

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم – گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجماد نانوآلیاژ **Ag - Au**

لیلا مهری

استاد راهنما: دکتر جمال داودی

بهمن ۸۸

خدایا:

چگونه می‌توان نعمتت را سپاس گفت، آنگاه که ما را هم قدم کاروان  
مشتاقانی قرار دادی که در میان انبوه سؤال‌ها و چراها به دنبال نیم‌نگاهی  
از کمال کبریایی تو می‌گردند و آتش اشتیاق به دانستن و سوز نیاز به  
شناختن تو را با اشک قلم فرو می‌نشانند.

تقدیم به دو بال زندگی، پدر و مادر مهربانم  
تقدیم به دو بال زندگی، پدر و مادر مهربانم

## تقدیر و تشکر

از استاد راهنمای بزرگووارم، جناب آقای دکتر جمال داودی که مرا در این راه صمیمانه یاری کردند قدردانی می‌کنم و به خاطر همه‌ی زحمات متحمل‌شده و اخلاق خوبشان سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر درونه و جناب آقای دکتر ندایی که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را بر عهده گرفتند صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم.

همین‌طور از خانواده‌ی عزیزم به‌ویژه پدر و مادر مهربانم که همیشه مایه‌ی دلگرمی من در تمام مراحل زندگی به‌ویژه تحصیل بودند بی‌نهایت سپاسگزارم. امیدوارم با تقدیم این پایان‌نامه توانسته باشم ذره‌ای از زحمات‌های بی‌دریغ‌شان را جبران کنم.

از دوست عزیزم خانم مریم احمدی که در طول این دوره مرا در تمام فراز و نشیب‌های زندگی یاری کردند صمیمانه تشکر می‌کنم.

همین‌طور از همه‌ی دوستان مهربانم به‌ویژه خانم سیده معصومه موسوی، خانم آزاده خشکرودی و خانم مریم نعیمی به‌خاطر همه‌ی مهر و محبتی که در حق من داشتند کمال تشکر را دارم. امیدوارم که بتوانم لطفشان را در حد توان جبران کنم.

از ستاد نانو نیز به خاطر حمایت‌های تشویقی‌شان تشکر می‌کنم و امید آن دارم که با ارائه‌ی این پایان‌نامه بتوانم قدم کوچکی برای رسیدن به اهدافشان بردارم.



## چکیده

در این تحقیق، فرایند تشکیل ساختار شیشه‌ای و کریستالی فلزات خالص  $\text{Au}$ ،  $\text{Ag}$ ، آلیاژهای منظم  $\text{Au}_3\text{Ag}$ ،  $\text{Ag}_3\text{Au}$  و آلیاژهای نامنظم  $\text{Ag-X\%Au}$  را در مقیاس نانو و ماکرو بررسی کردیم. خواص گرمایی نظیر دمای انجماد، انرژی بستگی، گرمای نهان انجماد، دمای ذوب، چگالی، ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انبساط طولی را در هنگردهای  $\text{NVT}$  و  $\text{NPT}$  در مقیاس نانو و ماکرو توسط روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه کردیم. برای مطالعه‌ی گذار فاز و خواص گرمایی ساختارها از پتانسیل ساتن - چن کوانتومی استفاده کردیم. انجماد فلزات خالص  $\text{Au}$ ،  $\text{Ag}$  و آلیاژهای  $\text{Ag-X\%Au}$  را به‌ازای آهنگ‌های مختلف سرد کردن بررسی کردیم. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که مقدار سرعت سرد کردن روی تشکیل ساختار شیشه‌ای و کریستالی فلزات خالص و آلیاژهای دوتایی فرض شده در این کار، تأثیر دارد، به‌طوری که تشکیل ساختارهای شیشه‌ای و کریستالی به‌ترتیب به‌ازای سرعت‌های سرد کردن سریع و آهسته رخ می‌دهند. همچنین دمای انجماد با کاهش اندازه‌ی نانوساختار کاهش می‌یابد. نتایج بدست آمده با داده‌های تجربی قابل دسترس مطابقت دارند.

