



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

# اثر تنش بر خواص گرمایی نانولوله‌ی سیلیکونی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

نگارش

مینا سلطانی

استاد راهنما

دکتر جمال داودی

استاد مشاور

دکتر هاشم رفیعی تبار

مهر ۱۳۹۰

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

# چکیده

بعلت خواص فیزیکی غیر معمول و بسیار کاربردی نانولوله‌ی کربنی، محققان مشتاق شدند تا ساختار لوله‌ای با سایر عناصر جدول تناوبی بدست آورند. سیلسیم و کربن هر دو در یک گروه از جدول تناوبی قرار دارند و دارای ساختار الکترونی مشابهی هستند و بنابراین از بین عناصر جدول تناوبی سیلسیم نزدیکترین عنصر از لحاظ مشابهت به کربن است، در نتیجه سیلسیم مورد توجه محققان قرار گرفت.

سیلسیم بعنوان یک نیمه رسانا یک عنصر بسیار مهم در صنعت نیمه رساناها و صنایع الکترونیک است. پس هر نوع ساختار تشکیل شده از این عنصر نیز برای اینگونه از صنایع مهم خواهد بود بطوری که بتوانند بهترین استفاده را از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این عنصر ببرند، لذا تولید نانولوله‌ی سیلسیمی گامی بود در راستای این اهداف. با سنتز نانولوله‌ی سیلسیمی در آزمایشگاه، مطالعه‌ی بنیادی خواص این نانولوله ضرورت یافت.

در این پایان نامه، اثر تنش روی خواص گرمایی نانولوله‌ی سیلسیمی تک دیواره را به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار دادیم. پتانسیل بس‌ذره‌ای ترسلف، مناسبترین پتانسیل برای تعیین برهم کنش‌های بین اتمی در مولکول سیلسیم است و از این پتانسیل برای شبیه‌سازی استفاده کردیم. با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در هنگام  $NPT$  نقطه‌ی ذوب و انرژی همدوسی را برای نانولوله‌های مختلف بدست آوردیم و دیدیم که شعاع نانولوله بر نقطه‌ی ذوب و انرژی همدوسی تاثیر دارد بطوری که با افزایش شعاع نانولوله، انرژی همدوسی کاهش و نقطه‌ی ذوب آن، افزایش می‌یابد. همچنین اثر تنش را بر نانولوله‌های مختلف بررسی کردیم و دیدیم که در اثر اعمال تنش نقطه‌ی ذوب و انرژی همدوسی نانولوله کاهش می‌یابد و نانولوله نست به حالتی که تحت هیچ تنشی نسبت، ناپایدارتر می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانولوله‌ی سیلسیمی، تنش، خواص گرمایی، پتانسیل ترسلف.

# فهرست مطالب

سه	فهرست شکل‌ها
۱	۱ مقدمه
۲	۱.۱ روش دینامیک مولکولی
۴	۲.۱ دینامیک مولکولی به صورت یک برنامه
۴	۱.۲.۱ تعیین مقادیر اولیه
۶	۲.۲.۱ محاسبات مربوط به نیرو
۶	۳.۲.۱ شرایط مرزی دوره‌ای
۱۰	۴.۲.۱ انتگرال‌گیری معادلات حرکت
۱۲	۳.۱ پتانسیل برهم‌کنشی بین اتم‌ها
۱۳	۱.۳.۱ پتانسیل چند ذره‌ای ترسف
۱۵	۴.۱ تثبیت دما
۱۵	۱.۴.۱ روش قیدی
۱۶	۲.۴.۱ روش دستگاه گسترش یافته
۱۹	۵.۱ تثبیت فشار
۱۹	۶.۱ آزمایش‌های رایانه‌ای
۲۲	۲ خواص گرمایی و مکانیکی مواد
۲۲	۱.۲ خواص گرمایی
۲۲	۱.۱.۲ ظرفیت گرمایی
	۲.۱.۲ subsection.۲۴
۲۴	۳.۱.۲ ضریب انبساط حرارتی
۲۵	۴.۱.۲ ضریب تراکم‌پذیری همدم
۲۶	۲.۲ خواص مکانیکی
۲۷	۳.۲ ویژگی‌های کشسانی و قانون هوک

