



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم-گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته فیزیک گرایش حالت جامد

**عنوان پایان نامه:**

**شبیه سازی دینامیک مولکولی رشد بلور نانوسیم**

**آلومینیم**

استاد راهنما:

**دکتر جمال داودی**

نگارنده: توحید امیری مهر

مهر ۱۳۸۹

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 به خاطر راهنمایی‌ها و اخلاق خوبشان که متحمل زحمات زیادی در طی این مدت شدند، صمیمانه سپاسگزارم.

از جناب آقایان دکتر محمدخانی و دکتر درونه که قبول زحمت فرمودند و داوری این پایان‌نامه را به عهده گرفتند بسیار ممنون و سپاسگزارم.

از تمامی ورودی‌های سال ۸۷ فیزیک کارشناسی ارشد تشکر و قدردانی میکنم.

از خانم حسینی، خانم خوش‌خطی، آقای مرادی، آقای عسگری‌خواه، بویژه خانم تاجفر و آقای علیزاده که در طول این مدت هم‌گروهی خوبی برای من بودند و مرا کمک کردند صمیمانه ممنون و متشکرم.

از همسر عزیزم، خانم مهندس زهرا صاحبقران، که در این مدت دلگرمی‌هایشان همواره پشتوانه کارم بود، و نیز به خاطر ویرایش پایان‌نامه تشکر و قدردانی می‌کنم.

## چکیده:

در این پایان نامه رشد بلور نانوسیم آلومینیوم با استفاده از شبیه سازی کامپیوتری دینامیک مولکولی در جهت [۰۰۱] بلوری بررسی شده است. شبیه سازی برای ۲۳۰۰ ذره انجام شده، از پتانسیل برهمکنش کلری-رزوتا برای برهمکنش بین ذرات استفاده شده است. شرط مرزی دوره ای در جهت z اعمال شده و برای حل معادلات حرکت از الگوریتم سرعت ورله استفاده شده است. در این شبیه سازی که غیرتعادلی می باشد یک گرادیان دمایی به سیستم وارد می شود پس از ۲۰۰۰۰۰ گام زمانی که سیستم به حالت پایداری رسید منبع گرما حرکت داده شده و پارامترهای دلخواه شامل پهنای فصل مشترک جامد-مایع، انرژی، پارامترنظم، دمای ذوب، دمای انجماد و چگالی اندازه گیری می شوند. نتایج بدست آمده از شبیه سازی نشان می دهند که با افزایش گرادیان دما پهنای فصل مشترک جامد-مایع کاهش یافته ولی از سرعت حرکت منبع گرما مستقل می باشد. و نیز ماکزیمم سرعت رشد برای گرادیان های مختلف دما و تغییرات دمای ذوب و دمای انجماد با تغییرات سرعت منبع گرما بدست آمده است.

## فهرست

مقدمه.....	۱
<b>۱ مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی</b>	
۱.۱ شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.....	۳
۲.۱ شیوه حل عددی معادله‌های دیفرانسیل حرکت.....	۵
۱.۲.۱ الگوریتم اوپلر.....	۵
۲.۲.۱ الگوریتم ورله.....	۵
۳.۲.۱ الگوریتم سرعت ورله.....	۴
۳.۱ محاسبه دما.....	۷
۴.۱ روشهای ثابت نگه داشتن دما در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.....	۷
۱.۴.۱ شیوه مقیاس سرعت.....	۷
۲.۴.۱ الگوریتم برندسن.....	۸
۳.۴.۱ الگوریتم اندرسن.....	۸
۵.۱ شرط مرزی دوره‌ای.....	۹
۶.۱ محاسبه فشار.....	۱۱
۷.۱ تنظیم حجم.....	۱۲
۸.۱ پایستگی اندازه حرکت خطی.....	۱۲
۹.۱ پتانسیل‌های بین‌مولکولی.....	۱۳
۱.۹.۱ پتانسیل لنارد-جونز.....	۱۳
۲.۹.۱ پتانسیل ساتن-چن.....	۱۴
۳.۹.۱ محاسبه نیروی پتانسیل ساتن-چن.....	۱۵
۴.۹.۱ پتانسیل کوانتوم ساتن-چن.....	۱۶
۵.۹.۱ پتانسیل کلری رزوتا.....	۱۶
۶.۹.۱ محاسبه نیروی پتانسیل کلری رزوتا.....	۱۷
۱۰.۱ محاسبه نیروهای کوتاه‌برد.....	۱۸

