



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم-گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد
رشته فیزیک گرایش حالت جامد

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی رسانندگی گرمایی نانوسیم آلومینیم

سمانه خوش خطی

استاد راهنما

دکتر جمال داودی

استاد مشاور

دکتر هاشم رفیعی تبار

مهر ۱۳۹۹



صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۳۹۲۱ ر.ع

تاریخ: ۹۰/۷/۸

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم: **سمانه خوش خطی** رشته: **فیزیک** گرایش: **حالت جامد**

تحت عنوان: **شبیه سازی دینامیک مولکولی رسانندگی گرمایی نانو سیم آلومینیم**

در تاریخ **۹۰/۷/۵** با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه: **عالی**) امتیاز: **۱۹۱۲۵** دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۱۹-۲۰)

۲- بسیار خوب (۱۸-۱۹)

۳- خوب (۱۶-۱۷)

۴- قابل قبول (۱۴-۱۵)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتب علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر جمال داودی	دانشیار	
۲- استاد مشاور	دکتر هاشم رفیعی تبار	استاد	
۳- استاد ممتحن داخل دانشگاه	دکتر امیرحسین درونه	دانشیار	
۴- استاد ممتحن داخل دانشگاه	دکتر رضا رسولی	استادیار	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سیدمجیدجعفریان امیری	استادیار	

دانشگاه زنجان
دکتر محمدحسین شهباز
مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه
و
استادای درختان

دکتر حبیب امیری
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشگاه علوم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

به نام او که هرچه داریم وهرچه هستیم از اوست

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه‌ی درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه‌ی آن‌ها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم .

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم

و تنها خواهری که همواره همراه من بوده

حال این برگ سبزی است تحفه درویش تقدیم آنان

و تقدیم به همسرم به خاطر تمام مهربانیش

تشکر و قدردانی

سپاس خدای را که دیگر بار مرا در مسیر یادگیری دانش قرار داد.
از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر داودی که همواره با راهنمایی‌های خود راهگشای اینجانب بوده‌اند و زحمات بسیاری متحمل شدند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.
از استاد محترم جناب آقای دکتر رفیعی تبار به‌خاطر راهنمایی‌هایشان سپاسگزارم.
از داوران گرامی جناب آقای دکتر درونه و جناب آقای دکتر رسولی که زحمت مطالعه و داوری پایان‌نامه‌ی اینجانب را قبول نمودند سپاسگزارم.
از زحمات پدر و مادر و خواهر عزیزم و کلیه‌ی کسانی که در دوران تحصیل همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده‌اند کمال تشکر را می‌نمایم.
هم‌چنین از همراهی دانشجویان صمیمی و مهربان ورودی ۸۷ و ۸۸، بی‌نهایت متشکرم.

چکیده

در این پایان‌نامه، با استفاده از تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، خواص گرمایی (رسانندگی گرمایی) آلومینیم در مقیاس ماکرو و نانوسیم آلومینیم مطالعه شده است. در شبیه‌سازی‌ها زبان برنامه‌نویسی فرترن استفاده شد و شبیه‌سازی‌ها در هر دو هنگرد NPT و NVT انجام شده است. از پتانسیل بس ذره‌ای ساتن-چن برای محاسبه‌ی انرژی و نیرو استفاده شده است. برای کنترل دما و فشار، به ترتیب از ترموستات نوز-هوور و باروستات برنسن استفاده شد. معادلات حرکت با استفاده از الگوریتم ورله سرعتی حل می‌شوند. خواص گرمایی آلومینیم خالص و آلومینیم با نقص خطی در مقیاس ماکرو بررسی شد. نتایج ما نشان می‌دهد که نقطه‌ی ذوب و ظرفیت گرمایی آلومینیم با نقص خطی نسبت به آلومینیم خالص کاهش می‌یابد. هم‌چنین با استفاده از روش گرین-کوبو رسانندگی گرمایی آلومینیم در مقیاس ماکرو و نانوسیم آلومینیم را محاسبه کردیم. علاوه بر این، تأثیر افزایش شعاع نانوسیم و تهی‌جا را بر مقدار رسانندگی گرمایی مطالعه کردیم. طی این مطالعه رسانندگی گرمایی نانوسیم با افزایش شعاع افزایش یافت و با افزایش تهی‌جا (نقص نقطه‌ای) کاهش پیدا کرد.

