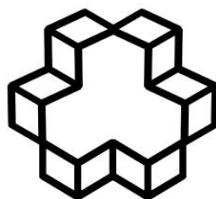


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

کارشناسی ارشد

عنوان

مطالعه جذب گازها روی صفحات گرافنی BCN با استفاده از شبیه

سازی دینامیک مولکولی

استاد راهنما

دکتر سیفاله جلیلی

نگارش

مینا مداح

شهریورماه ۱۳۹۰

چکیده

امروزه به علت مشکلات پیش آمده در زمینه مصرف سوخت‌های فسیلی از جمله تولید گازهای گلخانه‌- ای که منجر به گرم شدن کره‌ی زمین می‌شود و همچنین منابع اندک این سوخت‌ها محققان به دنبال جایگزین مناسب هستند. از جمله جایگزین‌های مورد استفاده گازهای فشرده‌ی طبیعی (CNG) هیدروژن و دی‌اکسیدکربن است که به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. امروزه برای ذخیره‌سازی گازهای مختلف از جمله هیدروژن روش‌های متعددی بیان می‌شود از جمله آنها استفاده از جاذب‌های جامد، نانوساختارها و ... است.

در پژوهش صورت گرفته، جذب گاز هیدروژن بر روی سطوح بورنیتروژن دار شده‌ی گرافن با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار اولیه گرافن بورنیتروژن دار شده با استفاده از منابع و مطالعات تجربی انجام شده انتخاب شده و جذب گاز بر روی آن در محدوده مشخصی از دما و فشار صورت می‌گیرد. پتانسیل لنارد - جونز جهت توصیف برهمکنش‌های بین مولکولی از جمله گاز- جاذب و گاز- گاز استفاده شده است.

تاثیر تعداد لایه‌ها و همچنین فاصله بین لایه‌ها بر روی میزان جذب مطالعه شده است. دما و فشار اشباع برای انواع مدل‌های جذبی به طور کیفی بررسی شده است. گرمای ایزوستری جذب، انرژی پیوند، تغییرات گرمای جذب برای انواع پوشش‌ها دنبال شده است. همچنین به کمک پارامترهای ترمودینامیکی و ساختاری گاز جذب شده روند تغییرات فاز بررسی شده است. همچنین چندین مدل جذبی بر روی داده‌های بدست آمده برازش شده است.

کلمات کلیدی: گرافن، بورنیتروژن گرافن، دینامیک مولکولی، پتانسیل لنارد - جونز، جذب هیدروژن،

مدل‌های جذبی.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مبانی شبیه سازی دینامیک مولکولی	۱
مقدمه	۲
۱-۱- اصول شبیه سازی دینامیک مولکولی	۳
۱-۲- شروع شبیه سازی	۴
۱-۳- توابع انرژی پتانسیل	۵
۱-۳-۱- پتانسیل لنارد - جونز	۵
۱-۴- گام زمانی	۶
۱-۵- انتگرالگیری	۶
۱-۶- الگوریتم جهش قورباغه ای	۷
۱-۷- شرایط مرزی متناوب	۷
۱-۸- قطع پتانسیل	۸
۱-۹- لیست همسایه	۱۰
۱-۱۰- ثابت نگه داشتن دما	۱۰
الف) ترموستات برندنس	۱۰
ب) روش سیستم گسترده	۱۱
پ) ترموستات مقیاسی	۱۲
۱-۱۱- تعادل رسانی سیستم	۱۳
۱-۱۲- اندازه گیری	۱۳