۲۹	تانسور کرنش	۴.۲
۳۰	کرنش اصلی	۱.۴.۲
۳۰	تانسور تنش	۵.۲
۳۱	تنش اصلی	۱.۵.۲
۳۲	منحنی تنش - کرنش	۶.۲
۳۲	رفتار الاستیک	۱.۶.۲
۳۲	رفتار الاستیک - پلاستیک یکنواخت	۲.۶.۲
۳۳	رفتار الاستیک - پلاستیک غیر یکنواخت	۳.۶.۲
۳۴	رفتار الاستیک - پلاستیک غیر یکنواخت، پلاستیک یکنواخت	۴.۶.۲
۳۵	رفتار الاستیک - پلاستیک غیر یکنواخت، پلاستیک غیر یکنواخت	۵.۶.۲
۳۵	ثابت‌های کشسانی	۷.۲
۳۷	<b>۳ نوساختارهای سیلیمی</b>	
۳۸	صفحات سیلیمی و نانولوله‌های سیلیمی	۱.۳
۳۹	هندسه‌ی صفحات سیلیمی	۱.۱.۳
۴۱	هندسه‌ی نانولوله‌های سیلیمی تک دیواره	۲.۱.۳
۴۵	<b>۴ روش شبیه‌سازی و نتایج آن</b>	
۴۵	شبیه‌سازی و محاسبه‌ی دمای ذوب نانولوله‌های سیلیمی	۱.۴
۴۵	جزئیات شبیه‌سازی	۱.۱.۴
۴۷	محاسبه‌ی دمای ذوب نانولوله‌های سیلیمی	۲.۱.۴
۵۹	جمع بندی نتایج	۲.۴
۵۸	<b>آ محاسبه‌ی نیرو در مدل پتانسیل ترسف</b>	
۶۱	<b>مراجع</b>	

## فهرست شکل ها

۷	شرایط مرزی دوره‌ای در دو بعد	۱.۱
۸	کارکرد شرایط مرزی دوره‌ای در دو بعد	۲.۱
۱۴	شکل پیوند بین ذرات	۳.۱
۳۳	منحنی تنش - کرنش نوع اول	۱.۲
۳۳	منحنی تنش - کرنش نوع دوم	۲.۲
۳۴	منحنی تنش - کرنش نوع سوم	۳.۲
۳۴	منحنی تنش - کرنش نوع چهارم	۴.۲
۳۵	منحنی تنش - کرنش نوع پنجم	۵.۲
۳۹	صفحه‌ی سیلیمی	۱.۳
۴۲	شمای سه نوع نانولوله تک دیواره	۲.۳
۴۶	نمودار تعادلی انرژی و فشار نانولوله‌ی (۱۴،۰)	۱.۴
۴۷	نمودار تعادلی حجم و دما نانولوله‌ی (۱۴،۰)	۲.۴
۴۷	نمودار تعادلی انرژی و فشار نانولوله‌ی (۸،۸)	۳.۴
۴۸	نمودار تعادلی حجم و دما نانولوله‌ی (۸،۸)	۴.۴
۴۸	نمودار تعادلی انرژی و فشار نانولوله‌ی (۶،۳)	۵.۴
۴۸	نمودار تعادلی جم و دما نانولوله‌ی (۶،۳)	۶.۴

---

۴۹	نمودار گذار فازی نانولوله‌ی (۱۴،۰)	۷.۴
۵۰	نمودار گذار فازی نانولوله‌ی (۸،۸)	۸.۴
۵۰	نمودار گذار فازی نانولوله‌ی (۶،۳)	۹.۴
۵۱	نمودار تغییرات انرژی و نقطه‌ی ذوب نانولوله زیگزاگ	۱۰.۴
۵۱	نمودار تغییرات انرژی و نقطه‌ی ذوب نانولوله دسته‌سندلی	۱۱.۴
۵۲	نمودار تغییرات انرژی و نقطه‌ی ذوب نانولوله تک دست	۱۲.۴
۵۳	پویا‌نمایی برای مرحله‌ی تعادل نانولوله‌ی (۸،۰) در دمای $305K$	۱۳.۴
۵۳	پویا‌نمایی برای نانولوله‌ی (۸،۰) در دمای $1770K$	۱۴.۴
۵۴	پویا‌نمایی برای نانولوله‌ی (۸،۰) در دمای $1800K$	۱۵.۴
۵۶	نمودار تعادلی نانولوله‌ی (۶،۶)	۱۶.۴
۵۷	نمودار گذار فازی نانولوله‌ی (۶،۶)	۱۷.۴
۵۹	وابستگی مشتق در پتانسیل ترسف	۱.آ

# فصل ۱

## مقدمه

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی<sup>۱</sup> تکنیکی است برای محاسبه‌ی خواص تعادلی و انتقالی یک دستگاه چند ذره‌ای کلاسیک، در این تعریف کلمه‌ی کلاسیک به این معنا است که حرکت ذرات دستگاه از قوانین نیوتن پیروی می‌کند و تنها زمانی که با حرکت ذراتی با فرکانس بالا ( $h\nu \gg k_B T$ ) [۱] سر و کار داریم نیاز است نگران اثرهای کوانتومی باشیم که در آن صورت می‌توان از دیگر روش‌های شبیه‌سازی استفاده کرد. افزایش بسیار سریع قدرت محاسباتی رایانه‌ها و روش‌های شبیه‌سازی باعث شده تا امروزه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از یک مدل آزمایشی فیزیک آماری به یک روش سودمند برای پیشگویی ویژگی‌های مواد تبدیل شود. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کاربرد گسترده‌ای در بیشتر شاخه‌ها فیزیک حالت جامد، علم مواد، شیمی و بیولوژی مولکولی دارد. در ادامه به بعضی مزیت‌ها و محدودیت‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اشاره می‌کنیم:

مزیت‌ها

۱- امکان شبیه‌سازی در چگالی، فشار، اندازه و دماهای بسیار بالا یا بسیار کم که بررسی آنها در آزمایشگاه مشکل است.