## فهرست

چکیده	أ
مقدمه	خ

### ۱ مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

۱-۱ مقدمه	۱
۲-۱ روش دینامیک مولکولی (MD)	۲
۳-۱ دینامیک مولکولی در هنگردهای گوناگون	۳
۱-۳-۱ هنگرد هم‌دما-هم‌فشار (NPT)	۳
۱-۳-۲ هنگرد کانونی (NVT)	۴
۴-۱ الگوریتم سرعت ورله	۶
۵-۱ کنترل دمای سامانه	۶
۵-۱ تنظیم حجم سامانه	۷
۷-۱ انواع پتانسیل‌های بین‌مولکولی	۸
۱-۷-۱ پتانسیل لئارد جونز	۸
۱-۷-۲ پتانسیل ساتن-چن	۹
۱-۷-۳ رابطه‌ی نیرو در پتانسیل ساتن-چن	۱۰



- ۱۱ ..... ۴-۷-۱ پتانسیل کوانتوم ساتن-چن
- ۱۲ ..... ۸-۱ دستگاه واحدهای کاهیده
- ۱۲ ..... ۹-۱ شرایط مرزی دوره‌ای
- ۱۴ ..... ۱۰-۱ محاسبه‌ی نیروهای کوتاه برد
- ۱۴ ..... ۱-۱۰-۱ تقریب قطع کروی
- ۱۴ ..... ۲-۱۰-۱ تقریب کنش با نزدیک‌ترین تصاویر
- ۱۵ ..... ۱۱-۱ تعادل در شبیه‌سازی
- ۱۶ ..... ۱۲-۱ پارامتر نظم
- ۱۷ ..... ۱۳-۱ تابع توزیع شعاعی

## ۲ نانومواد

- ۲۰ ..... ۱-۲ مقدمه
- ۲۱ ..... ۲-۲ طرز تهیه‌ی نانومواد
- ۲۲ ..... ۳-۲ خواص نانومواد
- ۲۳ ..... ۴-۲ برخی از کاربردهای نانومواد
- ۲۳ ..... ۲-۴-۱ مواد عایق‌کننده
- ۲۳ ..... ۲-۴-۲ ماشین‌ابزارها

- ۲۳ ..... سفرها یا مواد تابنده ۳-۴-۲
- ۲۴ ..... باتری‌ها ۴-۴-۲
- ۲۴ ..... آهنرباهای پر قدرت ۵-۴-۲
- ۲۴ ..... کاربردهای پزشکی ۶-۴-۲
- ۲۴ ..... پنجره‌های جدید ارزان قیمت بر پایه‌ی نانوذرات ۷-۴-۲
- ۲۵ ..... نانوتکنولوژی و همگرایی علمی ۵-۲
- ۲۵ ..... نانوتکنولوژی مرطوب ۱-۵-۲
- ۲۵ ..... نانوتکنولوژی خشک ۲-۵-۲
- ۲۵ ..... نانوتکنولوژی تخمینی (محاسبه‌ای) ۳-۵-۲

### ۳ انجماد

- ۲۷ ..... تعادل ۱-۳
- ۲۸ ..... کاربردهای انجماد ۲-۳
- ۲۸ ..... دمای انجماد ۳-۳
- ۲۹ ..... تأخیر در انجماد ۴-۳
- ۳۰ ..... جوانه‌زنی ۵-۳
- ۳۰ ..... جوانه‌زنی همگن ۱-۵-۳

- ۳-۵-۲ جوانه‌زنی ناهمگن ..... ۳۳
- ۳-۶ مواد جوانه‌زا ..... ۳۴
- ۳-۷ اهمیت جوانه‌زنی کنترل شده ..... ۳۴
- ۳-۸ رشد کریستال‌ها در فلزات خالص ..... ۳۵
- ۳-۸-۱ رشد کریستال در مایع با شیب دمای مثبت ..... ۳۶
- ۳-۸-۲ رشد کریستال در مایع با شیب دمای منفی ..... ۳۷
- ۳-۹ جهات رشد دندریتی ..... ۳۸
- ۳-۱۰ جهات ترجیحی در فلزات خالص ..... ۳۹
- ۳-۱۰-۱ جهت ترجیحی بدون رشد دندریتی ..... ۳۹
- ۳-۱۰-۲ جهت ترجیحی با رشد دندریتی ..... ۴۰

#### ۴ تحلیل نتایج شبیه‌سازی

- ۴-۱ فرایند ذوب ..... ۴۷
- ۴-۲ محاسبه‌ی ضریب انبساط حجمی ..... ۵۴
- ۴-۳ محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه ..... ۵۵
- ۴-۴ فرایند انجماد آلیاژ Ag-Au ..... ۶۲
- ۴-۵ فرایند انجماد نانوالیاز Ag-Au ..... ۸۱



