشاره کرد. منظور از نانوذره، ذراتی با ابعاد نانو در سه بعد است.

نانوبلورها: اگر اندازه‌ی بلور در یک ماده به سمت مقیاس نانو حرکت کند در این صورت به نانوذرات نزدیک خواهیم شد. می‌توان گفت که لفظ نانوبلور و نانوذره تا حدودی هم‌پوشانی دارند. خواص مهم مواد نانوبلوری ناشی از طبیعت نانوذره‌ای آن‌هاست. اولین کاربردهای تجاری این نانومواد در دهه‌ی ۱۹۹۰ در دنده‌ی فرود هواپیما و همچنین در مبدل‌های حرارتی، تأسیسات نیروگاه‌های هسته‌ای و مولدهای بخار ظاهر شد. کاهش اندازه‌ی بلورها در مواد توده‌ای می‌تواند تأثیر بزرگی بر خواص آن‌ها داشته باشد. از مهم‌ترین کاربردهای نانوفلزات نیز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

پوشش‌ها: فلزات نانو ساختار می‌توانند پوشش‌های بسیار سختی ایجاد کنند که در مقابل خوردگی مقاوم بوده و از آن‌ها در تجهیزاتی مانند تیغه‌ی بلدوزرها، اسکلت فلزی پل‌ها و ساختمان‌ها و یا در صنعت دریانوردی استفاده می‌شود.

کاربردها: از فلزات ابر سخت می‌توان در وسایل نقلیه، تجهیزات ورزشی مانند چوب اسکی، موتور هواپیما و... استفاده کرد.

یکی از انواع نانومواد نانوسیم‌ها هستند. در مطالعات اخیر اثبات شده که نانوسیم‌های نیمه‌هادی اجزای بسیار مناسبی برای اتصال نانوسیستم‌های الکترونیکی و نوری هستند. اجزاء برخی از این نانودستگاه‌ها نظیر ترانزیستورهای متأثر از میدان^۱، ترانزیستورهای دوقطبی، معکوس کننده‌ها^۲، دیودهای ساطع کننده‌ی نور^۳ و حتی گیت‌های منطقی^۴، به وسیله‌ی نانوسیم‌های نیمه‌هادی مونتاژ می‌شوند.

نانوسیم‌های فلزی مانند نانو سیم منیزیم و روی به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند نویدبخش کارایی زیادی در قطعات الکترونیکی اند. توسعه الکترونیک و قدرت یافتن در این زمینه وابسته به پیشرفت مداوم در کوچک کردن اجزاء الکترونیکی است. با این حال قوانین مکانیک کوانتومی، محدودیت تکنیک‌های ساخت و افزایش هزینه‌های تولید ما را در کوچک‌تر کردن تکنولوژی‌های مرسوم و

^۱ Field Effect Transistors (FETs)

^۲ Inverters

^۳ Light emitted diod (LED)

^۴ Logic gates

متداول محدود خواهد کرد. نانوسیم‌های فلزی بخاطر خصوصیات منحصر به فردشان که منجر به کاربرد گوناگون آنها می‌شود، یکی از جذاب‌ترین مواد می‌باشند.

نانوسیم‌ها می‌توانند در رایانه و سایر دستگاه‌های محاسبه‌گر کاربرد داشته باشند. برای دستیابی به قطعات الکترونیکی نانومقیاس پیچیده، به سیم‌های نانومقیاس نیاز داریم. علاوه بر این، خود نانوسیم‌ها هم می‌توانند مبنای اجزای الکترونیکی همچون حافظه باشند.

خواص ماکروسکوپی جامدات تابع اتفاقاتی است که در سطح میکروسکوپی اتفاق می‌افتد، یعنی خواص مکانیکی شدیداً تابع نیروی بین اتم‌ها و آرایش هندسی آن‌ها در ماده‌ی جامد (پیوند شیمیایی و ساختار مولکولی) هستند. و ساختار مواد نیز در مرحله رشد بلور مشخص می‌شود و اگر بتوانیم با کنترل رشد بلور بر ساختار مواد تاثیر گذار باشیم در این صورت توانسته‌ایم خواص مواد را تغییر دهیم لذا مطالعه رشد بلورها و بررسی فصل مشترک جامد- مایع در مقیاس اتمی که با روش‌های آزمایشگاهی بسیار سخت می‌باشد در این پایان‌نامه با تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مطالعه شده است.

ما در این پایان‌نامه به بررسی رشد بلور نانوسیم منیزیم خواهیم پرداخت. مطالب این پایان‌نامه در فصول زیر گنجانده شده است:

فصل اول به بیان مبانی کلی MD می‌پردازد.

فصل دوم توضیح مختصری در مورد فن‌آوری نانو می‌باشد.

فصل سوم به توضیحاتی در مورد رشد بلور می‌پردازیم.

فصل چهارم به توضیحاتی در مورد شبیه‌سازی رشد نانو سیم منیزیم می‌پردازیم.

فصل پنجم شامل شرح و نتایج حاصل از شبیه‌سازی می‌باشد.