فصل دوم: فرایند ذخیره‌سازی و جذب هیدروژن	۱۵
مقدمه	۱۶
۱-۲- روش‌های ذخیره هیدروژن	۱۷
۱-۱-۲- مخازن گاز فشرده هیدروژن	۱۹
۲-۱-۲- هیدروژن مایع	۲۰
۳-۱-۲- جذب هیدروژن بر روی مواد بر پایه‌ی کربن	۲۱
الف) گرافیت	۲۴
ب) نانولوله‌های کربنی	۲۴
پ) فلورن	۲۵
ت) نانوفیبرهای کربنی	۲۶
ث) گرافن	۲۶
۴-۱-۲- هیدریدهای فلزی	۲۷
۵-۱-۲- ذخیره هیدروژن بر پایه‌ی مواد مختلف	۲۹
۱-۵-۱-۲- جذب	۲۹
۲-۵-۱-۲- جذب سطحی	۲۹
۳-۵-۱-۲- واکنش‌های شیمیایی	۳۰
۲-۲- مشکلات ذخیره‌سازی هیدروژن	۳۰
فصل سوم: ساختار جاذب	۳۳
مقدمه	۳۴
۱-۳- گرافن	۳۵
۱-۱-۳- سنتز گرافن	۳۵

- ۳-۱-۲- خواص سطحی گرافن ۳۷
- ۳-۱-۳- خواص الکترونی، نوری گرافن ۳۸
- ۳-۱-۴- تاثیر دوپه کردن و برهمکنش های مولکولی ۳۹
- ۳-۱-۵- خواص مغناطیسی ۳۹
- ۳-۱-۶- خواص مکانیکی ۴۰
- ۳-۲- بورنیتروژن کربن گرافن ۴۰
- ۳-۲-۱- سنتز BCN از طریق BN ۴۱
- ۳-۲-۲- سنتز $B_xC_yN_z$ ۴۳
- ۳-۲-۳- محاسبات تئوری مربوط به پایداری $B_xC_yN_z$ ۴۸
- فصل چهارم: مطالعه جذب گاز هیدروژن بر روی صفحات گرافنی بورنیتروژن کربن ۵۰
- مقدمه ۵۱
- ۴-۱ انواع جذب ۵۲
- الف) جذب فیزیکی ۵۲
- ب) جذب شیمیایی ۵۲
- ۴-۲- جذب ۵۴
- ۴-۳- ساختار اولیه جذب ۵۴
- ۴-۴- اجرای شبیه سازی دینامیک مولکولی ۵۶
- ۴-۵- پتانسیل ۵۸
- ۴-۶- بررسی تعادل در شبیه سازی دینامیک مولکولی ۶۰
- ۴-۷- بررسی تابع توزیع شعاعی ۶۳
- ۴-۸- فرایند جذب هیدروژن بر روی صفحات BCN ۶۴

- ۶۴-۹-۴- اندازه‌گیری جذب هیدروژن.....
- ۶۵-۱۰-۴- جذب هیدروژن بر روی سطح جاذب BCN.....
- ۷۰-۱۱-۴- جذب اضافی.....
- ۷۱-۱۲-۴- افزایش تعداد لایه‌ها.....
- ۷۲-۱۳-۴- تنظیم فاصله‌ی بین لایه‌ها.....
- ۷۶-۱۴-۴- بررسی رابطه‌ی دما و فشار در جذب هیدروژن بر روی صفحات گرافنی BCN.....
- ۷۸-۱۵-۴- دما و فشار بهینه جهت جذب اشباع هیدروژن.....
- ۸۰-۱۶-۴- گرمای ایزوستری جذب.....
- ۸۲-۱۷-۴- انرژی پیوند.....
- ۸۲-۱۸-۴- آنتروپی جذب سطحی.....
- ۸۴-۱۹-۴- مساحت سطح ویژه.....
- ۸۵-۲۰-۴- بررسی انواع مدل‌های جذبی.....
- ۸۹-۲۱-۴- نتیجه‌گیری.....
- ۹۰-..... پیوست
- ۹۱-..... پیوست ۱- گرومکس
- ۹۲-..... پیوست ۲- ایزوترم‌های جذب
- ۹۷-..... مراجع و ماخذ

فصل اول

مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مقدمه

دینامیک مولکولی ابتدا در فیزیک نظری در دهه ۱۹۵۰ استفاده شد، از آن زمان تاکنون در حدود ۶۰ سال، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مدلسازی میکروسکوپی در مقیاس اتمی و مولکولی بکار می‌رود. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روابط بین ساختار مولکول‌ها، حرکت مولکول‌ها و توابع مولکولی را بررسی می‌کند، امروزه این روش‌ها با گسترش امکانات رایانه‌ای و قدرت محاسباتی توسعه بیشتری یافته‌اند. از آنجاکه شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای شامل حل دقیق مسائل مکانیک آماری است، خواص سیستم‌های مورد مطالعه با ارزیابی نیروها و انرژی‌های بین مولکولی، که معمولاً بوسیله‌ی مدل‌های نظری تعریف می‌شوند، تعیین می‌شود. سیستم‌های مولکولی عموماً شامل تعداد زیادی از ذرات هستند و امکان‌پذیر نیست که ویژگی‌های سیستم‌های پیچیده را بطور تحلیلی بدست آوریم.