رهیافت جدیدی که در توصیف سامانه‌های فیزیکی مورد علاقه‌ی روزافزون فیزیکدان‌ها قرار گرفته است شبیه‌سازی رایانه‌ای است. از دیدگاه نظریه‌پردازها اهمیت این روش در فراهم آوردن نتایج شبه‌تجربی برای مدل‌های تئوری است. شبیه‌سازی پل ارتباطی بین فیزیک نظری و فیزیک تجربی می‌باشد. یکی از مزایای شبیه‌سازی، دسترسی به ابعاد اتمی و دستکاری آن برای گرفتن نتایج در مقیاس نانو می‌باشد. مولکول‌ها در مسیرهای کاتوره‌ای بدون وقفه در حال حرکت‌اند و به طور پیوسته موقعیت‌ها و سرعتشان را تغییر می‌دهند. با کمک محاسبات رایانه‌ای سریع می‌توان یک الگوی ریاضی برای حرکت سامانه‌هایی متشکل از مولکول‌ها را به کار برد. این روش برخلاف کارهای آزمایشگاهی که با پیچیدگی‌هایی از قبیل کنترل شرایط و مشکلات اندازه‌گیری همراه است، محیط کاملاً کنترل‌شده‌ای را بوجود می‌آورد. این آزمایشگاه مجازی امکان دسترسی به انجام آنچه را که در محیط واقعی امکان‌پذیر نیست را فراهم می‌سازد. آغاز علم نانو تکنولوژی به دارنده‌ی جایزه نوبل، ریچارد فاینمن<sup>۱</sup> نسبت داده شده است. در یک سخنرانی که وی در سال ۱۹۵۹ ارائه نمود و در سال ۱۹۶۰ منتشر شد [۱]. او اینطور بیان کرد که: " اصول فیزیک، تا آنجایی که من می‌توانم ببینم، امکان جابجایی ماهرانه‌ی اتم به اتم را فراهم می‌سازد و من آن را رد نمی‌کنم"<sup>۲</sup>. اختراع میکروسکوپ STM و ساختار C60 در سال ۱۹۸۵ اولین کارهای علمی مهم و نقطه‌ی عطف نانو تکنولوژی بود. پس از آن نانو تکنولوژی به عنوان تکنولوژی برتر قرن ۲۱ در کنار شاخه‌هایی همانند کامپیوتر، اطلاعات و ... همچنان رو به رشد می‌باشد. بهبود توسعه و به کارگیری ساختارهایی با اندازه‌ی یک نانومتر (مقیاس اتمی مولکولی) تا ۱۰۰ نانومتر که در آن‌ها خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدیدی در مقایسه با مواد میکروساختار پدیدار می‌گردد، مفهوم پایه‌ی نانو است. نانو تکنولوژی توانایی کارکردن در تراز اتمی، مولکولی و فرامولکولی<sup>۳</sup> در ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر با هدف ساخت و دخل و تصرف در چگونگی آرایش اتم‌ها یا مولکول‌ها را فراهم می‌سازد. محصولات بدست‌آمده از نانو به چگونگی ترتیب قرارگرفتن اتم‌ها در کنار یکدیگر بستگی دارد. یعنی اگر ما بتوانیم اتم‌ها را نوآرایی کنیم و آن‌ها را دوباره با شیوه‌ای جدید در کنار هم بچینیم، می‌توانیم خواص جدیدی را در ماده به‌وجود آوریم، مثلاً با نوآرایی اتم‌های ذغال سنگ، الماس تولید کنیم. زمینه‌های کاربردی نانو تکنولوژی عبارتند از: الکترونیک، ارتباطات، برق، کامپیوتر، صنایع شیمیایی و داروسازی، بهداشت و محیط زیست، تکنولوژی اطلاعات، بیوتکنولوژی، امنیت ملی، پزشکی، علوم و مهندسی مواد، صنایع دفاعی، خودرو و هوا فضا. مثال‌هایی از ابعاد نانو عبارتند از: قطر یک مولکول آب (حدود ۱ نانومتر)، کوچکترین ترانزیستورها (۲۰ نانومتر)، مولکول DNA (۲,۵ نانومتر) و پروتئین‌ها بین ۱ تا ۲۰ نانومتر هستند. اتم‌ها فوق‌العاده کوچک هستند و قطر یک اتم کربن منفرد از ۰,۱ تا ۰,۵ نانومتر بسته به نوع عنصر تغییر می‌کند. مثلاً قطر یک اتم کربن در حدود ۰,۱۵ نانومتر است [۲]. دو فلز بسیار اساسی که اخیراً