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^۵ و وینرانت^۶ انجام گرفت که رفتار یک سامانه 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 دینامیک مولکولی کند.

۱-۱ 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 به دست 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 تک‌تک ذره‌ها استفاده

^۵ Alder

^۶ Wainwright

می‌شود و هر توزیع جدید ذرات با استفاده از توزیع قبلی آن‌ها و با توجه به برهم‌کنش بین آن‌ها به- دست می‌آید. پس دستگاهی شامل N ذره درون جعبه‌ای فرضی به حجم V ، به نام جعبه‌ی شبیه- سازی 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 مولکول- ها، 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 به‌صورت زیر نوشت:

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

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

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

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 به‌دست آوریم ولی می‌دانیم که حل دقیق معادلات حرکت برای ما به‌صورت نظری امکان‌پذیر 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^۶ است. در این روش با تبدیل دیفرانسیل‌هایی مانند dx و dt به المان‌های محدود Δx و Δt ، هر یک 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 به دست آورد. الگوریتم‌های مختلفی برای انتگرال‌گیری از معادلات حرکت به روش المان محدود وجود دارد که در بخش ۱-۳ به بعضی از آن‌ها اشاره می‌کنیم.

۲-۱ هنگردهای مختلف در مکانیک آماری

۱-۲-۱ هنگرد بندادی

یکی از هنگردهایی که بیشترین استفاده را در شبیه‌سازی دارد، هنگرد کانونی است که نشان دهنده 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 نشان دهنده انرژی کل سامانه در پیکربندی Γ در فضای فاز در دمای T و k_B ثابت بولتسمن می‌باشد. در هنگرد کانونی تابع پارش به صورت زیر تعریف می‌شود [۲]:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T) \quad (۳-۱)$$

در چنین هنگردی احتمال اینکه سیستم در حالت Γ قرار گیرد برابر است با [۲]:

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-H(\Gamma)/k_B T)}{\sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T)} \quad (۴-۱)$$

در حالت پیوسته، با فرض اینکه انرژی پتانسیل تنها تابعی پیوسته از مختصات فضایی ذره‌های سامانه باشد خواهیم داشت:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dr dp \exp(-H(\vec{r}, \vec{p})/k_B T) \quad ; \quad H(\vec{r}, \vec{p}) = K + U(\vec{r}) \quad (۵-۱)$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp \exp(-K/k_B T) \int dr \exp(-U(\vec{r})/k_B T) \quad (۶-۱)$$

در این روابط dr و dp به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$dp = d^{3N} p = d^3 p_1 \dots d^3 p_N \quad ; \quad dr = d^{3N} r = d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (۷-۱)$$

همچنین K انرژی جنبشی کل ذرات و $U(\vec{r})$ انرژی پتانسیل سیستم است که تنها تابعی از آرایش فضایی اتم‌ها می‌باشد. با تجزیه انتگرال پارش داریم:

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} \quad (۸-۱)$$

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

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int dp \exp(-P^2/2mk_B T) = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (۹-۱)$$

$$Q_{NVT}^{ex} = \frac{1}{V^N} \int dr \exp(-U(\vec{r})/k_B T) = \frac{Z_{NVT}}{V^N} \quad (۱۰-۱)$$

در رابطه (۹-۱)، Λ طول موج گرمایی سیستم می‌باشد:

$$\Lambda = \sqrt{h^2/2mk_B T} \quad (۱۱-۱)$$

از این کمیت می‌توان برای مشخص کردن محدوده استفاده از تقریب‌های کلاسیکی در سیستم استفاده کرد؛ اگر نسبت طول موج گرمایی سیستم به نزدیکترین فاصله اتمی خیلی کوچکتر از یک باشد، می‌توان از تقریب کلاسیکی در بررسی سیستم استفاده کرد. در رابطه (۱۰-۱) نیز Z_{NVT} را انتگرال ساختار سیستم می‌گوییم که تنها تابعی از مختصات فضایی اتم‌ها می‌باشد. در این هنگرد انرژی آزاد سیستم را می‌توان بر حسب تابع چگالی به صورت زیر بیان کرد:

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln(Q_{NVT}) \quad (۱۲-۱)$$

۲-۲-۱ هنگرد کانونی کوچک (NVE)

برای بررسی مسیرهای دینامیک مولکولی در سیستم‌های منزوی از هنگرد کانونی کوچک استفاده می‌کنیم که در آن تعداد ذره‌ها N ، حجم سیستم V و انرژی کل E ثابت هستند. چگالی احتمال در این هنگرد با $\delta(H(\Gamma) - E)$ متناسب است. در این هنگرد تابع پارش به صورت زیر می‌باشد:

$$Q_{NVE} = \sum_{\Gamma} \delta(H(\Gamma) - E) \quad (13-1)$$

$$Q_{NVE} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dr^N dp^N \delta(H(\Gamma) - E) \quad (14-1)$$

در هنگرد کانونی کوچک، ارتباط با ترمودینامیک از طریق آنتروپی سیستم است که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$S(N, V, E) = kT \ln Q(N, V, E) \quad (15-1)$$