در بررسی دینامیک مولکولی، در ابتدا برای ذرات و مولکول‌های سیستم یک میدان نیرو تعریف می‌شود، در مرحله‌ی بعد پارامترهای دیگری از شبیه‌سازی مانند فشار، دما، ابعاد جعبه، شرایط مربوط به دیواره، جرم و بار ذرات تعریف می‌شوند. در این مرحله با توجه به شرایط اعمال شده و میدان نیرو انتخابی مدلسازی صورت گرفته می‌شود. پس از مرحله‌ی مدلسازی نوبت به انتخاب مکان و سرعت اولیه سیستم است و در انتها تحول زمانی سیستم با استفاده از انتگرالگیری از معادلات حرکت به دست می‌آید.

۱-۱- اصول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

برای آغاز شبیه‌سازی سیستمی شامل n ذره در داخل جعبه با ابعاد معین که به صورت تصادفی پخش شده‌اند در نظر گرفته می‌شود، سرعت‌های معینی به ذرات نسبت می‌دهند به گونه‌ای که اندازه حرکت خطی کل سیستم صفر باشد. انرژی کل سیستم که در واقع انرژی برهمکنش بین ذرات است با توجه به مدل در نظر گرفته شده به دست می‌آید، بعد از محاسبه انرژی یک توزیع جدید از ذرات حاصل می‌شود و دوباره انرژی کل سیستم محاسبه و این روند تکرار می‌شود.

در روش دینامیک مولکولی هر توزیع با توجه به توزیع قبلی و با در نظر گرفتن برهمکنش ذرات حاصل می‌شود. اگر یکی از ذرات سیستم را به عنوان ذره‌ی i در نظر بگیریم آنگاه از سوی هر ذره‌ی دیگر j ، انرژی را احساس می‌کند. برهمکنش بین این ذرات به موقعیت این ذرات r_i و r_j بستگی داشته و در انرژی پتانسیل کل نقش دارد:

$$U_{r_{i,j}} = \sum_j U_{i,j}(r_i, r_j) \quad (1-1)$$

ذره تحت این انرژی نیرویی برابر با رابطه‌ی زیر احساس می‌کند:

$$f_i = -\nabla U(r_i) \quad (2-1)$$

نیروی وارده به ذره سبب شتاب در جهت خاصی می‌شود که بر طبق قانون دوم نیوتون برابر است با:

$$ma_i = m \frac{dv_i}{dt} = m \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = f_i \quad (3-1)$$

در رابطه بالا v_i سرعت ذره‌ی i ام است. سرعت ذره در هر زمان مشخص محاسبه می‌شود. ذره در دوره‌های زمانی مشخص که همان گام زمانی نام دارد با سرعت به دست آمده حرکت می‌کند. سپس با استفاده از اطلاعات به دست آمده انرژی پتانسیل دوباره محاسبه می‌شود و از روی آن شتاب و نیرو، این چرخه تا زمانی که معادله حرکتی برای سیستم به دست آید ادامه می‌یابد به این نوع از معادله‌ی حرکت،

تعیینی^۱ گفته می‌شود. از آنجاکه معادله‌های مسیر شامل مولفه‌های مکانی و سرعت به طور همزمان با پیشرفت سیستم تعیین می‌شوند در نتیجه تحولات ساختاری سیستم بی‌درنگ محاسبه و ثبت می‌شود [۲۱].