۲- بررسی نظریه‌های میکروسکوپی، مانند نظریه‌ی ذوب، در اندازه‌های که در آزمایشگاه ممکن نیست.

۳- آزمایش و بهبود مدل‌های خاص که برای برهمکنش بین ذره‌ها در نظر گرفته شده‌است.

---

<sup>۱</sup>Molecular Dynamics Simulation



۴- دسترسی به جزئیات دستگاه در هر لحظه

۵- امکان کنترل فرایند در ابعاد کوچک

۶- هزینه‌ی کم

محدودیت‌ها

۱- استفاده از مکانیک کلاسیک برای توصیف حرکت ذره‌ها

۲- معلوم نبودن شکل دقیق پتانسیل ذره‌ای و در نتیجه واقعی نبودن نیروهای بین ذرات

۳- محدودیت در زمان شبیه‌سازی: گام زمانی مورد استفاده در شبیه‌سازی در محدودیت فمتوثانیه است و به عواملی مثل چگالی، دما، جرم و شکل پتانسیل برهمکنشی بین ذره‌ها بستگی دارد. در نتیجه در شبیه‌سازی حداکثر می‌توان در حدود چند نانو ثانیه از رفتار دستگاه فیزیکی را شبیه‌سازی کرد.

۴- محدودیت در تعداد ذره‌های درون جعبه شبیه‌سازی: هر چه تعداد ذره‌های درون جعبه بیشتر باشد محاسبه‌ی نیروهای بین آنها وقت زیادتری می‌گیرد. از این رو به طور معمول تعداد ذره‌های دستگاه را کم در نظر می‌گیرند تا زمان اجرای شبیه‌سازی کمتر شود با ابر رایانه‌های پر سرعت امروزی تنها می‌توان رفتار چند میلیون ذره را شبیه‌سازی کرد.

## ۱.۱ روش دینامیک مولکولی

دینامیک مولکولی ( $MD$ ) با استفاده از محاسبه مسیر حرکت اتم‌ها در فضای فاز و تحلیل این مسیر توسط مکانیک آماری به بررسی سیستم می‌پردازد [۲]. در شبیه‌سازی به روش دینامیک مولکولی معادلات حرکت را برای تمام ذرات می‌نویسیم تحول زمانی سیستم در معادلات حرکت آن که بصورت هامیلتونی، لاگرانژی، یا معادله‌ی نیوتن می‌باشد نهفته است. بنابراین دستگاهی شامل  $N$  ذره در حجم فرضی  $V$  (جعبه‌ی شبیه‌سازی) در نظر گرفته می‌شود و ذرات با توجه به پتانسیل برهمکنشی بین آنها حرکت می‌کنند. موقعیت و سرعت ذره‌ها در این مجموعه، از روش حل عددی معادله‌های حرکت نیوتن و به کمک موقعیت و سرعت اولیه ذره‌ها، تعیین می‌شود.

انتخاب یک گام زمانی شبیه‌سازی به عواملی همچون دما، چگالی، جرم اتم‌ها و شکل پتانسیل برهمکنشی بستگی دارد. یک گام زمانی مناسب برای شبکه، کمتر از ده درصد از دوره ارتعاشات آن است، دقت شبیه‌سازی انجام شده بستگی بسیار زیادی به پتانسیل برهمکنشی چند جسمی بکار رفته دارد. از این رو مهم‌ترین بخش یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پتانسیل برهمکنشی بین اتم می‌باشد.

حال سیستم شامل  $N$  ذره را در نظر می‌گیریم ذرات می‌توانند همدیگر را برانند یا جذب کنند که بستگی به فاصله‌ی بین آنها دارد. نیروی دو جسمی وارد بر ذرات در هر گام زمانی از روی تابع انرژی پتانسیل بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_{r_{ij}} \varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1.1)$$

که در آن  $r$  فاصله‌ی بین ذرات  $i$  و  $j$  و  $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  تابع پتانسیل بین ذرات است. این نیرو مطابق با قانون دوم نیوتن باعث حرکت ذره با سرعت  $v$  می‌شود. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سرعت هر ذره در یک زمان مشخص محاسبه می‌شود. سپس اجازه می‌دهیم ذره در هر گام زمانی شبیه‌سازی با آن سرعت حرکت کند. سپس انرژی پتانسیل، نیرو و در نهایت سرعت ذره در این مکان جدید محاسبه و به روزرسانی می‌شود.

روش دینامیک مولکولی از قوانین مکانیک کلاسیکی در حرکت ذرات پیروی می‌کند 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 اینکار باید از معادلات حرکت انتگرال بگیریم تا بتوانیم مکان‌ها و سرعت‌های ذرات را در هر زمان دلخواه بدست آوریم ولی می‌دانیم حل دقیق معادلات حرکت برای ما بصورت نظری امکان‌پذیر نیست. بنابراین مجبور به حل عددی  $N$  معادله‌ی دیفرانسیل مرتبه‌ی دوم با شرایط اولیه ذرات هستیم. یک ابزار کلاسیکی برای حل مسائل با مقدار اولیه استفاده از روش المان محدود<sup>۱</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

<sup>۱</sup>Finite Difference Method

$(t + \Delta t)$  با استفاده از روابط بازگشتی بدست آورد [۳].