۱۸.....	تقریب قطع کروی.....	۱.۱۰.۱
۱۸.....	تقریب برهمکنش با نزدیکترین تصاویر.....	۲.۱۰.۱
۱۹.....	۱۱.۱ هنگردهای مختلف در مکانیک آماری.....	
۱۹.....	هنگرد کانونی (NVT).....	۱.۱۱.۱
۲۰.....	هنگرد همدمما - هم فشار (NPT).....	۲.۱۱.۱
۲۱.....	۱۲.۱ دستگاه واحدهای کاهیده.....	
۲۲.....	۱۳.۱ ایجاد شرایط اولیه.....	
۲۲.....	۱۴.۱ ایجاد شرایط تعادلی.....	
۲۳.....	۱۵.۱ خطا در شبیه سازی.....	
۲۴.....	۱۶.۱ پارامتر نظم.....	
۲۵.....	۱۷.۱ دینامیک مولکولی غیر تعادلی.....	
۲۸.....	۳.۱۷.۱ پخش.....	
۲۹.....	۴.۱۷.۱ نکات قابل توجه در دینامیک مولکولی غیر تعادلی.....	
۳۱.....	۱۸.۱ گرادیان دما.....	

## ۲ فناوری نانو

۳۳.....	۱.۲ تاریخچه فناوری نانو.....	
۳۶.....	۲.۲ اهمیت مقیاس نانو.....	
۳۷.....	۳.۲ تعریف فناوری نانو.....	
۳۷.....	۴.۲ تصویری از نانو متر.....	
۳۸.....	۵.۲ روشهای ساخت در مقیاس نانو.....	
۳۸.....	۱.۵.۲ روش ساخت پایین به بالا.....	
۳۸.....	۲.۵.۲ روش ساخت بالا به پایین.....	
۳۸.....	۶.۲ دسته بندی نانو مواد.....	
۳۹.....	۱.۶.۲ نانوذرات.....	
۳۹.....	۲.۶.۲ نانوساختارها.....	
۴۰.....	۳.۶.۲ فولرین ها.....	
۴۲.....	۴.۶.۲ نانولوله های کربنی.....	
۴۲.....	۵.۶.۲ نانوالیاف.....	

۴۳.....	نانو کامپوزیت ها.....	۶.۶.۲
۴۳.....	نانوسیم ها.....	۷.۶.۲
۴۴.....	روشهای ساخت.....	۱.۷.۶.۲
۴۵.....	کاربردها.....	۲.۷.۶.۲
۴۶.....	انواع نانوسیم ها.....	۳.۷.۶.۲
۴۷.....	کاربردهای نانو تکنولوژی.....	۷.۲
۴۸.....	فناوری نانو و پزشکی.....	۱.۷.۲
۴۸.....	دوام پذیری منابع.....	۲.۷.۲
۴۹.....	هوا و فضا.....	۳.۷.۲
۵۰.....	امنیت ملی.....	۴.۷.۲
۵۰.....	فناوری نانو و شیمی.....	۵.۷.۲
۵۱.....	فناوری نانو و حمل و نقل.....	۶.۷.۲
۵۱.....	فناوری نانو و نساجی.....	۷.۷.۲

### ۳ رشد بلور

۵۳.....	تاریخچه بلورها و رشد بلور.....	۱.۳
۵۴.....	اهمیت تحقیقات در زمینه علم مواد و رشد بلورها.....	۲.۳
۵۵.....	روشهای کلی رشد بلور.....	۳.۳
۵۵.....	رشد بلور از مذاب.....	۱.۳.۳
۵۶.....	روش چاکرالسکی.....	۱.۱.۳.۳
۵۶.....	رشد بلور از محلول.....	۲.۳.۳
۵۶.....	رشد بلور از بخار.....	۳.۳.۳
۵۷.....	رشد بلور به روش هیدروترمال.....	۴.۳.۳
۵۷.....	رشد بلور از جامد.....	۵.۳.۳

### ۴ نتایج حاصل از شبیه سازی

۵۹.....	شرح شبیه سازی.....	۱.۴
---------	--------------------	-----

۶۱.....	تأثیر گرادیان دما بر فصل مشترک جامد-مایع.....	۲.۴
۶۷.....	تأثیر سرعت منبع گرما بر فصل مشترک جامد-مایع و دمای ذوب و دمای انجماد.....	۳.۴
۷۴.....	نتیجه‌گیری.....	۴.۴
۷۵.....	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 روبرو 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 فناوری 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 می‌کنند. 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 فناوری 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.

مواد ساختاری: 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<sup>۱</sup>، ترانزیستورهای دوقطبی، معکوس کننده‌ها<sup>۲</sup>، دیوده‌های ساطع کننده‌ی نور<sup>۳</sup> و حتی گیت‌های منطقی<sup>۴</sup>، به وسیله‌ی نانوسیم‌های نیمه‌هادی مونتاژ می‌شوند.

