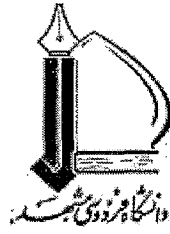


۸۷/۱۱/۱۰۳۹۹۸
۸۷/۱۱/۸



دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان پایان نامه:

محاسبه ی برخی از خواص ترمودینامیکی مخلوط های هلیم- نئون،
هلیم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- زنون با استفاده از
شبیه سازی دینامیک مولکولی

مؤلف:

مجید نماینده جورابچی

اساتید راهنما:

دکتر الهه گوهرشادی - دکتر محسن عباسپور

استاد مشاور:

دکتر راضیه جلال

شهریور ماه ۱۳۸۷

۱ = ۳۸۵۸

کتابخانه مرکزی دانشگاه گیلان

۱۳۸۷ / ۸ / ۱۵



دانشگاه آزاد اسلامی

دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

* فرم ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد *

تاریخ:
شماره:
پیوست: خلاصه پایان نامه انگلیسی و فارسی

نام و نام خانوادگی دانشجو: مجید. نما. اینده. جورا ابچی تاریخ شروع تحصیل: مهر ماه ۸۴
رشته و گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک تاریخ دفاع: ۸۷/۶/۲۵
نام و نام خانوادگی استاد راهنما: دکتر گوهر شادی و دکتر عباس

عنوان پایان نامه: محاسبه ی برخی از خواص ترمودینامیکی مخلوط های هلیوم- نئون، هلیوم کریپتون، کریپتون- نئون، کریپتون- نئون با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

ملاحظات	نمره کسب شده	جدول نمره	معیارهای ارزشیابی	
			کیفیت	نگارش
	۳	۳	انسجام در تنظیم و تدوین مطالب، حسن نگارش و رعایت دستورالعمل	کیفیت تصاویر، اشکال و منحنی های استفاده شده
			بررسی تاریخچه موضوع و بیان سابقه پژوهش در موضوع	
	۱۲	۱۲	ابتکار و نوآوری	ارزش علمی و یا کاربردی
			استفاده از منابع و مؤاخذ به لحاظ کمی و کیفی (به روز بودن)	
			کیفیت نظرات و پیشنهادات برای ادامه تحقیق	
			تسلط به موضوع و توانایی در پاسخگویی به سوالات در جلسه دفاع	
	۲/۵	۳	نحوه ارائه (رعایت زمان - تفهیم موضوع، کیفیت ترانس پرسی و ...)	ارائه
	۱	۱	مقاله مستخرج از پایان نامه که بر اساس دستورالعمل تهیه و به تأیید استاد راهنما رسیده و بهمراه پایان نامه تحویل گردیده است	مقاله
	۱	۱	اتمام به موقع دوره و تحویل گزارشات	اتمام به موقع
	۱۹/۵	۲۰	نمره پایان نامه	

امضاء	نام دانشگاه	مرتب علمی	نام و نام خانوادگی	اعضاء هیئت داوران
	فردوسی مشهد	استاد	دکتر الهه گوهر شادی	اعضاء هیئت داوران
	تربیت معلم سبزوار	استادیار	دکتر محسن عباسپور	استاد راهنما
	فردوسی مشهد	استادیار	دکتر راضیه جلال	استاد مشاور
	فردوسی مشهد	دانشیار	دکتر محمد حسن انتظاری	عضو دفاع (استاد مدعو)
	فردوسی مشهد	دانشیار	دکتر سید جلال شخص امام پور	عضو دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی گروه

جلسه دفاع در تاریخ ۸۷/۶/۲۵ برگزار گردید و نمره نامبرده ۱۹/۵ حروف می باشد که با توجه به ماده ۲۰ آئین نامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد نا پیوسته مصوب ۷۳/۱۰/۲۵ به آن درجه تعلق میگیرد.

نام و نام خانوادگی مدیر گروه: دکتر محمد رضا حسین دخت
* سهم اعضاء هیئت داوران در ارزشیابی یکسان است.

* محاسبه میانگین و اعمال یک نمره مربوط به بخش اتمام به موقع با توجه به تاریخ شروع و پایان تحصیل توسط نماینده تحصیلات تکمیلی گروه انجام میگیرد.

(لطفاً به توضیحات مندرج در پشت برگه توجه فرمائید) *

تعهدنامه

اینجانب محمد ناز محمدی دانشجوی دوره دکتری / کارشناسی ارشد رشته سرمی قنبر دانشکده

علم دانشگاه فردوسی مشهد نویسنده پایان نامه بررسی نقش عوامل اقتصادی در توسعه روستاها در

تحت راهنمایی دکتر محمد علی محمدی متعهد می‌شوم: درست زده از نسبت

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه فردوسی مشهد » و یا « Ferdowsi University of Mashhad » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ ۸۷/۱۶/۲۵

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

• متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده وجود داشته باشد.