## ۲.۱ دینامیک مولکولی به صورت یک برنامه

بهترین روش برای معرفی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، در نظر گرفتن یک برنامه ساده است. برنامه‌ای که در اینجا ارائه می‌شود، تا حد ممکن ساده در نظر گرفته شده‌است تا تعدادی از مهم‌ترین مشخص‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به تصویر کشیده شود.

- ۱- در ابتدای برنامه پارامترهای تعیین کننده شرایط برنامه (مانند دمای سیستم، تعداد ذرات، چگالی، گام زمانی و...) را مشخص می‌کنیم.
- ۲- سپس مقادیر اولیه سیستم را وارد می‌کنیم (یعنی مکان‌ها و سرعت‌های اولیه سیستم را تعیین می‌کنیم).
- ۳- نیروهای وارد بر تک تک ذرات را محاسبه می‌کنیم.
- ۴- در مرحله بعد، برای تمام ذرات سیستم از معادلات حرکت نیوتن انتگرال گیری می‌کنیم. می‌توان گفت مرحله ۳ و ۴ هسته شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را تشکیل می‌دهند. این دو مرحله تا زمانی که سیستم به تعادل برسد تکرار می‌شوند و به لحاظ زمانی پرهزینه‌ترین مراحل شبیه‌سازی هستند.
- ۵- پس از کامل شدن حلقه اصلی، میانگین کمیت‌های مختلف اندازه‌گیری شده را محاسبه و چاپ می‌کنیم.

### ۱.۲.۱ تعیین مقادیر اولیه

برای آغاز شبیه‌سازی باید برای تمام ذرات سیستم یک مکان و یک سرعت اولیه تعیین کنیم. مکان اولیه ذرات باید به گونه‌ای انتخاب شوند که با ساختار سیستمی که قصد شبیه‌سازی آن را داریم متناسب باشد. مثلاً این خواسته برای اکثر فلزات با قرار دادن ذرات در شبکه‌های مکعبی<sup>۱</sup> میسر می‌شود. به هر حال باید دقت شود ذرات در مکان‌هایی قرار نگیرند که هسته‌های اتم یا مولکول با هم هم‌پوشانی داشته باشند.

<sup>۱</sup>Cubic Lattice

در حال حاضر فرض می‌کنیم برنامه خود را با یک شبکه مکعبی<sup>۱</sup> ساده آغاز کنیم. ابتدا هر ذره را در جایگاه شبکه‌ای خود قرار می‌دهیم و به مولفه‌های سرعت هر ذره مقداری در بازه‌ی  $\{-0.5, 0.5\}$  با توزیع یکنواخت اختصاص می‌دهیم. این توزیع یکنواخت نه در شکل و نه در پهنا شباهتی به توزیع ماکسولی ندارد. سپس تمام سرعت‌ها را بگونه‌ای تغییر می‌دهیم که تکانه کل صفر شود و آنگاه سرعت را بگونه‌ای مقیاس بندی می‌کنیم که انرژی متوسط را به مقدار مطلوب برسانیم: ما می‌دانیم که در تعادل گرمایی رابطه زیر برقرار است:

$$\langle v_\alpha^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (2.1)$$

که در آن  $v_\alpha$  مولفه  $\alpha$  سرعت ذره مورد نظر است. ما می‌توانیم از رابطه زیر برای تعریف دمای لحظه‌ای استفاده کنیم:

$$k_B T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_{\alpha,i}^2(t)}{N_f} \quad (3.1)$$

که در آن  $T(t)$  دمای سیستم در لحظه  $t$  است.

به وضوح با مقیاس بندی تمام سرعت‌ها با یک ضریب  $(\frac{T(t)}{T})^{1/2}$ ، سرعت لحظه‌ای  $T(t)$  را با سرعت مطلوب  $T$  هماهنگ کنیم. این روش که به روش مقیاس بندی سرعت، معروف است، ساده‌ترین روش که به روش مقیاس بندی سرعت<sup>۲</sup> معروف است، ساده‌ترین روش از بین روش‌های مختلف کنترل دمای سیستم<sup>۳</sup> است. یک روش دقیق‌ترین کنترل دمای سیستم در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، روش نوز-هوفر<sup>۴</sup> است که پس از توضیح الگوریتم‌های حل معادلات حرکت، در مورد آن توضیح داده خواهد شد.

<sup>۱</sup>Body Center Cubic

<sup>۲</sup>Velocity Scaling

<sup>۳</sup>Thermostating

<sup>۴</sup>Noze-Hover

## ۲.۲.۱ محاسبات مربوط به نیرو

اگر ما یک سیستم مدل با برهم کنش‌های دو تایی جمع‌پذیر را در نظر بگیریم، باید سهم نیروی وارد بر ذره  $i$  را از طرف تمام ذرات دیگر محاسبه کنیم و بنابراین برای یک سیستم با  $N$  ذره باید  $\frac{N(N-1)}{2}$  فاصله دو تایی را محاسبه کنیم. این مطلب بدین معناست که اگر ما از تکنیک خاصی استفاده نکنیم، زمان لازم برای محاسبه‌ی نیروهای وارد بر ذرات با  $N^2$  متناسب خواهد بود. اما برای این منظور روش‌هایی وجود دارد که می‌توان با استفاده از آنها سرعت محاسبات را افزایش داد، به طوری که زمان محاسبات بجای  $N^2$  با  $N$  متناسب باشد [۱].