۲-۱- شروع شبیه‌سازی

در ابتدا باید پیکربندی اولیه‌ای برای سیستم انتخاب شود و در انتخاب آن باید دقت فراوانی شود. در مرحله بعد باید سرعت‌های اولیه‌ای برای ذرات تعیین شود، سرعت‌های اولیه ذرات را می‌توان با استفاده از تابع توزیع ماکسول - بولتسمان^۲ که یک تابع توزیع گاوسی است، بدست آورد.

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{v_{i,x}^2 m_i}{T k_B}\right] \quad (۴-۱)$$

معادله توزیع ماکسول - بولتسمان احتمال اینکه در دمای T سرعت اتم i با جرم m_i برابر v_i باشد را پیش‌بینی می‌کند.

روش دیگر برای بدست آوردن سرعت‌ها تعادل گرمایی است:

$$\langle V_\alpha^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (۵-۱)$$

در معادله‌ی بالا V_α مولفه‌ی α ی سرعت ذره است. از این معادله برای محاسبه‌ی دما در هر لحظه از شبیه‌سازی $T(t)$ می‌توان استفاده نمود.

$$k_B T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m v_{\alpha,i}^2(t)}{N} \quad (۶-۱)$$

^۱ Deterministic

^۲ Maxwell-Boltzmann

در الگوریتم شبیه‌سازی از این سرعت‌ها به طور مستقیم برای حل معادله حرکت نیوتون استفاده نمی‌شود، برای پیش‌بینی موقعیت ذرات در گام زمانی بعدی از موقعیت تمام ذرات در لحظه‌ی t و گام زمانی قبلی به همراه اطلاعات در مورد نیروی اعمال شده استفاده می‌شود.

۱-۳-۱- توابع انرژی پتانسیل

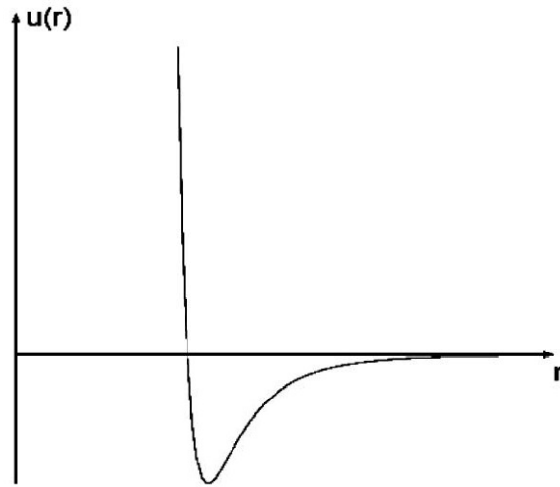
در شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای نیروهای بین‌ذره‌ای و درون‌ذره‌ای به صورت مجموعه‌ای از معادله‌های ریاضی بیان می‌شود و اهمیت بسیاری در دقت و صحت نتایج شبیه‌سازی دارد. میدان‌های نیرو به طور عمده به منظور پیش‌بینی خواص معینی تعیین و پارامتری می‌شوند. برای تعریف یک میدان نیرو باید شکل تابعی و پارامترهای آن را مشخص کرد. قابلیت انتقال، شکل تابعی و پارامترها یک ویژگی با اهمیت برای میدان‌های نیرو است. تعداد زیادی از توابع انرژی پتانسیل به عنوان میدان نیرو ارائه شده‌اند از آن جمله، پتانسیل لnard - جونز، پتانسیل‌های مدل کره‌ی سخت و نرم هستند [۱۳].

۱-۳-۱- پتانسیل لnard - جونز

این پتانسیل نخستین بار برای مطالعه‌ی خواص ترمودینامیکی گازهای نجیب توسط لnard - جونز پیشنهاد شد. شکل عمومی این پتانسیل به صورت زیر است:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (۷-۱)$$

ε در رابطه‌ی بالا عمق چاه پتانسیل و σ ، فاصله‌ای که در آن تابع پتانسیل $U(r) = 0$ است. تابع پتانسیل لnard - جونز شامل دو قسمت جاذبه‌ای و دافعه‌ای است که به ترتیب با r^{-6} و r^{-12} نشان داده می‌شوند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ پتانسیل لنارد - جونز