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

(که از صبر، تشویق و حمایت بی وقفه شان برخوردار بودم)

و

استاد گرانقدر

سرکار خانم دکتر گوهرشادی

(که از راهنمایی توأم با دلگرمی و صمیمیت ایشان بهره مند بودم)

تشکر و قدردانی

سپاس، ایزد منان را که به من توفیق تحصیل در جوار بارگاه بنده‌ی راستینش، امام رضا (ع) را ارزانی فرمود. در اینجا مایلیم تشکر و قدردانی خود را نسبت به تمام کسانی که به هر نحوی مرا در انجام این تحقیق یاری دادند، ابراز نمایم.

قبل از همه، از صرف وقت، راهنمایی‌های ارزنده و صبر بی‌وقفه‌ی استاد راهنمای عزیزم سرکار خانم دکتر گوهرشادی، سپاسگزارم. استادی به معنی واقعی کلمه مشتاق، که همواره تلاش دارد آموزش را با تشویق دانشجویانش به کشف استعدادهای پنهانشان توأم سازد. از آقای دکتر عباسپور به خاطر راهنمایی‌های راهبردی‌شان سپاسگزارم. همچنین از استاد مشاور محترم، سرکار خانم دکتر جلال به خاطر زحمت مطالعه و تصحیح چندباره‌ی رساله و ارائه‌ی رهنمودهای مفید تشکر می‌نمایم. از اساتید گرانقدر، جناب آقای دکتر انتظاری و جناب آقای دکتر امام‌پور، به خاطر شرکت در جلسه‌ی دفاع و ارائه‌ی نظرات مفید و ارزشمندشان متشکرم.

از تمام دوستان گرامی‌ام به ویژه آقای موسوی، خانم ابارشی و خانم کاشانی به خاطر کمک‌های درخور تحسین‌شان قدردانی می‌کنم.

همواره اعتقاد داشته‌ام پدر و مادر هر فرد، در حصول به موفقیت‌های وی سهم بسزایی دارند. آخر از همه، اما نه کمتر از همه، از زحمات، دلگرمی‌ها و صبر بی‌دریغشان صمیمانه تشکر می‌کنم.

مجید نماینده جورابچی

شهریور ماه ۱۳۸۷

چکیده

محاسبه ی برخی از خواص ترمودینامیکی مخلوط های هلیم- نئون، هلیم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- نئون با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

مؤلف

مجید نماینده جورابچی

این کار نتیجه ی تحقیقات انجام شده بر روی شبیه سازی دینامیک مولکولی مخلوط های هلیم- نئون، هلیم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- نئون می باشد. این مخلوط ها کاربردهای صنعتی و علمی بیشماری دارند و اغلب در آزمایشگاه های اپتیک از آن ها استفاده می شود. از این رو دانستن خواص ترمودینامیکی این مخلوط ها برای صنایع مختلف حیاتی است.

در این پایان نامه، با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی برخی از خواص ترمودینامیکی از قبیل انرژی درونی، فشار و ضریب نفوذ مخلوط های هلیم- نئون، هلیم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- نئون در دماها و چگالی های مختلف محاسبه شده و برای این منظور از پتانسیل های دو ذره ای مختلف نظیر لِنارد-جونز (۶-۱۲) (LJ) ، شبه

پراکندگی هارتری- فاک (HFD-like) ، HFD-B و HFD-C استفاده کردیم. همچنین به طور نمونه تابع توزیع شعاعی مخلوط کریپتون- زنون را به عنوان تابعی از چگالی و کسر مولی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی بدست آمده است.

اگر چه یک پتانسیل جفتی ساده می تواند مشخصات اساسی خواص ترمودینامیکی گازهای نادر و مخلوط های آن ها را بازتولید کند، لیکن برای توصیف مقادیر کمی در فاز مایع کافی نیست و اثرات برهم کنش های چند ذره ای به ویژه برهم کنش های سه ذره ای بایستی در نظر گرفته شوند. در حقیقت، خواص ساختاری و ترمودینامیکی مایعات به طور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر برهمکنش های سه ذره ای قرار می گیرند. اهمیت اثرات برهم کنش های سه ذره ای در بسیاری از کارهای تحقیقاتی قبلی عمدتاً به دلیل استفاده از پتانسیل های مؤثر قابل تشخیص نبوده اند. در این کار سهم برهم کنش های سه ذره ای با استفاده از یک رابطه ی ساده ی دقیق در شبیه سازی های مخلوط های هلیم- نئون و هلیم- کریپتون لحاظ شده است.