فهرست مطالب

مقدمه.....	۱
۱ مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	
۱.۱ روش دینامیک مولکولی (<i>MD</i>).....	۵
۲.۱ دینامیک مولکولی در هنگردهای آماری متداول.....	۷
۱.۲.۱ هنگرد کانونی <i>NVT</i>	۷
۲.۲.۱ هنگرد میکروکانونی <i>NVE</i>	۹
۳.۲.۱ هنگرد هم‌دما-هم‌فشار <i>NPT</i>	۱۰
۳.۱ شیوه‌ی حل عددی معادله‌های دیفرانسیل حرکت.....	۱۱
۱.۳.۱ الگوریتم اوپلر.....	۱۱
۲.۳.۱ الگوریتم ورله.....	۱۲
۳.۳.۱ الگوریتم ورله سرعتی.....	۱۳
۴.۳.۱ الگوریتم بیمان.....	۱۴
۵.۳.۱ الگوریتم پیش‌بینی - تصحیح.....	۱۴
۶.۳.۱ الگوریتم پرش قورباغه‌ای.....	۱۶
۷.۳.۱ انتخاب گام زمانی.....	۱۶
۴.۱ پتانسیل‌های بین مولکولی.....	۱۷
۱.۴.۱ انرژی پتانسیل.....	۱۸
۲.۴.۱ پتانسیل لنارد-جونز.....	۱۹
۳.۴.۱ پتانسیل فینیس-سینکلار.....	۲۰
۴.۴.۱ پتانسیل ساتن-چن.....	۲۱
۵.۴.۱ محاسبه‌ی نیرو در پتانسیل ساتن-چن.....	۲۳
۶.۴.۱ پتانسیل کوانتوم ساتن-چن.....	۲۴
۷.۴.۱ پتانسیل آپن‌برینک-ولز.....	۲۵
۵.۱ مرزهای سامانه.....	۲۵
۱.۵.۱ شرایط مرزی متناوب.....	۲۶
۲.۵.۱ محاسبه‌ی نیروهای کوتاه‌برد.....	۲۹
۳.۵.۱ قطع پتانسیل و قرارداد نزدیک‌ترین تصاویر.....	۲۹
۶.۱ واحدهای کاهیده.....	۳۱
۷.۱ شروع و اجرای شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی.....	۳۲

۳۲	انتخاب پیکربندی و سرعت‌های اولیه.....	۱.۷.۱
۳۴	به تعادل رساندن سامانه.....	۲.۷.۱
۳۵	دما.....	۸.۱
۳۵	شیوه‌ی مقیاس سرعت.....	۱.۸.۱
۳۶	الگوریتم نوز- هوور.....	۲.۸.۱
۳۹	فشار.....	۹.۱
۴۱	دینامیک مولکولی در فشار ثابت.....	۱.۹.۱
۴۲	توابع پاسخ ترمودینامیکی.....	۱۰.۱
۴۲	ظرفیت گرمایی.....	۱.۱۰.۱
۴۵	تابع توزیع شعاعی.....	۱۱.۱
۴۷	میانگین مربع جابه‌جایی.....	۱۲.۱
۴۸	پارامتر نظم.....	۱۳.۱
۴۸	ارزیابی خطاها در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.....	۱۴.۱

۲ خواص وابسته به زمان

۵۶	توابع همبستگی زمانی.....	۱.۲
۵۸	همبستگی‌های تک‌ذره‌ای.....	۱.۱.۲
۵۸	همبستگی‌های دسته‌جمعی.....	۲.۱.۲
۶۰	خواص انتقالی.....	۲.۲
۶۳	روابط گرین- کوبو.....	۳.۲
۶۶	رسانندگی گرمایی.....	۴.۲
۶۸	مقایسه‌ی رابطه‌ی گرین- کوبو و روش مستقیم.....	۱.۴.۲