Richard Feynman<sup>۱</sup>Lateral Thinking: Process of Solving Problems by apparently illogical means<sup>۲</sup>Supra-molecular<sup>۳</sup>

در فناوری نانو مورد توجه محققین قرار گرفته، فلزات طلا و نقره است. از آنجایی که فلزات واسطه یا انتقالی نظیر آهن (Fe)، مس (Cu)، نقره (Ag) و طلا (Au) دارای هدایت الکتریکی و گرمایی بالا و خواص الکتریکی مفیدی می‌باشند، مواد مهمی برای استفاده در نانو تکنولوژی به شمار می‌آیند.

برخی از کاربردهای طلا:

✓ به علت خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب از اواخر قرن بیستم به عنوان فلز صنعتی مهمی به حساب آمده است.

✓ عملکرد مهمی در رایانه، تجهیزات ارتباطی، موتور هواپیمای جت، فضاپیماها، درمان برخی سرطان‌ها، پرکردن دندان و آبکاری سطح اتصال‌دهنده‌های الکترونیکی دارد.

برخی از کاربردهای نقره:

✓ رسانندگی عالی نقره موجب کاربرد آن در صنعت الکترونیک شده است.

✓ در دندانپزشکی، دام و طیور، کشاورزی، باندهای زخم، لوازم جراحی، کولرها، یخچال‌ها و پیستون‌های موتور بلبرینگ کاربرد دارد.

✓ به علت خواص قارچ‌کشی در فرایند سالم‌سازی آب استفاده می‌شود.

✓ نانوذرات نقره یکی از پرمصرف‌ترین مواد در مهندسی مواد هستند، چون خاصیت چکش‌خواری، ضد میکروبی، هدایت الکتریکی و گرمایی بالایی دارند.

انجماد نانو ذرات نقره و طلا در مقالاتی مورد بررسی قرار گرفته است [۳، ۴، ۵ و ۶]. پارامترهای شبکه‌ای هر دو فلز تشکیل‌دهنده آلیاژ Ag-Au خیلی نزدیک به یکدیگر هستند و هر دو فلز دارای ساختار کریستالی fcc هستند، همچنین ساختار و خواص شیمیایی مشابهی دارند. این خواص با نمودار فاز آلیاژ طلا-نقره سازگاری دارد. واکنش‌های جاذبه‌ای Ag-Au نسبت به واکنش‌های Ag-Ag و Au-Au قویتر هستند [۷].

انجماد پدیده‌ای است که معمولاً در نزد مردم تبدیل آب به یخ را تداعی می‌کند. جنبه‌های کلی این فرایند به خوبی روشن است. اما حرکات واقعی اتم‌ها در حین این تحول به طور کامل شناخته نشده است. فلزات نیز از حالت مایع به حالت جامد تبدیل می‌شوند و در این مورد نیز مانند تبدیل آب به یخ، مکانیزم عمل واقعاً معلوم نیست. بررسی این امر بسیار مهم است، زیرا اغلب اجسام و قطعات فلزی در مرحله‌ای از ساختشان به صورت مایع بوده‌اند و تحول انجماد را پشت سر گذاشته‌اند. اختلاف اساسی بین دو حالت جامد و مایع به خاطر تفاوتی است که در سیالیت و ضریب نفوذ وجود دارد. سیالیت فلز عبارت از توانایی آن در گرفتن شکل ظرفی است که در آن قرار دارد و توسط میزان تغییر شکل جسم به ازای یک نیروی برشی استاتیکی تعیین می‌شود. ضریب نفوذ معیاری از سرعت تغییر مکان اتم‌ها در ماده از یک موضع به موضع دیگر است که با حرکات پراکنده صورت می‌گیرد. سیالیت و ضریب نفوذ هر دو هنگام ذوب به مقدار زیادی تغییر می‌یابند زیرا به ساختار فاز متراکم بستگی دارند. حالت قرارگرفتن اتم‌ها در مایع بی‌نظم است و در آن نظم در مقیاسی طولانی وجود ندارد، یعنی ردیف‌هایی که به طور مرتب و تناوبی در سه بعد تکرار شوند وجود ندارد. برعکس در جامد ترتیب قرارگرفتن اتم‌ها به نحوی است که در هر سه بعد نظم تقریباً کاملی در مقیاس طولانی حکمفرما است [۲]. یکی از روش‌های مؤثر