۱-۴- گام زمانی

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انتگرالگیری زمانی مطرح است، که در آن با حل معادله‌ی حرکت نیوتن مسیر حرکت سیستم بدست می‌آید. یکی از روش‌های استاندارد در حل انتگرالگیری از معادله‌های حرکت روش‌های تفاضل معین است. در این روش زمان مورد نظر برای انتگرالگیری به تعداد زیادی از فاصله‌های زمانی کوچک و ثابت δt که گام زمانی نام دارند، تفکیک می‌شوند و تلاش می‌شود که با ترکیب کردن موقعیت، سرعت، شتاب و یا سایر خواص دینامیکی ذره‌ها در زمان δt ، مقدار آنها در زمان بعدی $t + \delta t$ به دست آید، بنابراین معادله‌های حرکت به صورت گام به گام حل می‌شود و مسیر حرکت به دست می‌آید.

۱-۵- انتگرالگیری

محاسبات دینامیک مولکولی بر حل معادلات حرکت نیوتن استوار است و این معادلات دیفرانسیلی باید بعد از هر گام زمانی جهت محاسبه شتاب و سرعت حل شود، انتگرالگیرها به همین جهت دارای نقش مهم و اساسی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی هستند. این قسمت از برنامه‌ی شبیه‌سازی زمان‌گیرترین

قسمت و تعیین کننده‌ی دقت و صحت نتایج شبیه‌سازی است. الگوریتم‌ها و برنامه‌های متفاوتی برای حل این انتگرالگیرها استفاده می‌شود از جمله پرکاربردترین آنها الگوریتم جهش قورباغه‌ای است که در زیر به اختصار آن را توضیح می‌دهیم [۱].

۱-۶- الگوریتم جهش قورباغه‌ای

روش ساده برای انتگرالگیری معادلات دیفرانسیلی به خصوص در مورد سیستم‌های دینامیکی الگوریتم جهش قورباغه‌ای است. این الگوریتم سرعت و موقعیت را در زمان‌های ناپیوسته‌ای از مسیر حرکت محاسبه می‌کند. این الگوریتم از موقعیت در زمان t و سرعت در زمان $(t - \frac{\Delta t}{2})$ استفاده کرده و موقعیت را در زمان $t + \Delta t$ با استفاده از نیروی بدست آمده محاسبه می‌کند.

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F(t)}{m} \Delta t \quad (۸-۱)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (۹-۱)$$

کمیت‌های موقعیتی $r(t)$ ، نیروی $F(t)$ و سرعت‌ها در نیم گام $v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)$ باید ذخیره شوند. در ابتدا معادله‌ی اول اجرا می‌شود که از نتیجه‌ی آن سرعت‌ها در نیم گام بعد محاسبه می‌شوند و با استفاده از معادله‌ی دوم موقعیت‌ها از سرعت‌ها پیشی می‌گیرند، در این زمان می‌توان نیرو را محاسبه نمود و مرحله‌ی بعدی را از آن تخمین زد [۱].

۱-۷- شرایط مرزی متناوب

از آنجاکه در شبیه‌سازی‌ها تعداد بسیار زیادی ذره بررسی و مطالعه می‌شوند و خواص توده‌ای محاسبه می‌شود، همچنین به علت محدودیت در حافظه‌ی رایانه‌ها و سرعت انجام محاسبات، محققان همواره به

دنبال راه‌هایی جهت تخمین و کاهش زمان محاسبه بوده‌اند. یکی از روش‌هایی که برای این منظور بکار می‌رود، شبیه‌سازی با تعداد اندکی از ذرات در عوض در نظر گرفتن کل سیستم است، اما، به علت اثرات نامطلوب این فرض نیاز به استفاده از شرایط مرزی متناوب هستیم.