۳ نانوسیم‌ها

۷۰	فناوری نانو و تاریخچه‌ی آن.....	۱.۳
۷۳	خواص نانومواد.....	۲.۳
۷۴	عناصر پایه در فناوری نانو.....	۳.۳
۷۵	نانوسیم‌ها و انواع آن.....	۱.۳.۳
۷۶	روش‌های ساخت نانوسیم‌ها.....	۲.۳.۳
۷۷	کاربرد نانوسیم‌ها.....	۳.۳.۳
۷۹	آلومینیم.....	۴.۳

۴ نتایج حاصل از شبیه‌سازی

- ۱.۴ محاسبه‌ی نقطه‌ی ذوب آلومینیم خالص و با ۵٪ نقص خطی ۸۷
- ۲.۴ ظرفیت گرمایی آلومینیم خالص و با ۵٪ نقص خطی ۸۹
- ۳.۴ محاسبه‌ی رسانندگی گرمایی آلومینیم در دمای محیط ۹۰
- ۴.۴ محاسبه‌ی رسانندگی گرمایی نانوسیم آلومینیم ۹۳
- ۱.۴.۴ رابطه‌ی رسانندگی گرمایی نانوسیم آلومینیم با قطر آن ۹۶
- ۲.۴.۴ تأثیر تهی‌جا شبکه بر رسانندگی گرمایی نانوسیم آلومینیم ۹۷
- فهرست منابع و مآخذ ۹۸

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: مقادیر پارامترهای پتانسیل ساتن - چن ۲۲
- جدول ۱-۲: مقادیر پارامترهای پتانسیل کوانتوم ساتن - چن ۲۴
- جدول ۱-۳: برخی از رویدادهای مهم تاریخی در شکل‌گیری فناوری نانو ۷۲
- جدول ۲-۳: برخی مشخصات فلز آلومینیم ۸۰
- جدول ۱-۴: ظرفیت گرمایی در فشار و حجم ثابت آلومینیم در دمای ۳۰۰ کلوین ۹۰
- جدول ۲-۴: رسانندگی گرمایی آلومینیم در فشار ثابت و در دمای ۳۰۰ کلوین ۹۲
- جدول ۳-۴: تغییرات رسانندگی گرمایی نانوسیم آلومینیم با نقص نقطه‌ای ۹۷

فهرست نمودارها

- نمودار ۴-۱: انرژی بستگی آلومینیم بر حسب گام زمانی در دمای ۳۰۰ کلوین..... ۸۵
- نمودار ۴-۲: پارامتر شبکه آلومینیم بر حسب گام زمانی در دمای ۳۰۰ کلوین..... ۸۶
- نمودار ۴-۳: دما بر حسب گام زمانی ۸۶
- نمودار ۴-۴: فشار بر حسب گام زمانی در دمای ۳۰۰ کلوین..... ۸۷
- نمودار ۴-۵: منحنی‌های تعادلی انرژی بستگی آلومینیم در فشار صفر بر حسب زمان ۸۸
- نمودار ۴-۶: منحنی‌های تعادلی فشار بر حسب زمان..... ۸۸
- نمودار ۴-۷: تغییرات انرژی با دما در فشار ثابت..... ۸۹
- نمودار ۴-۸: تابع خودهمبستگی جریان گرما برای بلور آلومینیم..... ۹۲
- نمودار ۴-۹: رسانندگی گرمایی آلومینیم بر حسب دما..... ۹۳
- نمودار ۴-۱۰: انرژی بستگی نانوسیم آلومینیم در دمای ۱۰۰ کلوین ۹۴
- نمودار ۴-۱۱: دما بر حسب گام زمانی..... ۹۴
- نمودار ۴-۱۲: تابع خود همبستگی جریان گرمای نانوسیم آلومینیم در دمای ۱۰۰ کلوین..... ۹۵
- نمودار ۴-۱۳: تغییرات رسانندگی گرمایی نانوسیم آلومینیم با تعداد ذرات ۹۶