۳-۲-۱ هنگرد کانونی بزرگ (μVT)

در هنگرد کانونی بزرگ پتانسیل شیمیایی μ ، حجم V و دما T ثابت در نظر گرفته می‌شوند. چگالی احتمال در این هنگرد با کمیت $\exp(-(H - \mu N)/k_B T)$ متناسب است. در این هنگرد تابع پارش عبارت است از:

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \sum_{\Gamma} \exp(-(H - \mu N)/k_B T) = \sum_N \exp(\mu N/k_B T) Q_{NVT} \quad (16-1)$$

و احتمال اینکه سیستم در حالت Γ قرار گیرد به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-(H - \mu N)/k_B T)}{Q_{NVT}} \quad (17-1)$$

در حد پیوستار داریم:

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N! h^{3N}} \exp(\mu N/k_B T) \int dr dp \exp(-H/k_B T) \quad (18-1)$$

در این هنگرد می توان فشار سیستم را بر حسب تابع پارش به صورت زیر بیان کرد [۲]:

$$P = -\frac{k_B T}{V} \ln(Q_{\mu VT}) \quad (19-1)$$

همچنین میانگین کمیت فیزیکی A در هنگرد کانونی بزرگ به صورت زیر بیان می شود:

$$\langle A \rangle_{\mu VT} = \frac{\sum_N (N!)^{-1} V^N Z^N \int ds A(s) \exp(-\beta \Psi(s))}{Q_{\mu VT}} \quad (20-1)$$

$$V^N ds = dr, \quad Z = \frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda^3} \quad (21-1)$$

۴-۲-۱ هنگرد هم-دما-هم-فشار (NPT)

در هنگرد هم-دما-هم-فشار دما، فشار و تعداد ذره های 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 عبارت است از:

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_{\nu} \exp(-(H + PV)/k_B T) = \sum_{\nu} \exp(-PV/k_B T) Q_{NVT} \quad (22-1)$$

احتمال اینکه سیستم در حالت Γ قرار گیرد را می توان به صورت زیر بیان کرد [۲]:

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-(H + PV)/k_B T)}{Q_{NPT}} \quad (23-1)$$

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

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! h^{3N} V_0} \int dv \int dr dp \exp(-(H + PV)/k_B T) \quad (24-1)$$

و برای انتگرال ساختار در این هنگرد خواهیم داشت:

$$Z_{NVT} = \int dv \exp(-PV/k_B T) \int dr \exp(-U(\vec{r})/k_B T) \quad (25-1)$$

انرژی آزاد گیبس بر حسب تابع پارش نیز به صورت زیر می‌باشد:

$$G(N, P, T) = -k_B T \ln(Q_{NPT}) \quad (26-1)$$

۳-۱ شیوه 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 حل معادله‌های دیفرانسیل حرکت می‌پردازیم.

۱-۳-۱ الگوریتم اویلر

از روش‌های اولیه‌ای که در حل معادله‌های حرکت به کار می‌رود روش اویلر^۸ است [۳] که به کمک آن مکان و سرعت هریک از ذرات در هر گام زمانی بر حسب مقدار پیشین آن، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t, \quad (27-1)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t. \quad (28-1)$$

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

۲-۳-۱ الگوریتم ورله

از روش‌های دیگری که برای حل معادله‌های حرکت به کار می‌رود روش ورله^۹ 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 [۴ و ۲]:

^۸ Euler
^۹ Verlet Algorithm

$$\vec{r}_i(t+dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}(dt)^2 \vec{a}(t) , \quad (29-1)$$

$$\vec{r}_i(t-dt) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}(dt)^2 \vec{a}(t) , \quad (30-1)$$

با جمع دو رابطه‌ی بالا به رابطه‌ی زیر می‌رسیم:

$$\vec{r}_i(t+dt) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-dt) + (dt)^2 \vec{a}(t) . \quad (31-1)$$

در این روش مکان ذرات در هر گام زمانی از روی دو مقدار قبلی آن به دست می‌آید ولی همان‌طور که می‌بینیم در رابطه‌ی بالا سرعت ظاهر نمی‌شود. برای بدست آوردن سرعت در این الگوریتم می‌توان روابط (29-1) و (30-1) را از هم کم کرد در نتیجه:

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{r}_i(t+dt) - \vec{r}_i(t-dt)}{2dt} . \quad (32-1)$$

می‌توان خطای کلی محاسبات را با این روش تا مرتبه‌ی توان دوم Δt کاهش داد. همان‌طور که می‌بینیم این الگوریتم، الگوریتم مناسبی برای محاسبه 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.

۳-۳-۱ الگوریتم سرعت ورله

این الگوریتم همان الگوریتم ورله است با این تفاوت که در این‌جا، سرعت به روش دیگری محاسبه می‌شود به همین دلیل به آن الگوریتم سرعت ورله^{۱۰} می‌گوییم. در این روش خطا در محاسبات 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 [۴ و ۲]:

^{۱۰} Velocity Verlet Algorithm