همچنین تصحیحات مربوط به اثرات کوانتومی را برای مخلوط های هلیم- نئون، هلیم- کریپتون در نظر گرفته شد. برای این منظور از پتانسیل فینمن-هییس استفاده شد.

فهرست

V.....فهرست جداول

VI.....فهرست اشکال

۱.....	فصل ۱: مقدمه
۱.....	۱-۱ شبیه سازی مولکولی سیالات
۵.....	۲-۱ پیشرفت در شبیه سازی دینامیک مولکولی
۷.....	۳-۱ نکات عمده ی پایان نامه
۱۰.....	فصل ۲: شبیه سازی های دینامیک مولکولی
۱۰.....	۱-۲ مقدمه
۱۱.....	۲-۲ معادلات حرکت
۱۳.....	۳-۲ روش اختلاف منتهای
۱۴.....	۴-۲ الگوریتم های انتگرالی
۱۵.....	۱-۴-۲ الگوریتم ورت
۱۶.....	۲-۴-۲ الگوریتم سرعتی ورت
۱۷.....	۳-۴-۲ الگوریتم جهشی ورت
۱۸.....	۴-۴-۲ روش پیش بینی کننده-تصحیح کننده گیر
۲۰.....	۵-۲ مدل های پتانسیل برهم کنش
۲۱.....	۱-۵-۲ مدل پتانسیل کره سخت
۲۲.....	۲-۵-۲ پتانسیل لنارد- جونز
۲۴.....	۳-۵-۲ پتانسیل کیهارا
۲۵.....	۴-۵-۲ پتانسیل باکینگ هام
۲۶.....	۶-۲ شرایط تناوبی مرزی
۲۸.....	۷-۲ شبیه سازی دینامیک مولکولی برهم کنشهای سه ذره ای
۳۳.....	۸-۲ سهم اثرات کوانتومی در شبیه سازی دینامیک مولکولی
۳۴.....	۹-۲ میانگین های ترمودینامیکی
۳۵.....	۱۰-۲ محاسبه ی توابع ترمودینامیکی ساده با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی
۳۶.....	۱-۱۰-۲ فشار
۳۶.....	۲-۱۰-۲ انرژی داخلی
۳۷.....	۳-۱۰-۲ ضریب نفوذ

۳۸.....	۴-۱۰-۲ تابع توزیع شعاعی.....
۴۰.....	فصل ۳: نتایج و بحث.....
۴۰.....	۱-۳ خواص ترمودینامیکی مخلوط ها.....
۴۱.....	۲-۳ قواعد ترکیب و اختلاط.....
۴۲.....	۳-۳ پتانسیل های برهم کنش.....
۴۲.....	۱-۳-۳ پتانسیل های دو ذره ای.....
۴۵.....	۲-۳-۳ پتانسیل سه ذره ای.....
۴۸.....	۴-۳ تصحیحات کوانتومی.....
۴۸.....	۵-۳ کمیت های کاهش یافته.....
۴۸.....	۶-۳ جزئیات شبیه سازی.....
۴۹.....	۷-۳ نتایج.....
۵۰.....	۱-۷-۳ فشار.....
۵۱.....	۲-۷-۳ انرژی داخلی.....
۵۱.....	۳-۷-۳ ضریب نفوذ.....
۵۲.....	۴-۷-۳ تابع توزیع شعاعی.....
۵۲.....	۸-۳ بحث.....
۵۲.....	۱-۸-۳ فشار.....
۵۴.....	۲-۸-۳ انرژی داخلی.....
۵۶.....	۳-۸-۳ ضریب نفوذ.....
۵۶.....	۴-۸-۳ تابع توزیع شعاعی.....
۵۸.....	۹-۳ نتیجه گیری.....
۶۰.....	۱۰-۳ کارهای پیشنهاد شده برای آینده.....
۷۶.....	مراجع.....

فهرست جداول

جدول	صفحه
(۱-۳) پارامترهای پتانسیل لنارد- جونز (۶-۱۲) استفاده شده در این کار	۴۵
(۲-۳) پارامترهای بین مولکولی پتانسیل برای برهم کنش های مختلف مشابه و غیر مشابه جفتی	
پتانسیل شبه HFD	۴۶
(۳-۳) ضرایب پتانسیل های جفتی HFD-B برای مخلوط های Kr-Ne و HFD-C برای مخلوط های	
Kr- Xe	۴۷
(۴-۳) مقادیر ضرایب غیر جمع پذیر سه ذره ای	۴۷
(۵-۳) مقادیر شبیه سازی شده برای فشار کاهش یافته با استفاده از پتانسیل های جفتی مختلف برای مخلوط های	
Kr-Ne ($P_{exp}^* = 6.9954$)	۷۰
(۶-۳) مقادیر شبیه سازی شده برای انرژی درونی کاهش یافته با استفاده از پتانسیل های جفتی مختلف	
برای مخلوط های Kr-Ne	۷۱
(۷-۳) مقادیر محاسبه شده ضریب نفوذ مخلوط های هلیم- نئون با استفاده از پتانسیل های جفتی و کل	
در ۳۰۰ کلوین	۷۲
(۸-۳) مشابه جدول (۷-۳) برای مخلوط های هلیم- کریپتون	۷۲