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: جعبه‌ی اصلی شبیه‌سازی (مربع مرکزی) و جعبه‌های تصویری اطراف آن در دو بعد. ۲۸
- شکل ۱-۲: قرارداد نزدیک‌ترین تصاویر در دو بعد. ۳۰
- شکل ۱-۴: الگوریتم برنامه‌ی شبیه‌سازی. ۸۳
- شکل ۲-۴: رسانندگی گرمایی تجربی برخی جامدات بلوری و بی‌نظم بر حسب تابعی از دما. ۹۱
- شکل ۳-۴: مقطع نانوسیم آلومینیم (الف) قبل از تعادل و (ب) بعد از تعادل. ۹۵

مقدمه

امروزه علوم محاسباتی به‌عنوان شاخه‌ی سوم علم شناخته شده است که در کنار روش‌های تجربی و نظری با استفاده از آن می‌توان سامانه‌های مختلف را بررسی و مطالعه کرد. شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای به‌عنوان بخشی از علوم محاسباتی کاربردهای بسیاری در مطالعه‌ی فرایندهای شیمیایی، فیزیکی، زیست‌شناختی و ... دارد. این روش در واقع پلی میان نظریه و تجربه است. از دیدگاه نظریه‌پردازها اهمیت این روش در فراهم کردن نتایج شبه تجربی برای مدل‌های نظری است. از دیدگاه تجربی - کارها در این روش برخلاف کارهای آزمایشگاهی که با پیچیدگی‌هایی از قبیل کنترل شرایط و مشکلات اندازه‌گیری روبه‌رو هستند، محیط کاملاً کنترل شده‌ای به وجود می‌آورد و امکان انجام آزمایش‌های ناممکن در آزمایشگاه‌های واقعی را فراهم می‌کند. 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 بالاتری برای دسترسی به آن‌چه در واقعیت امکان‌پذیر نیست روبه‌رو هستیم. روش دینامیک مولکولی یکی از روش‌های شبیه‌سازی و محاسبات رایانه‌ای مرتبط با فناوری نانو است.

فناوری نانو به تمام فناوری‌ها در ابعاد نانو اطلاق می‌شود. مقیاس نانو ابعادی در حدود $1nm$ تا $100nm$ است. زمانی که اندازه‌ی مواد در این مقیاس قرار می‌گیرد، ویژگی‌های ذاتی آن‌ها از جمله رنگ، استحکام، نقطه‌ی ذوب و ... تغییر می‌یابد. تفاوت فناوری نانو با سایر فناوری‌ها در وجود عناصر پایه که همان عناصر نانومقیاس هستند، می‌باشد. نخستین و مهم‌ترین عنصر پایه نانوذره است. منظور از نانوذره، ذره‌هایی با ابعاد نانو در سه بعد است. از دیگر عناصر پایه می‌توان به مواد نانوحفره‌ای، نانوساختارهای آلی منظم، نانوالیاف، نانوکپسول‌ها، نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و فولرین‌ها اشاره کرد. گام‌های شتابان برخی از گروه‌های تحقیقاتی از قبیل گروه *Lieber*، گروه *Yang*، گروه

Samuelson از دانشگاه Lund، گروه Wang از مؤسسه‌ی تحقیقاتی جورجیا، باعث پیشرفت‌های چشمگیری در زمینه‌ی نانوسیم‌ها شده است. همانند دیگر تحقیقات، نانوسیم‌ها نیز به سمت کاربردی شدن در دیگر زمینه‌های علمی بنیادین پیش می‌رود. برخی از مهم‌ترین زیرشاخه‌ها پدیدار شدند و هر کدام از آن‌ها در هر دو زمینه، پایه‌ای و فرضیه‌ای، سمت و سوی جدیدی را نمایان ساختند. از جمله این زیرشاخه‌ها می‌توان به نانوسیم‌ها در الکترونیک، فوتونیک، تبدیل و ذخیره‌ی انرژی و ارتباط نانوسیم‌ها با سلول‌های زنده اشاره کرد.