ما در ابتدا فاصله بین هر جفت مولکول  $i$  و  $j$  را در جهت‌های  $x$  و  $y$  و  $z$  محاسبه می‌کنیم. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، معمولاً برای دستگاه‌هایی که شامل چند صد یا چند هزار ذره هستند به کار می‌رود. در چنین دستگاه‌های کوچکی اثرهای سطحی غالب هستند [۳]. برای از بین بردن این اثرهای سطحی، می‌توان از تکنیک شرط مرزی دوره‌ای<sup>۱</sup> استفاده کرد.

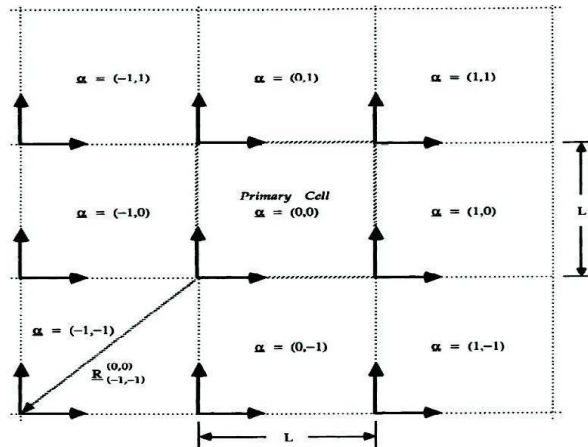
## ۳.۲.۱ شرایط مرزی دوره‌ای

برای استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای در شبیه‌سازی  $N$  اتم محدود به حجم  $V$ ، تصور می‌کنیم که این حجم  $V$ ، تنها یک قسمت کوچک از یک ماده‌ی حجمی بسیار بزرگتر است. حجم  $V$ ، سلول اولیه نام دارد. ماده‌ی حجمی تشکیل شده است از سلول اولیه<sup>۲</sup> که با نسخه‌های عینی خود احاطه شده است. این نسخه‌های عینی بنام سلول‌های تصویری<sup>۳</sup> معروف هستند. سلول‌های تصویری دقیقاً هم اندازه و هم شکل سلول اصلی هستند. و هر کدام از آنها دارای  $N$  اتم است که تصویر اتم‌های درون سلول اولیه هستند. بدین صورت می‌توان تصور کرد که سلول اولیه بصورت دوره‌ای در تمام جهت‌ها تکرار می‌شود و یک نمونه‌ی ماکروسکوپی از ماده‌ی مورد نظر را تشکیل می‌دهد. برای بحث در مورد اینکه چگونه مکان و تکانه‌ی اتم‌های تصویری به اتم سلول‌های اولیه مربوط می‌شوند، می‌توان اینگونه فرض کرد که برای هر سلول یک چارچوب

<sup>۱</sup>Periodic Boundary Condition (pbc)

<sup>۲</sup>Primary Cell

<sup>۳</sup>Image cell



شکل ۱.۱: شرایط مرزی دوره‌ای در دو بعد، سلول اول با هشت سلول احاطه شده است. و هر سلول تصویری با بردار انتقال  $\alpha$  مشخص شده است [۴].

مرجع را در نظر می‌گیریم که مرکز آن در گوشه‌ی سلول است (شکل ۱.۱). چارچوب سلول اصلی، چارچوب اولیه نام دارد و بقیه چارچوب‌ها تصویری هستند. در  $D$  بعد، هر سلول با یک بردار  $D$  بعدی  $\alpha$  - بردار انتقال سلول - مشخص می‌شود. برای مثال در سه بعد برای سلول اولیه داریم:  $\alpha = \{0, 0, 0\}$ .

در سلول‌های مکعبی در سه بعد، مبدا چارچوب مرجع در هر سلول تصویری  $\alpha$ ، می‌تواند به وسیله‌ی یک بردار  $R_\alpha^\circ$  مربوط می‌شود:

$$R_\alpha^\circ = L\alpha \quad (۴.۱)$$

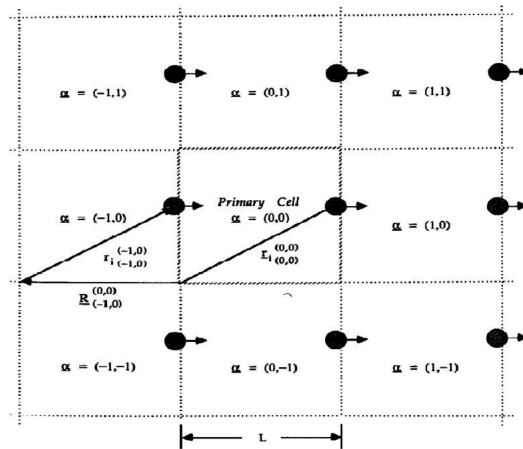
که در این رابطه  $L$  طول لبه‌ی سلول مکعبی می‌باشد.