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 آلومینیوم 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 در مورد رشد بلور می‌پردازیم.

فصل چهارم شامل شرح و نتایج حاصل از شبیه‌سازی رشد بلور می‌باشد.

---

<sup>۱</sup> Field Effect Transistors (FETs)

<sup>۲</sup> Inverters

<sup>۳</sup> Light emitted diod (LED)

<sup>۴</sup> Logic gates

## 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<sup>۵</sup> و وینرانت<sup>۶</sup> 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 می‌شود و هر توزیع جدید ذرات با استفاده از توزیع قبلی آن‌ها و با توجه به برهم‌کنش بین آن‌ها به-

---

<sup>۵</sup> Alder

<sup>۶</sup> Wainwright

دست می‌آید. پس دستگاهی شامل  $N$  ذره درون جعبه‌ای فرضی به حجم  $V$ ، به نام جعبه‌ی شیشه‌-سازي 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 به‌صورت زیر نوشت:

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

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 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<sup>۷</sup> است. در این روش با تبدیل دیفرانسیل‌هایی مانند  $dx$  و  $dt$  به المان‌های محدود  $\Delta x$  و  $\Delta t$ ، 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

<sup>۷</sup> Finite Difference Method

استفاده از روابط بازگشتی به دست 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 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 از آن می‌پردازیم.

### ۱-۲-۱ الگوریتم اویلر

از روش‌های اولیه‌ای که در حل معادله‌های حرکت به کار می‌رود روش اویلر<sup>۸</sup> 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 مرتبه توان اول  $\Delta t$  است.

### ۲-۲-۱ الگوریتم ورله

از روش‌های دیگری که برای حل معادله‌های حرکت به کار می‌رود روش ورله<sup>۹</sup> 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:

---

<sup>۸</sup> Euler  
<sup>۹</sup> Verlet Algorithm

$$\vec{r}_i(t+dt) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-dt) + (dt)^2 \vec{a}(t). \quad (7-1)$$

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:

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{r}_i(t+dt) - \vec{r}_i(t-dt)}{2dt}. \quad (8-1)$$

می‌توان خطای کلی محاسبات را با این روش تا مرتبه‌ی توان دوم  $\Delta t$  کاهش داد. همان‌طور که می‌بینیم این الگوریتم، الگوریتم مناسبی برای محاسبه سرعت نیست، زیرا برای محاسبه 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 این‌جا، سرعت به روش دیگری محاسبه می‌شود به همین دلیل به آن الگوریتم سرعت ورله<sup>۱۰</sup> 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 [۴۳]:

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

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

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

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

### ۳-۱ محاسبه‌ی دما

با توجه به قضیه همپاری 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 لحظه  $t$  است که از رابطه 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 نگه داشتن دما در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

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

#### ۱-۴-۱ شیوه‌ی مقیاس سرعت

یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای ثابت نگه داشتن دما در طول فرایند شبیه‌سازی مقیاس کردن سرعت ذره‌هاست [۲]. با توجه به رابطه (۱۳-۱) می‌بینیم که با وجود سرعت لحظه‌ای ذرات می‌توان انرژی جنبشی لحظه‌ای سیستم را محاسبه کرد. در نتیجه در این روش در پایان هر گام زمانی و پس از محاسبه‌ی مکان‌ها و سرعت‌های جدید، برای ثابت نگه داشتن دما در مقدار اولیه شبیه‌سازی  $T_0$ ، سرعت‌ها را به صورت زیر مقیاس می‌کنیم:

$$v_{ix}^{new} = v_{ix}^{old} \sqrt{\frac{\frac{N}{2} k_B T_0}{K(t)}}. \quad (15-1)$$

که  $N$  در اینجا تعداد درجات آزادی سیستم است. به همین ترتیب برای سایر مؤلفه‌های سرعت داریم. در این رابطه  $v_{ix}^{old}$  سرعت محاسبه شده در بازه‌ی زمانی مورد نظر بوده و  $v_{ix}^{new}$  سرعت متناظر با دمای اولیه شبیه‌سازی است،  $T_0$  دمای اولیه سیستم و  $K(t)$  انرژی جنبشی لحظه‌ای آن است. حال برای حل معادله‌های حرکت در گام زمانی بعدی از  $v_i^{new}$  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 جفت شدگی 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  $\Delta t$  گام زمانی شبیه‌سازی و  $\tau$  ثابتی است که قدرت جفت شدگی دمایی را مشخص می‌کند.  $\tau$  بزرگ به معنای قدرت جفت شدگی 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 شیوه 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 بقیه ذرات دست نخورده 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 اینجا نیز وجود ضربه‌های تصادفی، همبستگی دینامیکی سیستم را از بین می‌برد.