به کمک شرایط مرزی متناوب می‌توان با استفاده از تعداد نسبتاً کمی از ذره‌ها یک شبیه‌سازی را به گونه‌ای انجام داد که نیروهای وارد بر ذره‌ها مشابه شرایط توده‌ی یک سیال واقعی باشد. یک جعبه‌ی مکعبی محتوی ذره‌ها را در نظر بگیرید که تا بی‌نهایت در تمام جهات فضا تکرار شده و آرایه‌ی متناوبی را تولید کرده است هر جعبه در سه بعد دارای ۲۶ همسایه نزدیک است، مختصات ذره‌ها در جعبه مجازی را می‌توان به سادگی با اضافه یا کم کردن مضرب‌های صحیحی از ابعاد جعبه به دست آورد، بنابراین نیازی به ذخیره‌سازی تمام مختصات نیست. اگر در حین شبیه‌سازی ذره‌ای از جعبه بیرون رود، یک ذره مجازی از وجه مقابل جعبه وارد می‌شود و جایگزین ذره خارج شده می‌شود بنابراین تعداد ذره‌ها و یا به عبارتی دانسیته تعداد در جعبه مرکزی ثابت می‌ماند به این اصل اعمال شرایط مرزی متناوب می‌گویند.

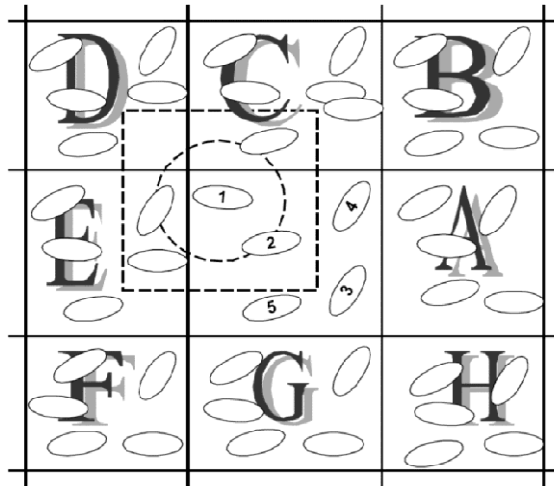
استفاده از شرایط مرزی متناوب به رغم کاربرد گسترده‌ای که در شبیه‌سازی دارد دارای نقاط ضعفی است از جمله آنها، انحراف رفتار شبیه‌سازی از رفتار سیستم به صورت توده‌ای، افت خیزهایی با طول موج بلندتر از طول سلول است [۴].

۱-۸- قطع پتانسیل

محاسبه‌ی انرژی پتانسیل یکی از بخش‌های بسیار مهم در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مونت کارلو است. در هر معادله‌ی پتانسیل تعدادی جمله‌ی پیوندی و غیر پیوندی داریم که جملات پیوندی در یک میدان نیرو متناسب با تعداد اتم‌ها و اما جملات ناپیوندی با توان دوم تعداد اتم‌ها افزایش می‌یابد. از آنجا- که برهمکنش‌های ناپیوندی برای تمام جفت اتم‌های موجود در سیستم باید محاسبه شود به ویژه در سیستم‌هایی که متناوب هستند تعداد این نوع محاسبات افزایش می‌یابد، بنابراین می‌توانیم از برهمکنش

میان اتم‌های با فاصله‌ی زیاد نسبت به یکدیگر صرف‌نظر کرد. قرارداد نزدیکترین تصویر برای این منظور استفاده می‌شود.

در شکل ۱-۲ مولکول ۱ در مرکز ناحیه‌ای با همان اندازه و شکل جعبه اصلی قرار دارد، این مولکول تنها با مولکول‌هایی برهمکنش دارد که مرکز آنها در این ناحیه واقع باشد، به عبارتی فقط نزدیکترین تصویر متناوب هر یک از $N - 1$ مولکول دیگر را می‌بیند.



شکل ۱-۲ قرارداد نزدیکترین تصویر

با استفاده از قرارداد نزدیکترین تصویر، محاسبه انرژی بر اساس برهمکنش‌های افزودنی جفتی مستلزم ارزیابی $N(N - 1)/2$ جمله است، با این وجود این تقریب همچنان بزرگ است از آنجاکه بخش اعظم پتانسیل و نیروهای ناشی از همسایه‌های نزدیک هر مولکول است، برای نیروهای کوتاه برد از قطع پتانسیل استفاده می‌شود؛ یعنی پتانسیل جفتی $u(r)$ به ازای $r \geq r_c$ برابر صفر قرار داده می‌شود [۵].