حال هر تصویر اتم  $i$ ، در سلول تصویر دقیقاً همان جایی قرار می‌گیرد که اتم  $i$  در سلول اولیه قرار گرفته است.

$$r_i^\circ = r_{i(\alpha)}^\alpha \quad \text{برای تمام سلول‌های تصویری } \alpha$$

و به همین ترتیب برای تکرانه:

$$P_i^\circ = P_{i(\alpha)}^\alpha \quad \text{برای تمام سلول‌های تصویر } \alpha$$



شکل ۲.۱: کارکرد شرایط مرزی دوره‌ای در دو بعد، وقتی اتم  $i$  وارد سلول اولیه خارج می‌شود، تصویر آن از سلول کناری وارد می‌شود و بنابراین تعداد اتم‌ها در آن و دیگر سلول‌ها پایسته می‌ماند [۴].

در طول شبیه‌سازی، ما تنها به مختصات اتم‌های سلول اولیه نیاز داریم. مختصات اتم‌های تصویری، تنها در زمانی که لازم هستند، با استفاده از تبدیلات مختصات بدست می‌آیند. در سه بعد چنین تبدیلاتی برای سلول‌های مکعبی، راحت‌ترین هستند. بنابراین برای مکعبی به طول  $L$ ، مکان یک تصویر اتم  $i$  در سلول  $\alpha$  نسبت به چارچوب اولیه برابر است با:

$$r_{i(\alpha)}^{\circ} = r_{i(\alpha)}^{\alpha} + R_{\alpha}^{\circ} \quad (5.1)$$

این جمع برداری در شکل ۲.۱ نشان داده شده است. با استفاده از روابط بالا داریم:

$$r_{i(\alpha)}^{\circ} = r_i^{\circ} + L\alpha \quad (6.1)$$

بنابراین برای محاسبه مختصات تصویر، تنها به مختصات اتم  $i$  ام در سلول اولیه و بردار انتقال  $\alpha$  نیاز داریم. حال محاسبه نیروهای جمع‌پذیر دوتایی و انرژی پتانسیل را در دستگاه‌های دوره‌ای در نظر می‌گیریم. برای  $N$  اتم موجود در سلول اولیه انرژی پتانسیل کل برابر است با:

$$U_{pc} = (1/2) \sum_i \sum_{j \neq i} u(r_{ij}^{\circ}) \quad (7.1)$$

که پتانسیل دو جسمی است. به هر حال، در سیستم دوره‌ای، علاوه بر اتم‌های سلول اولیه، اتم‌های تصویر نیز در  $U$  شرکت می‌کنند. بنابراین:

$$U = 1/2 \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j} \sum_j u(r_{ij}^{\circ} - \alpha L) \quad (8.1)$$

باید توجه کرد که تصویر اتم  $m$  نیز دارای انرژی  $u_m$  می شود و :

$$u_m = u_{m'} \quad (9.1)$$

که  $m'$  هر تصویر اتم  $m$  می تواند باشد. با توجه به این روابط، نیروی وارد شده بر تصویر  $m'$  دقیقاً برابر نیروی وارد شده بر ذره  $m$  است، چرا که:

$$\frac{\partial u_m}{\partial r_m^\alpha} = \frac{\partial u_{m'}}{\partial r_{m'}^\alpha} \quad (10.1)$$

$$F_m = F_{m'} \quad (11.1)$$

بنابراین اتم های تصویری در سلول های تصویری، دقیقاً همان مسیری را در فضای فاز طی می کنند که اتم واقعی در سلول اولیه طی می کند، مشابه رابطه ی (۸.۱) می توان نوشت:

$$F_m = \sum_{\alpha} \sum_{j \neq m} f(r_{mj} - \alpha L) \quad (12.1)$$

که در آن  $f$  نشان دهنده ی نیروی دو ذره ای و  $r_{mj}$  بردار بین اتم های  $m$  و  $j$  در سلول اولیه است.

اما سوال دیگری که مطرح است این است که به چه تعداد سلول تصویری نیاز داریم؟ این تعداد بستگی به نیروی بین مولکولی دارد. بطور مرسوم، هر اتم در سلول اولیه، با  $N - 1$  اتم دیگر و تمام تصویرهای آن برهم کنش می کند. وقتی که نیروها کوتاه برد هستند (مانند برهم کنش لنارد-جونز) آنگاه تنها به سلول های کناری نیاز خواهیم داشت. برای مربع در دو بعد ۸ سلول تصویری و یک مکعب در سه بعد به ۲۶ تصویر نیاز خواهیم داشت. اما در صورتی که با نیروهای بلند برد (مثل نیروهای الکتروستاتیکی) سر و کار داشته باشیم، باید از تعداد تصویرهای بیشتری استفاده کنیم. حال با کامل شدن توضیح چگونگی اعمال شرایط مرزی دوره ای، به ادامه ی محاسبه نیرو برمی گردیم.