در مطالعات نانوتکنولوژی استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. در روش دینامیک مولکولی (MD)<sup>۴</sup> مکان‌های اتمی، لحظه به لحظه به‌واسطه‌ی حل عددی معادله‌های حرکت تعیین شده و مسیر حرکت قابل ترسیم است. از جمله دستاوردهای دینامیک مولکولی پیش‌بینی ساختار مواد و گذار فاز آن‌ها است. برای بررسی ساختار فلزی مواد، کمیت‌های گوناگون از جمله تابع توزیع شعاعی، مربع میانگین جابجایی ذره‌ها و پارامتر نظم وجود دارد [۱۸]. در این پایان‌نامه با تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و انتخاب پتانسیل برهمکنشی کوانتوم ساتن-چن (Q-SC)<sup>۵</sup> انجماد آلیاژ Ag-Au در مقیاس اتمی مورد بررسی قرار گرفته است. با بررسی فرایند انجماد آلیاژ Ag-Au در مقیاس نانو و توانایی کنترل این فرایند می‌توان در ساختار نهایی جامد تشکیل شده دخل و تصرف کرده و با توجه به اینکه ساختار نهایی جامد بیشتر خواص ماده را تعیین می‌کند، بنابراین روی خواص ماده کنترل خواهیم داشت.

در این پایان‌نامه در فصل ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب به توضیح مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانومواد، انجماد و تحلیل نتایج شبیه‌سازی پرداخته‌ایم.

## فصل اول

### مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

#### ۱-۱ مقدمه

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی کلاسیکی برای محاسبه‌ی ویژگی‌های تعادلی و غیرتعادلی سامانه‌های بس‌ذره‌ای می‌باشد. ایده‌ی شبیه‌سازی رفتار میکروسکوپی مجموعه‌ای از اتم‌ها با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در رایانه، در دهه‌ی ۱۹۴۰ توسط فرمی مطرح شد. ولی نخستین شبیه‌سازی عملی انجام شده، در سال ۱۹۵۷ توسط الدر<sup>۱</sup> و وینرایت<sup>۲</sup> انجام گرفت که رفتار یک سامانه مایع شامل کره‌های سخت را شبیه‌سازی کردند [۹]. افزایش نمایی قدرت رایانه‌ها و بهبود روزافزون روش‌های شبیه‌سازی سبب شده 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، ارتباط بین کمیت‌های قابل اندازه‌گیری مشاهده‌پذیر و مفاهیم اتمی و مولکولی را برقرار می‌کند. دینامیک مولکولی به خاطر برخی ویژگی‌ها برای گروه‌های نظریه‌پرداز و آزمایشگر جذابیت دارد. حال به برخی از مزایا و محدودیت‌های دینامیک مولکولی اشاره می‌کنیم.

#### مزایا:

- ۱- امکان شبیه‌سازی در شرایط فرین ( فشار، چگالی و دماهای بسیار بالا یا بسیار کم ) که دستیابی به آن در آزمایشگاه مشکل است.
- ۲- آزمودن و بهبود مدل خاصی که برای برهمکنش بین ذره‌ها در نظر گرفته شده است.
- ۳- ارزیابی نظریه‌های میکروسکوپی، مثل نظریه‌های ذوب، در مقیاس‌هایی که در آزمایشگاه ممکن نیست.
- ۴- دسترسی به جزئیات دستگاه در هر لحظه امکان دارد.
- ۵- امکان اعمال تغییرات لحظه‌ای متغیرهای ترمودینامیکی مثل دما، فشار و حجم وجود دارد.
- ۶- هزینه‌ی کم و تقریباً بدون هزینه‌ی اجرایی