شبیه‌سازی عددی و ساخت مدل‌های محاسباتی، نقش بسیار مهمی در طراحی، تجزیه، بهینه‌سازی و آزمایش وسایل در مقیاس نانو، بازی می‌کند. اهمیت این روش وابسته به این واقعیت است که می‌تواند داده‌های دقیقی را برای سامانه‌های در مقیاس نانو که از روش آزمایش قابل اندازه‌گیری نیستند، به دست آورد. ساختار و رفتار سامانه‌های نانومتری را می‌توان از دو روش مجزای دینامیک مولکولی^۱ و مونت کارلو^۲ یا بعضاً ترکیب هر دو روش نیز شبیه‌سازی کرد. هر یک از این دو روش معایب و مزایایی دارند. در روش مونت کارلو مکان‌های اتمی وابستگی زمانی ندارند و از یک روند کاتوره‌ای تعیین می‌شوند. روش شبیه‌سازی مونت کارلو بر روی مفاهیم احتمالات پایه‌ریزی شده است. اما در روش دینامیک مولکولی، مکان‌های اتمی، لحظه به لحظه به واسطه‌ی حل عددی معادلات حرکت تعیین شده و مسیر حرکت قابل ترسیم است. جزئیات این روش در فصل نخست بیان می‌شود.

در این پایان‌نامه، ما به بررسی گذار فاز، محاسبه‌ی ظرفیت گرمایی با حضور ناراستی خطی و بدون آن و اندازه‌گیری رسانندگی گرمایی فلز آلومینیم (در دمای محیط) در مقیاس بزرگ پرداخته، هم-چنین رسانندگی گرمایی نانوسیم آلومینیم را که با انتگرال‌گیری تابع خودهمبستگی زمانی جریان گرما به دست می‌آید را محاسبه کردیم و بستگی آن به قطر نانوسیم، و نیز تهی‌جا شبکه مورد

بررسی قرار گرفت. و مقادیر رسانندگی در دو مقیاس ماکرو و نانو با یکدیگر مقایسه شد. نیروهای

بین ذره‌ای هم، از پتانسیل بس‌ذره‌ای ساتن-چن^۳ محاسبه شد.

مطالب این پایان‌نامه شامل فصل‌های زیر است:

فصل اول به بیان مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌پردازد. فصل دوم به خواص وابسته

به زمان، فصل سوم به توضیح مختصری از نانوسیم‌ها و فناوری نانو و سرانجام فصل آخر به شرح

نتایج حاصل از شبیه‌سازی می‌پردازد.

فصل اول

مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

وقتی کسی می‌خواهد مسئله‌ای را به روش محاسباتی حل کند نیاز به استفاده از یک مدل ریاضی دارد که آن مدل تا حد زیادی پدیده‌ی مورد نظر را بازگو کند. مثلاً برای حرکت زمین به دور خورشید مدل دو کره، که یکی بزرگ‌تر از دیگری است و آن دو با نیروی گرانشی نیوتن با هم در کشش‌اند مدلی ساده به حساب می‌آید. شبیه‌سازی رایانه‌ای، محاسبات رایانه‌ای مبتنی بر مدل‌سازی است که از قوانین ویژه‌ای پیروی می‌کند. پس هر شبیه‌سازی برای خود یک مدل نیاز دارد. در ارائه‌ی مدل باید همیشه دقت نظر لازم را داشت تا بتوان به نتایج محاسبات ناشی از شبیه‌سازی اعتماد کرد [۲۵]. دینامیک مولکولی هم شکلی از شبیه‌سازی رایانه‌ای است. 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^۱ و واینرایت^۲ انجام گرفت که رفتار یک سامانه‌ی مایع شامل کره‌های سخت را شبیه‌سازی کردند [۱]. در سال ۱۹۶۴ رحمان^۳ مدل کره‌ی نرم را در شبیه‌سازی خود به کار برد. از وی به عنوان پدر دینامیک مولکولی یاد می‌شود.