در این شبیه سازی ها ما می توانیم از یک شعاع قطع<sup>۱</sup> در فاصله  $r_c$  به اندازه ی نصف جعبه ی شبیه سازی برای محاسبه ی نیروهای برهم کنشی استفاده کنیم. استفاده از این تکنیک ها باعث کمتر شدن محاسبات مربوط به نیرو و بنابراین کم شدن زمان شبیه سازی می شود.

<sup>۱</sup>Cut of Radius



در اینجا ابعاد جعبه شبیه‌سازی (با شرط مرزی دوره‌ای) با  $Box$  مشخص می‌شود. اگر از شرایط مرزی دوره‌ای مکعبی استفاده کنیم، فاصله بین ذره  $i$  و نزدیکترین تصویر  $j$  در هر جهت، معمولاً باید کمتر از مقدار قدر مطلق  $Box/2$  باشد. یک راه معمول برای محاسبه فاصله بین ذره  $i$  و نزدیکترین تصویر دوره‌ای  $j$ ، استفاده از تابع نزدیکترین عدد صحیح  $nint(x)$  در فرترن) است. این تابع بطور ساده یک عدد حقیقی را به نزدیکترین عدد صحیح گرد می‌کند. مثلاً در مورد فاصله بین ذره  $i$  و نزدیکترین تصویر دوره‌ای  $j$  در جهت  $x$  که با  $xr$  نشان داده می‌شود، می‌توان اینگونه نوشت:

$$xr = xr - box \left( \frac{xr}{box} \right) \quad (13.1)$$

بنابراین با محاسبه تمام مولفه‌های دکارتی  $r_{ij}$ ، بردار فاصله بین ذره  $i$  و نزدیکترین تصویر دوره‌ای  $j$ ، می‌توان  $r_{ij}^2$  محاسبه کرد. آنگاه امتحان می‌کنیم که  $r_{ij}$  کوچکتر از  $r_c$  است یا نه. اگر نه بلافاصله به مقدار بعدی  $j$  می‌رویم. اما اگر جفت ذره مورد نظر آنقدر به هم نزدیک باشند که برهم‌کنش کنند، آنگاه باید نیروی بین آنها و سهم آنها در پتانسیل محاسبه گردد. ما در اینجا مولفه‌ی  $x$  نیرو را در نظر می‌گیریم:

$$f_x(r) = -\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial u(r)}{\partial r} \quad (14.1)$$

برای مثال برای یک سیستم لِنار-جونز ساده داریم:

$$f_x(r) = \frac{48x}{r^2} \left( \frac{1}{r^{12}} - 0.5 \frac{1}{r^6} \right) \quad (15.1)$$

## ۴.۲.۱ انتگرال‌گیری معادلات حرکت

اکنون که تمام نیروهای بین ذرات را محاسبه کردیم، می‌توانیم از معادلات حرکت نیوتن انتگرال‌گیری کنیم. برای این منظور تاکنون الگوریتم‌های فراوانی پیشنهاد شده است که اساس آنها، روش دیفرانسیل محدود است که در آن متغیر زمان گسسته سازی می‌شود. با دانستن مختصات  $r_i(t)$ ، سرعت  $v_i(t)$  و نیروی  $F_i(t)$  در زمان شبیه‌سازی  $t$ ، این امکان را به ما می‌دهد که با استفاده از انتگرال‌گیری عددی، این کمیت‌ها را در زمان  $(t + dt)$  بدست آوریم. برخی از این الگوریتم‌های حل معادلات دیفرانسیل در ادامه بطور دقیق‌تری بررسی خواهند شد. یکی از این الگوریتم‌ها، روش ورله<sup>۱</sup> است. الگوریتم ورله یکی از ساده‌ترین الگوریتم‌ها، برای حل

<sup>۱</sup>Verlet Algorithm

معادلات حرکت در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. اما روشی که دقیق‌تر از روش ورله بوده و در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بسیار مرسوم است، روش ورله‌ی سرعتی است. که در این قسمت، پس از توضیحات در مورد روش ورله، به بررسی روش ورله‌ی سرعتی خواهیم پرداخت.

## الگوریتم ورله

برای بدست آوردن الگوریتم ورله، ما با بسط تیلور مختصات یک ذره حول زمان  $t$  شروع

می‌کنیم:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} r^{(3)} + o(\Delta t^4) \quad (16.1)$$

به همین ترتیب می‌توان نوشت:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \Delta t + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} r^{(3)} + o(\Delta t^4) \quad (17.1)$$

با جمع کردن این دو معادله بدست می‌آوریم:

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 + o(\Delta t^4) \quad (18.1)$$

یا:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 \quad (19.1)$$

تعیین مکان ذرات با این روش، خطایی از درجه  $\Delta t^4$  دارد که در آن  $\Delta t$ ، گام زمانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌باشد. توجه کنید که الگوریتم ورله، از سرعت برای محاسبه مکان جدید ذرات استفاده نمی‌کند. اما از آنجا که معمولاً در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از فضای فاز ذرات برای محاسبه کمیت‌های فیزیکی استفاده می‌شود، ممکن است ما به سرعت ذره نیاز داشته باشیم. در این صورت سرعت می‌تواند به این صورت محاسبه گردد:

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t) \Delta t + o(\Delta t^2) \quad (20.1)$$

یا

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2 \Delta t} + o(\Delta t^2) \quad (21.1)$$

مقدار دقت سرعت در این روش از مرتبه‌ی  $\Delta t^2$  می‌باشد. به هر حال می‌توان به منظور بدست آوردن مقادیر دقیق‌تر برای سرعت (و بنابراین انرژی جنبشی سیستم)، از یک الگوریتم شبه ورله

استفاده کرد. همچنین همینطور که قبلا اشاره شد، می‌توان از روش دقیق‌تری که برای شبیه‌سازی کامپیوتری بسیار مورد علاقه است، یعنی روش ورله سرعتی که در ادامه توضیح آن خواهد آمد، استفاده کرد.

## الگوریتم ورله‌ی سرعتی

این الگوریتم بسیار شبیه به الگوریتم ورله است، ولی روش‌های به روز رسانی معادلات به صورت زیر می‌باشد [۹]:

$$\begin{aligned} r(t + dt) &= r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2} \frac{F(t)}{m} (dt)^2 \\ v(t + \frac{t}{2}) &= v(t) + \frac{1}{2} \frac{F(t)}{m} dt \\ v(t + dt) &= v(t + \frac{t}{2}) + \frac{1}{2} \frac{F(t + dt)}{m} dt \end{aligned} \quad (22.1)$$

در این روش خطا در محاسبات سرعت کمتر از روش ورله است و انرژی به طور قابل قبولی پایسته است.

حال که با حل معادلات حرکت، مکان‌های جدید ذرات را در اختیار داریم، مکان ذرات در زمان  $(t - \Delta t)$  را رها می‌کنیم. مکان‌های جدید جای مکان‌های قبلی را می‌گیرند و مکان‌های جدید تبدیل به مکان‌های کنونی می‌شوند. بعد از هر گام زمانی، دمای لحظه‌ای سیستم، انرژی کل و انرژی پتانسیل سیستم را در حلقه *force* محاسبه می‌کنیم. توجه شود که انرژی کل سیستم باید پایسته باشد.

## ۳.۱ پتانسیل برهم‌کنشی بین اتم‌ها

یکی از پایه‌های اساسی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده از پتانسیل‌های بین اتمی برای توصیف دینامیک ساختارها است. رفتار سیستم و قابل اعتماد بودن نتایج به انتخاب مناسب پتانسیل‌های برهم‌کنشی بین ذره‌ها بستگی دارد. گونه‌های متنوعی از پتانسیل‌های دو ذره‌ای و بس

ذره‌ای برای مدل کردن دسته‌ی وسیعی از مواد مانند فلزات، غیر فلزات، گازها، نیمه رساناها، آلیاژها و غیره پیشنهاد شده است. این پتانسیل‌ها از طریق انتخاب یک تابع ریاضی و تطبیق آن با ویژگی‌های تجربی شناخته شده‌ی سیستم برای بدست آوردن پارامترهای ناشناخته‌ی آن بدست می‌آیند. برای اینکه پتانسیل در نظر گرفته شده جهت کاربردهای کامپیوتری در مقیاس نانو، قابل استفاده باشند می‌بایستی خواص حدی زیر را برآورده کنند:

- تابع پتانسیل در نظر گرفته شده باید انعطاف پذیری کافی داشته باشد تا با مشخصه‌های مختلف سیستم قابل انطباق باشد.
- تابع پتانسیل در نظر گرفته شده باید سیستم موردنظر را حداقل به صورت کیفی توصیف کند و برای سیستم‌های مشابه قابل استفاده باشد.

### ۱.۳.۱ پتانسیل چند ذره‌ای ترسرف

در این پایان نامه برای شبیه‌سازی نانولوله‌ی سیلیمی از پتانسیل ترسرف<sup>۱</sup> استفاده شده است. مدل انرژی پتانسیل ترسرف، یک پتانسیل برهم کنشی چند ذره‌ای نیمه تجربی است [۷]، [۸]. در این قسمت به بیان فرمول کلی این پتانسیل چند ذره‌ای می‌پردازیم ۱.۰:

انرژی بستگی در مدل برهم کنشی ترسرف، با یک جمع روی تمام پیوندها بصورت زیر داده می‌شود:

$$\Phi = \frac{1}{4} \sum_i \phi_{ij}$$

$$\phi_{ij} = V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (23.1)$$

که در آن  $V_R$  نشان دهنده‌ی بخش دافعه و  $V_A$  نشان دهنده بخش جاذبه‌ی برهم کنش بین اتم‌هاست و بصورت زیر تعریف می‌شوند:

$$V_R(r_{ij}) = A_{ij} f_C(r_{ij}) \exp(-\lambda_A r_{ij})$$

$$V_A(r_{ij}) = B_{ij} f_C(r_{ij}) \exp(-\lambda_B r_{ij}) \quad (24.1)$$

<sup>۱</sup>Tersoff Potential