فهرست اشکال

شکل	صفحه
(۱-۲) شمایی از الگوریتم ورت	۱۶
(۲-۲) شمایی از الگوریتم سرعتی ورت	۱۷
(۳-۲) شمایی از الگوریتم جهشی ورت	۱۸
(۴-۲) مدل شبیه‌سازی شده	۲۰
(۵-۲) پتانسیل های کره سخت (a) معادله ی (۲۸-۲) (b) معادله ی (۲۹-۲) (c) معادله ی (۳۰-۲)	۲۲
(۶-۲) پتانسیل لنارد-جونز	۲۳
(۷-۲) پتانسیل باکینگ هام	۲۶
(۸-۲) شرایط تناوبی مرزی	۲۷
(۹-۲) آرایش مثلی اتم های i، j و k	۳۱
(۱-۳) مقایسه بین داده های تجربی و نتایج شبیه سازی شده ما برای مخلوط های هلیم- نئون با استفاده	
از پتانسیل های مختلف در $T^*=16,286$ (a) $x_{He}=0,8$ (b) $x_{He}=0,6$ (c) $x_{He}=0,2$	۶۱
(۲-۳) مشابه شکل (۱-۳) برای مخلوط های هلیم- کریپتون در $T^*=6,388$ (a) $x_{He}=0,7$ (b) $x_{He}=0,5$	
(c) $x_{He}=0,2$	۶۲
(۳-۳) مقایسه بین نتایج شبیه سازی شده برای فشار مخلوط های هلیم- نئون با استفاده از پتانسیل های	
مختلف در $T^*=16,286$ (a) $x_{He}=0,8$ (b) $x_{He}=0,6$ (c) $x_{He}=0,2$ در چگالی های بالا	۶۳
(۴-۳) مشابه شکل (۳-۳) برای مخلوط های هلیم- کریپتون در $T^*=6,388$ (a) $x_{He}=0,7$ (b) $x_{He}=0,5$	
(c) $x_{He}=0,2$ در چگالی های بالا	۶۴
(۵-۳) مقایسه بین مقادیر تجربی و شبیه سازی شده ی فشار کاهش یافته برای مخلوط های $0,556$ کریپتون	
+ $0,444$ زنون در دماهای کاهش یافته (a) $0,885$ (b) $0,910$ (c) $0,934$	۶۵
(۶-۳) مقایسه بین نتایج شبیه سازی شده برای انرژی درونی مخلوط های هلیم- نئون با استفاده از پتانسیل های	
مختلف در $T^*=16,286$ (a) $x_{He}=0,8$ (b) $x_{He}=0,6$ (c) $x_{He}=0,2$	۶۶

- (۷-۳) مشابه شکل (۶-۳) برای مخلوط های هلیوم- کریپتون در $T^*=۶,۳۸۸$ (a) $x_{He}=۰,۷$ (b) $x_{He}=۰,۵$ $x_{He}=۰,۲$ (c) ۶۷
- (۸-۳) مشابه شکل (۶-۳) برای مخلوط های هلیوم- نئون در $T^*=۱۶,۲۸۶$ (a) $x_{He}=۰,۸$ (b) $x_{He}=۰,۶$ $x_{He}=۰,۲$ (c) در چگالی های بالا..... ۶۸
- (۹-۳) مشابه شکل (۶-۳) برای مخلوط های هلیوم- کریپتون در $T^*=۶,۳۸۸$ (a) $x_{He}=۰,۷$ (b) $x_{He}=۰,۵$ $x_{He}=۰,۲$ (c) در چگالی های بالا..... ۶۹
- (۱۰-۳) تابع توزیع شعاعی مخلوط $۰,۵۵۶$ کریپتون + $۰,۴۴۴$ زنون در $T^*=۰,۹۳۵$ محاسبه شده بر اساس (a) پتانسیل شبه HFD (b) پتانسیل لنارد-جونز..... ۷۰
- (۱۱-۳). تابع توزیع شعاعی مخلوط های کریپتون- زنون در $\rho^*=۰,۸۸$ و $T^*=۰,۹۳۴$ محاسبه شده بر اساس (a) پتانسیل شبه HFD (b) پتانسیل لنارد-جونز..... ۷۱
- (۱۲-۳) تابع توزیع شعاعی کریپتون- کریپتون، زنون- زنون و کریپتون- زنون برای مخلوط $۰,۵۵۶$ کریپتون + $۰,۴۴۴$ زنون در $T^*=۰,۸۸۵$ و $\rho^*=۰,۸۶۳$ محاسبه شده بر اساس (a) پتانسیل شبه HFD (b) پتانسیل لنارد-جونز..... ۷۲