---

<sup>۱</sup> Alder

<sup>۲</sup> Wainwright



## معایب:

- ۱- استفاده از مکانیک کلاسیک برای توصیف حرکت ذره‌ها.
- ۲- معلوم نبودن شکل دقیق پتانسیل بین ذره‌ای و در نتیجه واقعی نبودن نیروهای بین ذره‌ای در بعضی مواد.
- ۳- محدودیت در زمان شبیه‌سازی: گام زمانی مورد استفاده در حل معادله‌های اختلاف محدود، حدود چند فمتوثانیه ( $10^{-15}$ s) است و به عواملی چون دما، چگالی، جرم ذره‌ها و شکل پتانسیل بین ذره‌ها بستگی دارد. در نتیجه در شبیه‌سازی‌ها حداکثر می‌توان حدود چند نانوثانیه از رفتار دستگاه فیزیکی واقعی را شبیه‌سازی کرد.
- ۴- محدودیت در تعداد ذره‌های درون جعبه‌ی شبیه‌سازی: هر چه تعداد ذره‌های درون جعبه بیشتر باشد، محاسبه‌ی نیروهای بین آنها وقت زیادتری می‌گیرد، بنابراین معمولاً تعداد ذره‌های دستگاه را کم در نظر می‌گیرند تا زمان اجرای شبیه‌سازی کمتر شود. با ابررایانه‌های پرسرعت امروزی حداکثر می‌توان رفتار چند میلیون ذره را شبیه‌سازی کرد.

## ۱-۲ روش دینامیک مولکولی (MD)

نیروی لحظه‌ای روی یک مولکول ناشی از تمام مولکول‌های متمرکز شده در موقعیت‌های دانسته شده‌ی دیگر، مساوی حاصل‌ضرب جرمش در شتابش و سپس حل کردن تمام معادله‌های لحظه‌ای برای به دست آوردن مسیر ذرات می‌باشد. این روش، مسأله‌ی بس‌ذره‌ای نامیده شده و به طور تحلیلی نمی‌تواند حل شود و در واقع حتی برای به دست آوردن حل آن فقط برای سه جسم، در حالت همگانی هم غیرممکن است. به هر حال، اگر به قوانین ساده‌ی نیروی بین مولکولی، خود را محدود کنیم با کمک گرفتن از رایانه می‌توان مسیر حرکت مولکولی تعداد محدودی (چند هزارتایی) از مولکول‌ها را دنبال کرد، این روش دینامیک مولکولی می‌باشد.

برای ایجاد دستگاه‌های شبه‌نامتناهی از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده می‌شود. با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای تمامی ذره‌ها، چه آن‌ها که در همسایگی مرز جعبه قرار دارند و چه ذره‌های داخلی جعبه از شرایط یکسانی برخوردار می‌شوند و نیروهای یکسانی به آن‌ها وارد می‌شود. همچنین اعمال شرایط مرزی دوره‌ای بر روی دستگاه، قوانین پایستگی جرم، انرژی و تکانه‌ی خطی را حفظ می‌کند.

انتخاب طول گام زمانی به عوامل گوناگونی از جمله دما، چگالی، جرم اتم‌ها و شکل تابع نیرو بستگی دارد. دینامیک و انرژی هر یک از اتم‌ها به کمک انرژی پتانسیل دو یا چندجسمی که توصیف‌کننده‌ی

برهمکنش بین اتم‌ها است، تعیین می‌شود. نیروی وارد بر ذره‌ها در هر گام زمانی از روی تابع انرژی پتانسیل به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\vec{F}_i = -\sum_{i \neq j} \vec{\nabla}_{r_i} \varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1-1)$$

که در آن تابع پتانسیل بین ذره‌ها می‌باشد. یکی از ابزارهای کلاسیکی در رویارویی با مسائل مقدار اولیه استفاده از روش عنصر معین است. در این روش با تبدیل دیفرانسیل‌هایی مانند  $dx$  و  $dt$  به عنصرهای معین  $\Delta x$  و  $\Delta t$  هر یک از معادله‌های دیفرانسیل حرکت به معادله‌های بازگشتی تبدیل می‌شوند.

### ۱-۳ دینامیک مولکولی در هنگردهای گوناگون

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تحول زمانی یک سامانه‌ی کلاسیکی شامل  $N$  ذره در حجم  $V$  مطالعه می‌شود. با توجه به نوع مسأله و هدف مورد نظر شبیه‌سازی در هنگرد<sup>۳</sup>های گوناگون انجام می‌شود. در زیر اشاره‌ای کوتاه به برخی از هنگردها داریم.