افزایش نمایی قدرت رایانه‌ها و بهبود روزافزون 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. در روش دینامیک مولکولی حرکت ذرات از قوانین مکانیک کلاسیک

^۱ Alder

^۲ Wainwright

^۳ Anees Rahman

پیروی می‌کند و در آن اتم‌ها و مولکول‌ها اجازه دارند برای یک دوره از زمان تحت قوانین شناخته شده فیزیک باهم برهم کنش کنند و چشم‌اندازی از حرکت اتم‌ها بدهند. از آنجائیکه سامانه‌های مولکولی عموماً شامل تعداد زیادی از ذرات هستند امکان پذیر نیست که ویژگی‌های سامانه‌های پیچیده را بطور تحلیلی بدست آوریم. شبیه سازی دینامیک مولکولی این مسئله را با به‌کار بردن روش محاسباتی حل می‌کند. این روش یک واسطه بین تجربیات آزمایشگاهی و نظریه ایجاد می‌کند و به عنوان یک آزمایش مجازی در نظر گرفته می‌شود. دینامیک مولکولی یک روش منظم چندگانه است. قوانین و نظریه‌های آن از ریاضیات، فیزیک و شیمی بدست می‌آید و الگوریتم‌هایی را از علم رایانه و نظریه‌ی اطلاعات بکار می‌برد.

۱.۱ روش دینامیک مولکولی (MD)

دینامیک مولکولی یکی از شاخه‌های فیزیک محاسباتی است. در این روش برهم‌کنش میان اتم‌ها و مولکول‌ها در بازه‌هایی از زمان بر اساس قوانین فیزیک، به‌وسیله‌ی رایانه شبیه‌سازی می‌شود. در بررسی دینامیک مولکولی، ابتدا سامانه‌ای شامل N ذره در داخل جعبه‌ای به نام جعبه‌ی شبیه‌سازی در نظر گرفته می‌شود. در شبیه‌سازی‌های سه‌بعدی جعبه‌ی شبیه‌سازی معمولاً به شکل مکعب انتخاب می‌شود. اما بنا به ضرورت می‌توان آن را به شکل‌های دیگری نیز انتخاب کرد. مکان اولیه‌ی ذرات، با توجه به چگالی ماده و بسته به اینکه سامانه مورد نظر بلور یا غیر بلور است، تعیین می‌شود. شرایط اولیه‌ی دیگری که به سامانه اعمال می‌شود، انتساب سرعت‌های معین به ذرات است. آن سرعت‌ها طوری انتخاب می‌شوند که تکانه‌ی خطی کل سامانه، صفر، و میانگین انرژی جنبشی ذرات، مبین دمای مورد نظر باشد. با دانستن قانون نیرو و در نتیجه پتانسیل بین دو ذره، این مدل، از نظر ریاضی قابل حل است. به این ترتیب که برای هر ذره، جمع نیروهای وارد بر آن را در اثر وجود بقیه‌ی ذرات محاسبه کرده و شکل دیفرانسیل قانون دوم نیوتن را می‌نویسیم. به دلیل حافظه و سرعت محدود رایانه‌ها، تعداد ذره‌های در نظر گرفته شده محدود است و برای ایجاد

دستگاه‌های شبه نامتناهی از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده می‌شود. با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای، تمام 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، اما اعمال این شرط پایستگی تکانه‌ی زاویه‌ای را حفظ نمی‌کند.

دینامیک و انرژی هر یک از اتم‌ها به کمک انرژی پتانسیل دو و یا چندجسمی که توصیف کننده‌ی برهم‌کنش بین اتم‌ها است، تعیین می‌شود. نیروی وارد بر هر ذره از روی تابع انرژی پتانسیل به صورت زیر محاسبه می‌شود:

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

که در آن $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ تابع پتانسیل بین ذره‌ها است. 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. انتخاب طول گام زمانی به عوامل گوناگونی از جمله دما، چگالی، جرم اتم‌ها و شکل تابع نیرو بستگی دارد. سپس انرژی پتانسیل، نیرو و در نهایت سرعت ذرات در این مکان جدید محاسبه 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. همان طور که اشاره شد می‌توان تحول زمانی سامانه را با حل معادله‌ی حرکت نیوتن بررسی کرد. برای این کار باید از معادلات حرکت انتگرالگیری کنیم تا بتوان مکان‌ها و سرعت‌های ذرات را در هر زمان دلخواه به دست آورد. بنابراین برای N ذره $6N$ معادله‌ی دیفرانسیل خواهیم داشت. یک روش استاندارد برای حل این معادلات دیفرانسیل استفاده از روش المان محدود^۴ است. در این روش با تبدیل دیفرانسیل‌هایی مانند dx و dt به المان‌های محدود Δx و Δt ، هر یک از معادله‌های دیفرانسیل حرکت به معادله‌های بازگشتی

^۴ Finite Difference Method

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 استفاده از روش‌های بازگشتی به‌دست آورد. الگوریتم‌های مختلفی برای انتگرال‌گیری وجود دارد که در بخش بعد به بعضی از آن‌ها اشاره می‌کنیم.

۲.۱ دینامیک مولکولی در هنگردهای آماری متداول

با توجه به نوع مسئله و هدف مورد نظر، شبیه‌سازی در هنگردهای^۵ گوناگون انجام می‌شود. در ادامه اشاره‌ای کوتاه به برخی از هنگردها می‌شود.

۱.۲.۱ هنگرد کانونی (NVT)

هنگرد کانونی^۶ یکی از هنگردهایی است که بیشترین استفاده را در شبیه‌سازی‌ها دارد. این هنگرد نشان‌دهنده‌ی یک سامانه با تعداد ذره‌ها، حجم و دمای ثابت است. چگالی احتمال در هنگرد کانونی با تابع $\exp(-H(\Gamma)/k_B T)$ متناسب است که در آن H نشان‌دهنده‌ی انرژی کل سامانه در پیکربندی Γ در فضای فاز و دمای T می‌باشد. در چنین هنگردی تابع پارش و احتمال اینکه سامانه در حالت Γ قرار گیرد را می‌توان به صورت زیر نوشت [۳]:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T), \quad (۲-۱)$$

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-H(\Gamma)/k_B T)}{\sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T)}. \quad (۳-۱)$$

که در آن k_B ثابت بولتزمن و T دمای سامانه است. با فرض اینکه انرژی پتانسیل تنها تابعی پیوسته از مختصات فضایی ذره‌ها در سامانه باشد، در حالت پیوسته داریم:

Ensembles^۵
Canonical Ensemble^۶

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dr dp \exp\left(-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}\right) \quad ; \quad H(\vec{r}, \vec{p}) = K + U(\vec{r}) \quad (4-1)$$

$$= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp \exp\left(-\frac{K}{k_B T}\right) \int dr \exp(-U(\vec{r})/k_B T),$$

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

$$dr = d^{3N} r = d^3 r_1 \cdots d^3 r_N, \quad dp = d^{3N} p = d^3 p_1 \cdots d^3 p_N. \quad (5-1)$$

در رابطه‌ی (4-1)، $U(r)$ 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:

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} \quad (6-1)$$

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

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int dp \exp\left(\frac{-P^2}{2mk_B T}\right) = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}, \quad (7-1)$$

$$Q_{NVT}^{ex} = \frac{1}{V^N} \int dr \exp\left(\frac{-U(r)}{k_B T}\right) = \frac{Z_{NVT}}{V^N}. \quad (8-1)$$

در رابطه‌ی (7-1)، Λ طول موج گرمایی سامانه است که به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2mk_B T}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (9-1)$$

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