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ شبیه سازی مولکولی^۱ سیالات

به طور مرسوم، علم به منظور درک پدیده هایی که در طبیعت رخ می دهند از دو روش مختلف تجربی و نظری استفاده می کند. این دو روش لزوماً از هم جدا نیستند. در حقیقت، هنر جمع آوری داده های تجربی معمولاً نیاز به دانش نظری عمیقی دارد؛ از طرف دیگر، مدل های نظری برای به دست آوردن برخی از پارامترهای خود نیاز به حداقل داده های تجربی دارند. بنابراین بهتر است که مدل های نظری به عنوان مکمل روش های تجربه در نظر گرفته شوند که آن ها همراه با داده های تجربی باعث تحکیم تحقیقات علمی می شوند. شبیه سازی مولکولی از زمان اختراع کامپیوتر، به عنوان ابزاری مهم برای انجام تحقیقات علمی مورد استفاده قرار گرفته است [۱].

شبیه سازی را گاهی به عنوان روش های نظری و گاهی به عنوان تجربه در نظر می گیرند. شبیه سازی مولکولی علی رغم استفاده ی متداول از عبارت " آزمایشات کامپیوتری "^۲ برای آن به روش های نظری تعلق دارد، مگر این که قصد داشته باشیم یک حقیقت " مجازی " را بررسی کنیم. می توان دو دلیل اصلی را برای این که چرا شبیه سازی مولکولی را به عنوان روش تجربی در نظر می گیرند ذکر کرد. دلیل اول این است که شبیه سازی حرکت ذرات را همانند آنچه در طبیعت رخ می دهند باز تولید می کند. در این خصوص، هر گاه روش های شبیه سازی بتوانند جزییات حرکت مولکولی

^۱ Molecular Simulation

^۲ Computer Experiments

را دقیقاً بازتولید کنند آن‌ها می‌توانند نمایشی از سیستم‌های حقیقی باشند. اگر چه که هر چه روش شبیه‌سازی بتواند شبیه‌سازی واقعی‌تر از سیستم‌های حقیقی ارائه دهد قدرت پیش‌گویی آن کمتر خواهد بود. دلیل دیگر بیشتر به خاطر اجرای روش‌های شبیه‌سازی می‌باشد. شبیه‌سازی مولکولی عموماً برای بررسی اعتبار یک نظریه یا یک حدس نظری، یا حتی برای تمایز بین دو نظریه استفاده می‌شود. اگر چه که در نهایت این تجربه است که بایستی در این مورد تصمیم بگیرد [۲].

جذب و مفید بودن شبیه‌سازی مولکولی در این است که اغلب محاسبه‌ی دقیق پدیده‌های طبیعی را بدون استفاده از تخمین‌ها و فرضیات زیاد بر خلاف روش‌های نظری مرسوم می‌دهد [۱].

فرضیه‌ی نظری کلیدی شبیه‌سازی مولکولی، در نظر گرفتن یک سیستم فیزیکی به عنوان مجموعه‌ای از ذرات می‌باشد. به طور کلی، تمام خواص ماکروسکوپی اعم از دما، فشار و چگالی را می‌توان به حرکت یا حالت ذرات تشکیل‌دهنده‌ی سیستم مرتبط ساخت. در نتیجه، با دانستن حرکت یا حالت ذرات سیستم می‌توان خواص ماکروسکوپی سیستم را بدست آورد. از نظر دینامیک کلاسیک برای بدست آوردن حرکت مجموعه‌ای از ذرات لازم است نیروهای عمل‌کننده بر ذرات دانسته شوند. برای بدست آوردن مکان و اندازه حرکت ذرات از معادلات حرکت نیوتن استفاده می‌شود. از نظر مکانیک آماری، با دانستن حالت انسامبلی از ذرات که به انرژی ذرات مرتبط است می‌توان احتمالات آینده آن حالت را بدست آورد [۲].

دو روش عمده‌ی شبیه‌سازی مولکولی وجود دارد، مونت کارلو^۱ (MC) و دینامیک مولکولی^۲ (MD) [۳، ۱]. روش

^۱Monte Carlo (MC) Simulation

^۲Molecular Dynamics (MD) Simulation

اول از مکانیک آماری با استفاده از مفهوم فضای پیکربندی^۱ تبعیت می کند، روش دوم روش دینامیکی است و از معادلات حرکت نیوتنی استفاده می کند.

روش مونت کارلو بر پایه ی احتمالات بنا نهاده شده است [۵،۴]. این روش سیر زمانی پیکربندی ها را دنبال نمی کند بنابراین عاری از دینامیک است. این روش محاسبه ی احتمالات تولید پیکربندی های مولکولی اختیاری را در بر می گیرد. به منظور شبیه سازی یک سیستم سیال، به سیستم اجازه داده می شود که بین حالات مختلفی از پیکربندی ها گذر کند. این گذرها توسط سه مرحله ی ذیل حاصل می شوند: اول، یک پیکربندی آزمایشی به طور اتفاقی تولید می شود. سپس، تغییری در انرژی و سایر خواص در پیکربندی آزمایشی ایجاد می شود و این پیکربندی جدید توسط معیار قابل قبولی بررسی می شود. نهایتاً این معیار قابل قبول با یک عدد اتفاقی برای پذیرش یا رد پیکربندی آزمایشی جدید مقایسه می شود. در شبیه سازی مونت کارلو، یک پیکربندی آزمایشی اغلب توسط جابجایی، تعویض، حذف، یا اضافه کردن یک مولکول بدست می آید. بایستی توجه داشت که اگر پیکربندی آزمایش رد شود، سپس حالت (پیکربندی قبلی) قدیمی به عنوان حالت جدید مجدداً به حساب می آید.

شبیه سازی دینامیک مولکولی، به هر حال، با روش مونت کارلو متفاوت است. در روش دینامیک مولکولی پیکربندی های جدید توسط حل معادلات حرکت مولکول ها بدست می آیند [۵،۱]. در ابتدا، به سیستمی از N ذره یک شرط اولیه، که مختصات و اندازه حرکت های هر ذره می باشد داده می شود. سپس، از معادلات حرکت، برای محاسبه ی مرحله به مرحله ی مختصات و اندازه حرکت های بعدی استفاده می شود. به این طریق، سیستم به طور دینامیکی با زمان تکامل می یابد و می توان میانگین زمانی متغیرها را محاسبه نمود. به دلیل این که شبیه سازی دینامیک مولکولی تکامل زمانی را دنبال می کند توسط این روش می توان خواص وابسته به زمان سیستم را بدست آورد. عموماً، روش

^۱ Configuration Space

شبیه سازی دینامیک مولکولی نسبت به روش مونت کارلو به طور ذاتی عددی تر است و برنامه های مربوط به آن زمان بیشتری برای اجرا دارند. این روش ها امروزه به مرحله ای از مهارت رسیده اند که قادرند نتایج تجربی را با دقت خوب باز تولید کنند [۷،۶].

روش های شبیه سازی دینامیک مولکولی نیاز به اتخاذ یک پتانسیل بین مولکولی برای نمایش برهمکنش های بین ذرات هر سیستم فیزیکی (جامد، مایع، یا گاز) دارند. پتانسیل بین مولکولی و تعداد محدودی از تقریب ها، یک مدل سیستم فیزیکی را در شبیه سازی تشکیل می دهد که آن را می توان با داده های تجربی یا مدل های نظری قبلی موجود ارزیابی و بررسی کرد. به کمک کامپیوتر می توان هم حرکت و هم حالت های مختلف ذرات را تولید نمود و همچنین مقادیر میانگین کمیت های فیزیکی مورد نظر را محاسبه کرد.

به طور معمول، برهمکنش های بین مولکولی فقط به برهمکنش های جفتی محدود می شود [۸-۱۱] و از سهم برهم کنش های سه یا چهار یا تعداد بیشتری از اتم ها صرف نظر می شود. وقتی این فرض در نظر گرفته می شود، خواص مولکولی هم به صورت جمع جفت گونه در نظر گرفته می شود. عموماً، بر هم کنش های بین جفت ملکول ها سهم قابل ملاحظه ای در بر هم کنش های بین مولکولی دارند. به هر حال، مشخص شده است که بر هم کنش های سه ذره ای سهم مهمی در بر هم کنش های بین مولکولی در مایعات دارند [۱۲]. به هر حال، شبیه سازی های دینامیک مولکولی بندرت سهم اثرات بر هم کنش های سه ذره ای را در نظر می گیرند [۱۳،۱۶]. در عوض، در اکثر شبیه سازی های دینامیک مولکولی از تقریب جمع جفت گونه برای بر هم کنش های چند ذره ای که در مقادیر پارامترهای پتانسیل گنجانده شده استفاده می شود.

توافق بین تجربه و نظری برای منحنی های فازی به طور قابل ملاحظه ای بهبود می یابد اگر بر هم کنش های سه ذره ای وارد محاسبات شوند. به هر حال، در نظر گرفتن بر هم کنش های سه ذره ای نیاز به زمان محاسباتی قابل

ملاحظه ای نسبت به برهم کنش های جفتی ساده دارد. در بدترین حالت، زمان محاسبات سیستمی از N مولکول متناسب با N^2 برای بر هم کنش های دو ذره ای، در مقایسه با N^3 برای بر هم کنش های سه ذره ای می باشد. به هر صورت، به خاطر اهمیت بر هم کنش های سه ذره ای، بهتر است که در شبیه سازی های دینامیک مولکولی در نظر گرفته شوند.

۲-۱ پیشرفت در شبیه سازی دینامیک مولکولی

شبیه سازی های کامپیوتری رشد فزاینده ای از نظر تعداد، مهارت و اهمیت در طی ۶۰ سال اخیر داشته اند. آن ها هم گام با رشد سریع امکانات کامپیوتری و قدرت محاسباتی پیشرفت نموده اند. در حقیقت، کاربرد کامپیوترها در حل مسایل علمی نیروی پیش برنده ی پیشرفت در این زمینه بوده است. کامپیوترها مطالعه ی سیستم هایی را که حل تحلیلی برای آن ها غیر ممکن است و یا فقط با روش های تخمینی قابل محاسبه هستند، میسر می سازد.

شبیه سازی دینامیک مولکولی خانواده ای از روش های شبیه سازی کامپیوتری را تشکیل می دهند که شامل حل دقیق مسایل مکانیک آماری است. در این روش، خواص سیستم های مورد مطالعه به تنهایی توسط ارزیابی نیروها و انرژی های بین مولکولی تعریف شده در مدل نظری تعیین می شوند. از مقایسه ی نتایج شبیه سازی با داده های تجربی می توان برای آزمایش (بررسی) این مدل ها استفاده نمود. از طرف دیگر، با استفاده از اطلاعات بدست آمده توسط مدل های معتبر می توان برای پیش گویی خواص سیستم های مطالعه شده استفاده نمود. از این مشخصه می توان برای طراحی مواد توسط کامپیوتر استفاده نمود. از نتایج شبیه سازی همچنین می توان برای تفسیر داده های تجربی استفاده نمود [۵].

شبیه سازی های کامپیوتری به ابزاری بسیار مفید و پرکاربرد در زمینه ی علوم مواد و داروسازی تبدیل شده اند. با استفاده از این روش ها می توان سیستم های پیچیده را با تعداد اندکی فرضیه مورد مطالعه قرار داد. علاوه بر این، شبیه سازی های کامپیوتری ارتباط مستقیمی بین خواص ماکروسکوپی مواد و پدیده هایی که در سطح میکروسکوپی اتفاق می افتند برقرار می سازد. بعضی از این ارتباطات به صورت تجربی قابل مشاهده هستند و بقیه فقط از طریق مدل های ریاضی قابل حصول هستند.

فاز یک سیستم، یعنی گاز، مایع، و یا جامد، مشخصه ی مهم ماده است و به ویژه انتقالات فازی زمینه ی مهم مطالعاتی را تشکیل می دهند. کاربردهای تکنولوژی و علمی نیاز مبرمی به دانش عمیقی از رفتار فازی سیالات و مخلوط های آن ها دارند. به عنوان مثال، صنایع شیمیایی به منظور جداسازی مواد خاص از مخلوط های اولیه شان نیاز به دانستن پدیده های انتقال فازی و پارامترهای مرتبط (دماها، فشارهای بحرانی و غیره) دارند. این نیاز مبرم را می توان توسط مقادیر زیاد داده های تجربی موجود در این خصوص [۱۷] و تعداد مدل های نظری و نتیجه گیری های پیشنهاد شده در زمینه ی تعادلات فازی خاطر نشان نمود. علی رغم اطلاعات قابل ملاحظه ای که تا کنون بدست آمده اطلاعات زیاد دیگری هنوز بایستی مشخص شوند. برای مثال، آزمایشات کمی در زمینه ی مخلوط های چند جزئی و در گستره ی محدودی از دما و فشار به دلیل هزینه ی بالای این آزمایشات صورت گرفته اند [۱۸].

اطلاعات مهمی از مدل های معادله ی حالت بدست می آید [۱۹]، اما نمی توان از آن ها برای پیش گویی صحیح خواص، خارج از گستره ای که از تجربه برای بدست آوردن پارامترهای معادله ی حالت استفاده شده، استفاده نمود. در این خصوص، شبیه سازی دینامیک مولکولی یک روش مکمل را ارائه می دهد [۲۰، ۲۱]. شبیه سازی های دینامیک مولکولی می توانند با استفاده از پتانسیل های بین مولکولی که خواه از طریق مکانیک کوانتومی یا خواه از طریق محاسبات نیمه تجربی، با در نظر گرفتن چند تقریب بدست می آیند برای گستره ی وسیعی از شرایط به کار روند. در

حقیقت، حتی اگر پارامترهای آن ها از داده های تجربی خاصی تعیین شوند از آن ها می توان برای شرایط عام تر استفاده نمود [۲۲].

۱-۳ نکات عمده ی پایان نامه

این کار نتیجه ی تحقیقات انجام شده بر روی شبیه سازی دینامیک مولکولی مخلوط های هلیوم- نئون، هلیوم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- زنون می باشد. از این مخلوط ها به عنوان سیالات کار^۱ به منظور بهبود کارایی یخچال لوله ای ضربانی^۲ که با موتور ترمو اکوستیک^۳ کار می کنند استفاده شده است [۲۳]. یخچال های لوله ای ضربانی در کاربردهای صنعتی نظیر ساخت نیمه هادیها و در کاربردهای نظامی از قبیل سردسازی حسگرهای مادون قرمز^۴ استفاده می شوند [۲۴]. استفاده از یخچال های لوله ای ضربانی همچنین برای سردسازی آشکارسازهای فضایی که از مخلوط های سرمازای مایع نوعاً استفاده می کنند همانند تلسکوپ آتاساما کاسمولوجی^۵ [۲۵] در حال توسعه هستند. همچنین استفاده از این یخچال ها در تلسکوپ هایی که در فضا امکان دوباره پر کردن مخلوط های سرماساز آن ها هنگامی که خالی می شوند وجود ندارد مفید خواهد بود. پیشنهاد شده است که از این یخچال ها می توان برای مایع کردن اکسیژن در سیاره ی مریخ نیز استفاده نمود [۲۶].

مخلوط های هلیوم- نئون و هلیوم- کریپتون تأثیر زیادی در کارایی صفحه ی نمایش پلاسما^۶ (PDP) دارند [۲۷]؛ یک صفحه ی نمایش پلاسما یک صفحه ی نمایش مسطحی است که هم اکنون در صفحات تلویزیونی بزرگ (نوعاً بالاتر از

^۱ Working Fluids

^۲ Pulse Tube Refrigerator

^۳ Thermoacoustic Engine

^۴ Infrared Sensors

^۵ Atacama Cosmology Telescope

^۶ Plasma Display Panel (PDP)

۳۷ اینچ یا ۹۴۰ میلیمتر) استفاده می شوند. بسیاری از سلول ها ی ریز بین دو صفحه ی شیشه ای حاوی مخلوط هایی از گازهای نادر می باشند. گاز موجود در سلول ها به صورت الکتریکی به پلاسما تبدیل می شود که سپس فسفر را تهییج کرده و باعث نشر نور می شوند.

لیزرهای هلیوم- نئون، هلیوم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- زنون انواعی از لیزرهای کوچک گازی هستند. لیزرهای هلیوم- نئون کاربردهای صنعتی و علمی زیادی دارند و اغلب در آزمایشگاه های اپتیک استفاده می شوند [۲۸]. طول موج آن 632.8 nm و در بخش قرمز طیف مرئی می باشند.

بنابراین با توجه به کاربردهای وسیعی که مخلوط های هلیوم- نئون، هلیوم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- زنون دارند دانستن خواص ترمودینامیکی این مخلوط ها در صنایع مختلف ضروری می باشد. متأسفانه، داده های تجربی برای خواص ترمودینامیکی این مخلوط ها کم و نایاب می باشد.

ما با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی برخی از خواص ترمودینامیکی از قبیل انرژی درونی، فشار و ضریب نفوذ^۱ مخلوط های هلیوم- نئون، هلیوم- کریپتون، کریپتون- نئون و کریپتون- زنون در دماها و چگالی های مختلف محاسبه نمودیم و برای این منظور از پتانسیل های دو ذره ای مختلف نظیر لنارد-جونز (۶-۱۲) $(LJ)^2$ ، شبه پراکندگی هارتری- فاک (HFD-like)^۲، HFD- B و HFD- C استفاده کردیم. در محاسباتی که لازم بود تصحیحات کوانتومی با استفاده از روش فینمن- هیبس را اعمال نموده ایم. همچنین به طور نمونه با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی تابع توزیع شعاعی مخلوط. کریپتون- زنون به عنوان تابعی از چگالی و کسر مولی بدست آمده است.

^۱ Diffusion Coefficient

^۲ Lennard-Jones (۶,۱۲) (LJ) Potential

^۳ Hartree-Fock Dispersion (HFD-like) Potential