۹-۱- لیست همسایه

استفاده از فاصله قطع کاهش چشمگیری در زمان محاسبه تعداد برهمکنش‌های ناپیوندی ایجاد نمی‌کند. برای اعمال فاصله‌ی قطع نیاز به برنامه‌ای است تا فاصله‌ی بین ذره‌ی مورد نظر و تمام ذرات دیگر را محاسبه کند و شرط قطع پتانسیل متناسب با فاصله را بر آن اعمال کند. در واقع این برنامه مشخص می‌کند که آیا لازم است که برهمکنش مورد نظر برای پتانسیل محاسبه شود. برای اعمال لیست همسایه چندین روش استفاده می‌شود از آن جمله در اطراف هر ذره‌ی i لیست همسایه‌ای به شعاع $r_l = r_c + \Delta r$ تشکیل می‌شود.

لیست همسایگی به ندرت نیاز به ارزیابی دارد. هر چند بعد از چند گام زمانی موقعیت این ذره‌ها نسبت به این فاصله‌ها ارزیابی می‌شود [۶۱].

۱۰-۱- ثابت نگه‌داشتن دما

شبیه‌سازی‌ها معمولاً در هنگردهای متفاوت مکانیک آماری انجام می‌شود که بسته به نوع هنگرد انتخابی نیاز به ثابت نگه‌داشتن دما در طول شبیه‌سازی است. برنامه‌ای که بوسیله‌ی آن دما در مقدار مشخصی ثابت نگه‌داشته می‌شود ترموستات نام دارد. چندین روش برای ثابت نگه‌داشتن دما موجود است که بسته به نوع سیستم و شرایط محیطی انتخاب شده برای عملکرد سیستم از آنها استفاده می‌شود، از جمله‌ی آنها به موارد زیر می‌توان اشاره کرد:

الف) ترموستات برندنسن

در روش برندنسن برای تثبیت دما، سیستم با یک حمام گرمایی خارجی که دارای دمای ثابت مورد نظر است، جفت می‌شود. این حمام در واقع یک منبع انرژی حرارتی است که در صورت لزوم با سیستم تبادل گرمایی برقرار می‌سازد. سرعت‌ها در هر گام مقیاس می‌شوند به گونه‌ای که سرعت تغییر دما با اختلاف دمای حمام و سیستم متناسب باشد:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{\text{bath}} - T(t)) \quad (10-1)$$

τ پارامتر جفت‌شدگی است و تعیین‌کننده شدت جفت شدن حمام و سیستم است. با این روش دمای سیستم به صورت نمایی تا دمای انتخابی افت می‌کند. تغییر دما در بین گام‌های زمانی پی‌درپی برابر است با:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_{\text{bath}} - T(t)) \quad (11-1)$$

بنابراین، سرعت‌ها با فاکتور زیر مقیاس می‌شوند:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_{\text{bath}}}{T(t)} - 1 \right) \quad (12-1)$$

حال اگر τ بزرگ باشد، میزان جفت‌شدگی ضعیف خواهد بود و در حالتی که پارامتر جفت‌شدگی از گام زمانی برتر باشد ($\tau = \delta t$) این الگوریتم با روش ساده‌ی مقیاس کردن سرعت‌ها معادل است.

ب) روش سیستم گسترده

روش‌های سیستم گسترده اولین بار توسط نوزه برای انجام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی ابداع شد و سپس هاور آن را گسترش داد. در این روش‌ها مخزن دمایی جزئی از سیستم در نظر گرفته می‌شوند و شبیه‌سازی برای این سیستم گسترده انجام می‌شود. انرژی می‌تواند به صورت دینامیکی از مخزن به سیستم و بر عکس انتقال یابد. بنابراین، مخزن دارای یک اینرسی گرمایی معین است و این روش به طور کلی مشابه کنترل حجم یک نمونه با استفاده از یک پیستون است. مخزن دارای درجه‌ی آزادی S است و انرژی پتانسیل مخزن برابر است با:

$$U_S = (f_S + 1)k_B T \ln s \quad (13-1)$$

در این رابطه f تعداد درجات آزادی سیستم و T دمای مورد نظر است. زمانی که حرکت مرکز جرم حذف شود f برابر $3N - 3$ خواهد بود. انرژی جنبشی نیز برای مخزن به صورت زیر نمایش داده می-شود:

$$k_s = \left(\frac{Q}{2}\right) \dot{S}^2 = P_s^2 / 2Q \quad (14-1)$$

در رابطه‌ی بالا P_s اندازه حرکت مزدوج با S است. Q پارامتر مربوط به اینرسی گرمایی است که می-توان آن را برابر جرم درجه آزادی اضافی در نظر گرفت. در این حالت هامیلتونی سیستم گسترده پایسته است:

$$H_s = k + k_s + u + u_s \quad (15-1)$$

u_s و k_s با استفاده از رابطه‌ی بالا $k = \frac{1}{2} m_i v_i^2$ و u و میدان نیرو محاسبه می-شود. معادله‌های حرکت برابر است با:

$$\ddot{r} = f/ms^2 - 2\dot{s}\dot{r}/s \quad (16-1)$$

$$Q\ddot{s} = \sum_i m\dot{r}_i^2 s - (f + 1)k_B T/s \quad (17-1)$$

این الگوریتم‌ها با استفاده از روش‌هایی انتگرالگیری می-شوند. هاور بعدها روش نوزه را اصلاح کرده و مجموعه معادلات حرکتی را بدست آورد که در آنها S نقش ندارد.

ب) ترموستات مقیاسی

در این نوع ترموستات سرعت هرذره در هر گام زمانی به گونه‌ای مقیاس می-شود که دمای کل سیستم ثابت باقی بماند. این روش یکی از ساده‌ترین انواع ترموستات‌ها برای کنترل دمای سیستم است. در این ترموستات در واقع انرژی جنبشی سیستم ثابت باقی می‌ماند.

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \left(2\eta\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) - 1\right)v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \eta\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (18-1)$$

و در نتیجه

$$r\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = r(t) + v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (19-1)$$

$$\eta(t) = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} \quad (20-1)$$

در رابطه‌ی بالا T_0 دمای حمام و T دمای سیستم در زمان t است.

۱۱-۱- تعادل‌رسانی سیستم

پس از انتخاب پیکربندی اولیه برای سیستم مرحله‌ی به تعادل‌رسانی انجام می‌شود در طی این مرحله سیستم از حالت اولیه‌ای که به آن نسبت داده شده بود تکامل پیدا می‌کند. در هنگام به تعادل‌رسانی، خواص ترمودینامیکی و ساختاری کنترل می‌شود تا زمانی که سیستم به پایداری برسد. در حین انجام تعادل‌رسانی مراحل مختلفی لازم است.

در تمام شبیه‌سازی‌ها دو مرحله‌ی به تعادل‌رسانی و نمونه‌برداری وجود دارد که در ابتدا سیستم به تعادل‌رسانده می‌شود آنگاه برای محاسبه کمیت‌های مورد نظر نمونه‌برداری از سیستم شروع می‌شود. در این مرحله هدف آن است که مقدار گروهی از خواص کنترلی پایدار شوند، خواصی که معمولاً کنترل می‌شود عبارتند از کمیت‌های ترمودینامیکی مانند انرژی، آنتالپی، دما و فشار و گاهی خواص ساختاری سیستم. تعادل‌رسانی تا زمانی که این کمیت‌ها به حد مناسب و پایداری برسند ادامه دارد [۷].

۱۲-۱- اندازه‌گیری

در پایان هر شبیه‌سازی فایل‌ی حاوی اطلاعات حالت سیستم در هر گام زمانی در اختیار داریم. از آنجا که سرعت و مکان هر ذره در تمامی گام‌های زمانی‌ها در فایل مورد نظر ثبت و ذخیره شده است حجم بالایی از اطلاعات که حافظه‌ی بسیاری را در بر گرفته است ذخیره داریم، همچنین تمامی این اطلاعات برای هدف مورد نظر ما لازم نیست در نتیجه نیازمند به محاسبه یک یا چند کمیت از اطلاعات موجود بنا به