## 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  $10^7$  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 ذره متناظر در جعبه‌ی اصلی حرکت می‌کند. هرگاه ذره‌ای از یکی از وجوه جعبه‌ی اصلی خارج شود ذره مشابهی با همان ویژگی‌ها از وجه روبرو وارد می‌شود شکل (۱-۱)، 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 اتم‌های جعبه‌های تصویری و مرکزی به شکل زیر است [۲ و ۳]:

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

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

اندیس 0 جعبه‌ی مرکزی،  $k$  شماره جعبه‌ی تصویری و  $i$  شماره‌ی اتم است (اندیس بالا مبدأ، اندیس پایین شماره‌ی اتم و اندیس داخل پرانتز نشانگر جعبه است) رابطه (۱۷-۱) نشان می‌دهد که محل اتم  $i$  در جعبه‌ی تصویری نسبت به مبدأ آن در جعبه‌ی تصویری 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:

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

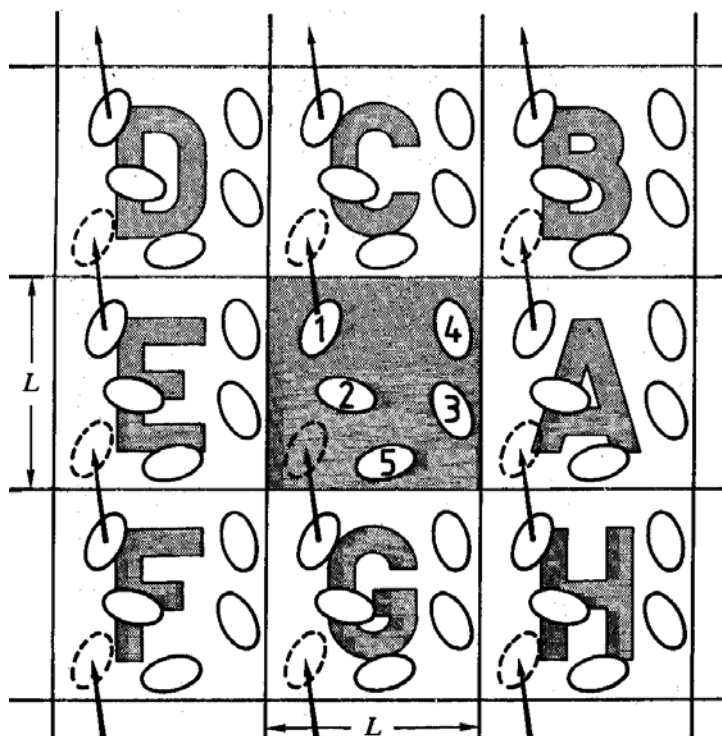
این بدان معناست که تصویرهای اتم  $i$  همان مسیری را در جعبه‌های تصویری طی می‌کنند که خود اتم  $i$  در جعبه‌ی مرکزی می‌پیماید. نکته‌ی مهمی که باید به آن توجه کرد این است که در اصل یک اتم افزون بر اتم‌های جعبه‌ی مرکزی با تمامی تصویرهای اتم‌های دیگر نیز برهمکنش دارد. بنابراین نیروی وارد بر اتم  $A$  در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

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

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.

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

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



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

دو بعد.

## ۶-۱ محاسبه‌ی فشار

برای محاسبه فشار در حالت کلی فرض می‌کنیم که  $N$  اتم در یک ناحیه 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 ناحیه مکعبی قرار دارد، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$P_x = \frac{F_x}{A} = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} (mv_x). \quad (25-1)$$

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 بوسیله‌ی اتم‌هایی که از سطح عبور می‌کنند ( $P_m$ ) ایجاد می‌شود و یا ب. شاری که در نتیجه برهم‌کنش موجود بین اتم‌های دو طرف سطح ( $P_f$ )، بوجود می‌آید. در نتیجه به طور کلی می‌توان نوشت:

$$P = P_m + P_f. \quad (26-1)$$

با محاسبه  $P_m$  و  $P_f$  و جایگذاری این مقادیر در رابطه‌ی بالا، فشار کل سیستم برابر است با:

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

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 (۱-۱۲) 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.

## ۷-۱ تنظیم حجم

حجم سیستم را می‌توان با محاسبه فشار کل سیستم در هر مرحله‌ی تعادلی و در هر گام زمانی تنظیم کرد. روش کار به این صورت است که ابعاد جعبه‌ی شبیه‌سازی، ثابت شبکه و مختصات تمام ذرات 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 پایداری اندازه حرکت خطی سیستم

از مسائل مهمی که در یک برنامه شبیه‌سازی وارد می‌شود حرکت نکردن خود جعبه 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 مرحله تعادلی پس از محاسبه سرعت هر