#### ۱-۳-۱ هنگرد هم‌دما-هم‌فشار (NPT)

در هنگرد هم‌دما-هم‌فشار<sup>۴</sup> کمیت‌هایی همانند دما، فشار و تعداد ذره‌ها ثابت می‌مانند اما انرژی و حجم می‌توانند تغییر کنند. در این هنگرد چگالی احتمال با کمیت  $\exp(-(H + PV)/K_B T)$  متناسب است. تابع پارش و احتمال اینکه سامانه در حالت  $\Gamma$  باشد را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد [۱۰]:

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp(-(H + PV)/K_B T) = \sum_V \exp(-PV/K_B T) Q_{NVT} \quad (2-1)$$

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-(H + PV)/K_B T)}{Q_{NPT}} \quad (3-1)$$

که در آن  $P$  فشار سامانه را در حجم  $V$  مشخص می‌کند. در حالت پیوسته داریم:

<sup>۳</sup> Ensemble

<sup>۴</sup> Isobaric- Isothermal Ensemble

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!h^{3N}V_0} \int dv \int dr dp \exp(H + PV/K_B T) \quad (4-1)$$

و برای انتگرال ساختار در این هنگرد خواهیم داشت:

$$Z_{NPT} = \int dv \exp(-PV/K_B T) \int dr \exp(-U(r)/K_B T) \quad (5-1)$$

انرژی آزاد گیبس بر حسب تابع پارش به صورت زیر نمایش داد:

$$G(N, P, T) = -K_B T \ln(Q_{NPT}) \quad (6-1)$$

### ۱-۳-۲ هنگرد کانونی (NVT)

هنگرد کانونی<sup>۵</sup> یکی از هنگردهایی است که بیشترین استفاده را در شبیه‌سازی دارد. با این روش می‌توان سامانه‌ای با تعداد ذره‌ها، حجم و دمای ثابت را توصیف کرد. چگالی احتمال در این هنگرد با تابع  $\exp(-H(\Gamma)/K_B T)$  متناسب است که در آن  $H$  نشان‌دهنده انرژی کل سامانه در پیکربندی  $\Gamma$  در فضای فاز و دمای  $T$  می‌باشد. در این هنگرد، تابع پارش و احتمال اینکه سامانه در حالت  $\Gamma$  قرار گیرد را می‌توان به صورت زیر نشان داد [۱۰]:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/K_B T) \quad (7-1)$$

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-H(\Gamma)/K_B T)}{\sum_{\Gamma} \exp\left(\frac{-H(\Gamma)}{K_B T}\right)} \quad (8-1)$$

که در آن  $H(\Gamma)$  انرژی کل در حالت  $\Gamma$ ،  $K_B$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای سامانه مورد نظر است. با فرض اینکه انرژی پتانسیل تنها تابعی پیوسته از مختصات فضایی ذره‌های سامانه باشد، در حالت پیوسته می‌توان نوشت:

---

<sup>۵</sup> Canonical Ensemble

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dr dp \exp(-H(\vec{r}, \vec{p})/K_B T) \quad (9-1)$$

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = K + U(\vec{r})$$

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

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

در رابطه‌ی (۹-۱)،  $U(r)$  انرژی پتانسیل سامانه است که تنها تابعی از آرایش فضایی اتم‌ها بوده و  $K$  انرژی جنبشی کل ذرات است. با تجزیه‌ی انتگرال تابع پارش داریم:

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} \quad (10-1)$$

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

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int dp \exp\left(\frac{-p^2}{2mK_B T}\right) = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} \quad (11-1)$$

$$Q_{NVT}^{ex} = \frac{1}{V^N} \int dr \exp\left(\frac{-U(r)}{K_B T}\right) = \frac{Z_{NVT}}{V^N} \quad (12-1)$$

در رابطه‌ی (۱۱-۱)،  $\Lambda$  طول موج گرمایی سامانه است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2m\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (13-1)$$

از این کمیت می‌توان برای مشخص کردن محدوده‌ی استفاده از تقریب‌های کلاسیکی در سامانه استفاده کرد. اگر نسبت طول موج گرمایی سامانه به نزدیکترین فاصله‌ی اتمی، از عدد یک خیلی کوچکتر باشد، می‌توان از تقریب کلاسیکی در بررسی سامانه استفاده کرد. در رابطه‌ی (۱۲-۱)،  $Z_{NVT}$  را انتگرال ساختار سامانه می‌گویند که تنها تابعی از مختصات فضایی اتم‌ها می‌باشد. در این هنگرد انرژی آزاد سامانه را می‌توان بر حسب تابع چگالی به صورت زیر تعریف کرد: