



مطالعه خواص مکانیکی و گرمایی نانوسیم روی با تکنیک

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد

محسن عسگریخواه

استاد راهنما: دکتر جمال داودی

بهمن ۸۹

## چکیده

در این پایان‌نامه با استفاده از تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی خواص گرمایی و مکانیکی نانوسیم روی مطالعه شده است، این شبیه‌سازی در هنگام  $NPT$  انجام شده و از پتانسیل کلری-روزاتو برای انجام شبیه‌سازی استفاده شده است. با به دست آوردن نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر روی عنصر  $Zn$  متوجه این نکته شدیم که عنصر  $Zn$  به علت ویژگی ساختاری اندکی متفاوت با ساختار  $hcp$  توسط پتانسیل‌های موجود قابل شبیه‌سازی نمی‌باشد. با بررسی پتانسیل کلری-روزاتو که پتانسیل خوبی برای شبیه‌سازی بر روی عناصر  $hcp$  می‌باشد، متوجه تغییر در ساختار  $Zn$  شده و برای کسب اطمینان از درستی این پتانسیل را بر عناصر گوناگونی امتحان کردیم. برای تمام عناصر جواب مطلوبی داد بجز  $Zn, Cd$  که هر دوی این دو عنصر دارای اندکی انحراف از ساختار  $hcp$  ایدئال می‌باشند. در یک جمع بندی می‌توان گفت که با استفاده از تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌توان خواص گرمایی و مکانیکی مواد را محاسبه کرد و نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهند که قطر نانوسیم بر خواص مکانیکی تاثیر داشته و با افزایش قطر نانوسیم مدول حجمی و ضرایب کشسانی به صورت غیر خطی افزایش یافته به یک مقدار ثابت میل می‌کنند که از ویژگی‌های سیستم‌های نانوسکوپیک است. بنابراین بر خلاف سیستم‌های بزرگ که اندازه سیم بر خواص مکانیکی تاثیر ندارد در مقیاس نانو ویژگی‌های مکانیکی نانوسیم به اندازه وابسته بوده و بایستی در کاربرد نانوسیم‌ها در صنایع مد نظر قرار گیرد.

## فهرست

۱	فصل اول: مبانی کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	۱
۲	مقدمه	۲
۴	۱.۱ روش دینامیک مولکولی	۴
۶	۲.۱ دینامیک مولکولی در هنگردهای گوناگون	۶
۶	۱.۲.۱ هنگرد هم‌دما-هم‌فشار ( <i>NPT</i> )	۶
۷	۲.۲.۱ هنگرد کانونیک	۷
۹	۳.۲.۱ هنگرد میکرو کانونیک	۹
۱۰	۳.۱ شیوه حل عددی معادلات دیفرانسیل حرکت	۱۰
۱۰	۱.۳.۱ الگوریتم سرعت ورله	۱۰
۱۱	۲.۳.۱ الگوریتم بیمان	۱۱
۱۱	۳.۳.۱ الگوریتم اوپلر	۱۱
۱۲	۴.۱ روش‌های ثابت نگه داشتن دما در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	۱۲
۱۲	۱.۴.۱ شیوه مقیاس سرعت	۱۲
۱۲	۲.۴.۱ الگوریتم برنسن	۱۲
۱۳	۳.۴.۱ الگوریتم اندرسون	۱۳
۱۴	۵.۱ شرایط مرزی دوره‌ای	۱۴
۱۷	۶.۱ کمیت‌های مهم در شبیه‌سازی	۱۷
۱۷	۱.۶.۱ انرژی	۱۷
۱۷	۲.۶.۱ دما	۱۷
۱۸	۳.۶.۱ فشار	۱۸

۲۱	پتانسیل شیمیایی	۴.۶.۱
۲۳	پارامتر نظم انتقالی	۵.۶.۱
۲۴	تابع توزیع شعاعی	۶.۶.۱
۲۶	دستگاه واحدهای کاهیده در دینامیک مولکولی	۷.۱
۲۷	ایجاد شرایط تعادلی	۸.۱
۲۷	خطا در شبیه‌سازی	۹.۱
۳۰	<b>فصل دوم: فناوری نانو</b>	
۳۱	فناوری نانو چیست؟	۱.۲
۳۱	مقدمه:	
۳۲	تاریخچه نانو تکنولوژی	۱.۱.۲
۳۴	انواع رویکردهای نانو تکنولوژی	۲.۱.۲
۳۴	فناوری نانو در آینده نه چندان دور	۳.۱.۲
۳۵	کاربردهای نانو تکنولوژی	۲.۲
۳۵	نانو تکنولوژی انقلاب صنعتی آینده	۱.۲.۲
۳۶	فناوری نانو و پزشکی	۲.۲.۲
۳۷	فناوری نانو و شیمی	۳.۲.۲
۳۷	دسته بندی نانو مواد	۳.۲
۳۷	نانوذرات	۱.۳.۲
۳۸	نانوساختارها	۲.۳.۲
۳۸	فولرین‌ها	۳.۳.۲
۴۰	نانولوله‌های کربنی	۴.۳.۲

۴۱ ..... نانوالیاف ۵.۳.۲

۴۱ ..... نانوسیم‌ها ۶.۳.۲

۴۲ ..... نانوکامپوزیت‌ها ۷.۳.۲

## ۴۴ ..... فصل سوم: خواص مکانیکی و گرمایی مواد

۴۵ ..... خواص مکانیکی چیست؟ ۱.۳

۴۵ ..... خاصیت الاستیک و قانون هوک ۲.۳

۴۸ ..... سختی ۳.۳

۴۹ ..... استحکام ۴.۳

۴۹ ..... چقرمگی شکست ۵.۳

۵۰ ..... خستگی ۶.۳

۵۰ ..... خزش ۷.۳

۵۰ ..... بررسی کرنش‌های کشسان ۸.۳

۵۴ ..... انبساط ۹.۳

۵۴ ..... مولفه‌های تنش ۱۰.۳

۵۷ ..... ثابت‌های نرمی و سختی کشسان ۱۱.۳

۵۸ ..... چگالی انرژی و تانسور ثابت‌های کشسانی ۱۲.۳

## ۶۰ ..... فصل چهارم: بررسی و شرح نتایج حاصل از شبیه‌سازی

۶۱ ..... شرح شبیه‌سازی ۱.۴

۶۶ ..... بررسی خواص گرمایی و مکانیکی در مقیاس ماکرو ۲.۴

۷۰ ..... محاسبه مدول حجمی و ضرایب الاستیک نانوسیم ۳.۴

۷۹ ..... مراجع ۴.۴

## فصل اول:

مسانی کلی شیسای دینامیک مولکولی

## مقدمه

ایده بررسی رفتار مجموعه‌ای از اتم‌ها در ابعاد میکروسکوپی با استفاده از روش شبیه‌سازی در رایانه، نخستین بار در دهه ۱۹۴۰ توسط فرمی مطرح شد و در سال ۱۹۵۷ توسط الدر<sup>۱</sup> و وینرایت<sup>۲</sup> اولین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام گرفت که رفتار یک سامانه مایع شامل کره‌های سخت را پیش‌بینی کردند [۱]. 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 شاخه‌های فیزیک حالت جامد، علم مواد، شیمی و بیولوژی مولکولی دارد. در شبیه‌سازی مولکولی با دانستن پتانسیل برهمکنش بین مجموعه‌ای از ذره‌ها حرکت کلاسیکی آن‌ها بررسی می‌شود. دینامیک این ذره‌ها به همراه مکانیک آماری، ارتباطی بین مفاهیم اتمی و مولکولی و کمیت‌های قابل اندازه‌گیری مشاهده پذیر برقرار می‌کند. در ادامه به بعضی از 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 نظریه ذوب، در اندازه‌هایی که در آزمایشگاه ممکن نیست.

۳- آزمایش و بهبود مدل‌های خاصی که برای برهمکنش بین ذره‌ها در نظر گرفته شده است.

---

*Alder*<sup>1</sup>

*Wainwright*<sup>2</sup>

۴- دسترسی به جزئیات دستگاه در هر لحظه.

۵- امکان کنترل فرآیند در ابعاد کوچک.

۶- امکان تغییرات لحظه‌ای متغیرهای ترمودینامیکی مانند فشار، دما و حجم.

۷- هزینه کم و به طور تقریبی بدون هزینه اجرایی.

### محدودیت‌ها:

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.

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

۴- محدودیت در تعداد ذره‌های درون جعبه شبیه‌سازی: هر چه تعداد ذره‌های درون جعبه بیشتر باشد، محاسبه 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 به صورت هامیلتونی، لاگرانژی یا معادله نیوتن می‌باشد نهفته است. بنابر این دستگاهی شامل  $N$  ذره در درون حجم فرضی  $V$  (جعبه شبیه‌سازی) در نظر گرفته می‌شود و ذرات با توجه به پتانسیل برهمکنش بین آن‌ها حرکت می‌کنند. موقعیت و سرعت ذره‌ها در این مجموعه‌ی متشکل از اتم‌ها یا مولکول‌ها، از روش حل عددی معادله‌های حرکت نیوتن و به کمک موقعیت و سرعت اولیه‌ی ذره‌ها، تعیین می‌شود. به دلیل محدود بودن سرعت رایانه‌ها، تعداد ذره‌های در نظر گرفته شده در دستگاه محدود می‌باشد بنابراین برای شبیه‌سازی فضای آزمایشگاهی از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده می‌کنیم [۳].

انتخاب گام زمانی شبیه‌سازی به عواملی همچون دما، چگالی، جرم اتم‌ها و شکل پتانسیل برهمکنش 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 برهمکنش چند جسمی به کار رفته دارد. از این رو مهم‌ترین بخش یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پتانسیل برهمکنش بین اتم‌ها می‌باشد.

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

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

که در آن  $r_{ij}$  فاصله 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  $v_i$  می‌شود. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سرعت هر ذره در یک زمان مشخص محاسبه می‌شود، سپس اجازه می‌دهیم که ذره در گام زمانی شبیه‌سازی با آن سرعت حرکت کند سپس انرژی پتانسیل، نیرو و در نهایت سرعت ذرات در این مکان جدید محاسبه و به روز رسانی 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. همان‌طور که اشاره شد می‌توان تحول زمانی سیستم را با حل معادله‌ی حرکت نیوتن بررسی کرد. برای این کار باید از معادلات حرکت انتگرال‌گیری کنیم تا بتوانیم مکان‌ها و سرعت‌های ذرات را در هر زمان دلخواه به دست آوریم، ولی می‌دانیم که حل دقیق معادلات حرکت برای ما به صورت نظری امکان‌پذیر نیست، بنابراین مجبور به حل عددی  $N$  معادله‌ی دیفرانسیل مرتبه‌ی دوم نیوتن با وجود شرایط اولیه‌ی ذرات هستیم. یک ابزار کلاسیکی در مواجهه با مسائل 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  $\Delta t$ ، هریک 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  $t + \Delta t$ ، با استفاده از روابط بازگشتی به دست آورد [۴].

## ۲.۱ دینامیک مولکولی در هنگردهای گوناگون

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تحول زمانی یک سیستم کلاسیکی شامل  $N$  ذره در حجم  $V$  مطالعه می‌شود. در این شبیه‌سازی انرژی و تکانه خطی ثابت‌های حرکت هستند. اگر فرض کنیم میانگین زمانی معادل میانگین هنگردی<sup>۱</sup> است، در این صورت میانگین زمانی که از شبیه‌سازی  $MD$  به دست می‌آید معادل میانگین هنگردی در سیستم میکروکانونیک خواهد بود. در زیر اشاره‌ای کوتاه به این هنگردها می‌شود [۵].

### ۱.۲.۱ هنگرد هم‌دما-هم‌فشار ( $NPT$ )

در هنگرد هم‌دما-هم‌فشار<sup>۲</sup>، فشار و تعداد ذرات سیستم ثابت است ولی انرژی و حجم می‌تواند تغییر کنند. در این هنگرد چگالی احتمال با کمیت  $exp(-(H(\Gamma)+PV)/k_B T)$  متناسب است که در آن  $H$  انرژی کل سیستم در حالت  $\Gamma$  و دمای  $T$  است. تابع پارش و احتمال اینکه سیستم در حالت  $\Gamma$  باشد را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp(-(H(\Gamma)+PV)/k_B T),$$
$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-(H(\Gamma)+PV)/k_B T)}{Q_{NPT}} \quad (2.1)$$

که در آن  $k_B$  ثابت بولتزمان و  $P$  فشار سیستم را در حجم  $V$  مشخص می‌کند. اگر انرژی پتانسیل تنها تابعی پیوسته از مختصات فضایی ذرات سیستم باشد، داریم:

---

<sup>1</sup>Ensemble

<sup>2</sup>Isobaric-Isothermal Ensemble

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! h^{3N} V_0} \int dv \int dr dp \exp(-(H + PV)/k_B T) \quad (3.1)$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N} V_0} \int dv \exp(-PV/k_B T) \int dr \exp(-U(r)/k_B T)$$

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

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

انرژی آزاد گیبس بر حسب تابع پارش به صورت زیر است:

$$G(N, P, T) = -k_B T \ln(Q_{NPT}) \quad (4.1)$$

## ۲.۲.۱ هنگرد کانونیک (NVT)

یکی از هنگردها که بیشترین استفاده را در شبیه‌سازی‌ها دارد، هنگرد کانونیک<sup>۱</sup> است که نشان دهنده یک سیستم با تعداد ذرات، حجم و دمای ثابت است. چگالی احتمال در هنگرد کانونیک با تابع  $\exp(-H/k_B T)$  متناسب است. تابع پارش و احتمال اینکه سیستم در حالت  $\Gamma$  باشد را به ترتیب در زیر آورده‌ایم:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H/k_B T) \quad (5.1)$$

و

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\exp(-H/k_B T)}{\sum_{\Gamma} \exp(-H/k_B T)} \quad (6.1)$$

در حالت پیوسته داریم:

---

<sup>1</sup>Canonical Ensemble

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dr dp \exp(-H(r, p)/k_B T) \quad ; \quad H(r, p) = K + U(r) \quad (7.1)$$

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

در رابطه بالا  $U(r)$  انرژی پتانسیل سیستم است که تنها تابعی از آرایش فضایی اتم‌ها بوده و  $K$  انرژی جنبشی کل ذرات می‌باشد. با تجزیه انتگرال تابع پارش داریم:

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} \quad (8.1)$$

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

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int dp \exp\left(\frac{-P^2}{2mk_B T}\right) = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (9.1)$$

$$Q_{NVT}^{ex} = \frac{1}{V^N} \int dr \exp\left(\frac{-U(r)}{k_B T}\right) = \frac{Z_{NVT}}{V^N} \quad (10.1)$$

در رابطه (9.1)،  $\Lambda$  طول موج گرمایی سیستم است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2mk_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (11.1)$$

از این کمیت می‌توان برای مشخص کردن محدوده استفاده از تقریب‌های کلاسیکی در سیستم استفاده کرد. اگر نسبت طول موج گرمایی سیستم به نزدیک‌ترین فاصله اتمی، از عدد یک خیلی کوچکتر باشد می‌توان از تقریب

کلاسیکی در بررسی سیستم استفاده کرد. در رابطه (۱۰.۱)،  $Z_{NVT}$  را انتگرال ساختار سیستم گوییم که تنها تابعی از مختصات فضایی اتم‌ها است.

در این هنگرد انرژی آزاد سیستم را می‌توان بر حسب تابع چگالی به صورت زیر بیان کرد:

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln(Q_{NVT}) \quad (12.1)$$

### ۳.۲.۱ هنگرد میکروکانونیک ( $NVE$ )

برای بررسی یک سیستم ایزوله شده از هنگرد میکروکانونیک<sup>۱</sup> استفاده می‌کنیم که در آن تعداد ذرات  $N$ ، حجم سیستم  $V$  و انرژی کل  $E$  ثابت هستند. حجم فضای فاز در هنگرد میکروکانونیک توسط رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dr^N dp^N \theta[E - H] \quad (13.1)$$

که در آن  $h$  ثابت پلانک،  $\theta$  تابع پله‌ای و  $H$  هامیلتونی سیستم می‌باشد. چگالی حالت‌های سیستم نیز با رابطه زیر به دست می‌آید:

$$w = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_{NV} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dr^N dr^N \delta[E - H] \quad (14.1)$$

در هنگرد میکروکانونیک، ارتباط با ترمودینامیک از طریق آنروپی سیستم است که از رابطه زیر به دست می‌آید:

---

<sup>1</sup>Microcanonical Ensemble

$$S(N, V, T) = k \ln \Omega(N, V, E) \quad (15.1)$$

### ۳.۱ شیوه حل عددی معادلات دیفرانسیل حرکت

بسته به نوع هنگردی که سیستم در آن بررسی می‌شود، روش حل معادلات دیفرانسیل حرکت، متفاوت خواهد بود که در ادامه به معرفی چند روش از آن می‌پردازیم.

#### ۱.۳.۱ الگوریتم سرعت ورله

یکی از روش‌هایی که بسیار در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد الگوریتم سرعت ورله<sup>۱</sup> [۶] می‌باشد که به کمک آن موقعیت و سرعت هر یک از ذرات به جرم  $m_i$  در هر گام زمانی بر حسب مقدار پیشین آن، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\vec{r}_i(t + dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}(dt)^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (16.1)$$

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}dt\right) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}dt \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (17.1)$$

$$\vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}dt\right) + \frac{1}{2}dt \frac{\vec{F}_i(t + dt)}{m_i} \quad (18.1)$$

با استفاده از این الگوریتم انرژی کل سیستم در طول شبیه‌سازی با تقریب خوبی ثابت باقی می‌ماند.

---

<sup>1</sup>Velocity Verlet Algorithm

### ۲.۳.۱ الگوریتم بیمان

الگوریتم مناسبی که خطای گرد کردن<sup>۱</sup> در آن کمتر از الگوریتم ورله است، الگوریتم بیمان<sup>۲</sup> [۷] است که موقعیت و سرعت هر یک از ذرات در هر گام زمانی بر حسب موقعیت و سرعت در گام پیشین به دست می‌آید:

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \bar{v}_i \Delta t + \frac{1}{6}(4\bar{a}_i(t) - \bar{a}_i(t - \Delta t))(\Delta t)^2 \quad (۱۹.۱)$$

$$\bar{v}_i(t + \Delta t) = \bar{v}_i(t) + \frac{1}{6}(2\bar{a}_i(t + \Delta t) + 5\bar{a}_i(t) - \bar{a}_i(t - \Delta t))\Delta t \quad (۲۰.۱)$$

دقت مسیر ذرات در این الگوریتم همانند الگوریتم ورله است با این تفاوت که پایستگی انرژی را بهتر از الگوریتم ورله حفظ می‌کند.

### ۳.۳.۱ الگوریتم اویلر

یکی دیگر از روش‌های که در حل معادله حرکت به کار می‌رود روش اویلر<sup>۳</sup> است [۸] که با کمک آن مکان و سرعت هر یک از ذرات در هر گام زمانی بر حسب مقدار پیشین آن، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\bar{r}(t + \Delta t) = \bar{r}(t) + \bar{v}(t)\Delta t \quad (۲۱.۱)$$

$$\bar{v}(t + \Delta t) = \bar{v}(t) + \bar{a}(t)\Delta t \quad (۲۲.۱)$$

در این روش خطای کلی محاسبات از مرتبه توان اول  $\Delta t$  است.

---

<sup>۱</sup>Round – off Error

<sup>۲</sup>Beeman Algorithm

<sup>۳</sup>Euler



## ۴.۱ روش‌های ثابت نگه داشتن دما در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

روش‌های متفاوتی برای ثابت نگه‌داشتن دما وجود دارد که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌کنیم:

### ۱.۴.۱ شیوه مقیاس سرعت

یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای ثابت نگه‌داشتن دما در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مقیاس کردن سرعت ذره‌هاست [۹]. در پایان هر گام زمانی و پس از محاسبه مکان‌ها و سرعت‌های جدید، برای ثابت نگه داشتن دما در مقدار اولیه شبیه‌سازی  $T$ ، سرعت‌ها را به صورت زیر مقایسه می‌کنیم:

$$v_{ix}^{new} = v_{ix}^{old} \sqrt{\frac{\frac{3}{2} N k_B T_0}{K(t)}} \quad (۲۳.۱)$$

و به همین ترتیب برای سایر مؤلفه‌ها. در این رابطه  $v_{ix}^{old}$  سرعت محاسبه شده در بازه‌ی زمانی مورد نظر بوده و  $v_{ix}^{new}$  سرعت متناظر با دمای اولیه شبیه‌سازی است.  $T$  دمای اولیه سیستم  $K(t)$  انرژی جنبشی لحظه‌ای آن است. حال برای حل معادله‌های حرکت در گام زمانی بعدی از  $v_{ix}^{new}$  استفاده می‌کنیم و به این ترتیب دما ثابت می‌ماند. مزیت استفاده از این روش سادگی و زمان کم اجرای آن می‌باشد. در این روش اگر چه دما ثابت باقی می‌ماند اما به علت ضربه‌هایی که به ذرات وارد می‌شود همبستگی بین سرعت ذرات در زمان‌های مختلف از بین می‌رود در نتیجه این روش همبستگی‌های دینامیکی سیستم را از بین می‌برد.

### ۲.۴.۱ الگوریتم برنسن

این الگوریتم یک نوع شیوه مقیاسی پیشرفته است که بر اساس یک ثابت واهلش تعریف شده توسط برنامه‌نویس عمل می‌کند. این الگوریتم بر اساس یک جفت شدگی دمایی بین سیستم و حمام گرمایی عمل می‌کند [۱۰]. ضریب مقیاس سرعت‌ها در این الگوریتم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$v_{ix}^{new} = v_{ix}^{old} \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right)} \quad (24.1)$$

که  $\Delta t$  گام زمانی شبیه‌سازی و  $\tau$  ثابتی است که قدرت جفت شدگی دمایی را مشخص می‌کند.  $\tau$  بزرگ به معنای قدرت جفت شدگی کمتر است به طوری که پس از یک تغییر ناگهانی در دما، سیستم دیرتر به تعادل دمایی می‌رسد. یکی از مسائل مهم در الگوریتم‌هایی به این شکل، تعیین این ثابت به صورتی است که الگوریتم را از نظر زمان اجرا و پایداری الگوریتم، بهینه سازد.

این شیوه نمی‌تواند به صورت تضمین شده‌ای توزیع کانونیک تمام کمیت‌های سیستم را ایجاد نماید و ایراد دیگر این الگوریتم مشابه با شیوه مقیاس سرعت، از بین بردن همبستگی‌های دینامیکی سیستم است.

### ۳.۴.۱ الگوریتم اندرسون

از جمله الگوریتم‌های دیگر تنظیم دما، می‌توان به الگوریتم اندرسون اشاره کرد [۱۱]. این الگوریتم ساده‌ترین الگوریتمی است که توزیع کانونیک را به درستی ایجاد می‌کند. در این الگوریتم فرض می‌شود که سیستم مورد نظر با حمام گرمایی در حال برهمکنش است. در واقع این روش ترکیبی از روش‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو می‌باشد. برهمکنش بین این دو را به صورت وارد شدن نیروهای تصادفی بر بعضی از ذرات سیستم مدل می‌کنند. در فاصله‌ی زمانی بین این برخوردها، سیستم با انرژی ثابت مطابق قوانین نیوتن تحول می‌یابد. با وجود این برخوردهای تصادفی، سیستم به سطوح انرژی ثابت دیگری در فضای فاز منتقل می‌شود. در صورت وقوع برخورد، سرعت جدید این ذرات با استفاده از تابع توزیع ماکسول-بولتزمن و دمای حمام گرمایی اصلاح می‌شوند ولی بقیه ذرات دست نخورده باقی می‌مانند سپس با مجموع مکان‌ها و تکانه‌های جدید شبیه‌سازی را ادامه می‌دهیم. در واقع این عمل متناظر با وارد کردن ضربه تصادفی به ذرات می‌باشد که خود به صورت تصادفی با توجه به نرخ برخورد انتخاب شده‌اند. در اینجا نیز وجود ضربه‌های تصادفی، همبستگی دینامیکی سیستم را از بین می‌برد.

## ۵.۱ شرایط مرزی دوره‌ای

دستگاهی شامل  $N$  ذره و به حجم  $V$  را در نظر می‌گیریم. ساده‌ترین حالت آن است که دستگاه را منزوی در نظر بگیریم، یعنی ذره‌ها تنها با خودشان بر همکنش کنند. در حد ترمودینامیکی،  $N$ ،  $V$  به سمت بینهایت میل می‌کنند به طوری که چگالی  $\rho = N/V$  ثابت باشد. در حد بزرگ، شکل دستگاه مهم نیست. بنابراین می‌توان شکل را مکعبی در نظر گرفت. کسر ذرات نزدیک سطح، متناسب است با

$$\frac{N^{1/3} \times N^{1/3}}{N} = N^{-1/3} \quad (۲۵.۱)$$

وقتی  $N$  خیلی بزرگ باشد، تعداد نسبی ذرات نزدیک سطح،  $N^{1/3}$  خیلی ناچیز خواهد بود. ولی چون تعداد ذرات در یک شبیه‌سازی رایانه‌ای محدود به  $10^7$  تا  $10^{10}$  است، بنابراین کسر ذرات نزدیک به سطح برای این دستگاه کوچک نخواهد بود. پس اگر دستگاه را منزوی در نظر بگیریم، نمی‌توانیم یک شبیه‌سازی واقعی از دستگاه ماکروسکوپی انجام دهیم. ساده‌ترین راه برای کمینه کردن اثرات سطح و شبیه‌سازی نزدیکتر به دستگاه ماکروسکوپی، استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای است. برای اعمال شرایط مرزی دوره‌ای تعداد نامتناهی یاخته‌ی مشابه با یاخته‌ی اصلی در نظر می‌گیریم که آن‌ها را یاخته‌های تصویری می‌نامیم. هر ذره در داخل یاخته‌های تصویری درست همانند ذره متناظر در یاخته‌ی اصلی حرکت می‌کند. هرگاه ذره‌ای از یکی از وجوه یاخته‌ی اصلی خارج شود ذره مشابه‌ای با همان خصوصیت‌ها از وجه مقابل وارد می‌شود (شکل ۱-۲)، از این رو چگالی و بار ذره‌ها در یاخته‌ی اصلی ثابت باقی می‌ماند و تفاوتی بین ذره‌های مرزی و ذره‌های داخلی وجود نخواهد داشت [۱۲، ۱۳]. برای سادگی، شکل یاخته را به صورت مکعبی انتخاب می‌کنیم. رابطه بین مکان و تکانه‌ی اتم‌های یاخته‌های تصویری و مرکزی به شکل زیر است:

(۲۶.۱)

$$\vec{r}_i^0 = \vec{r}_i^k(k) + \vec{R}^0(k)$$

$$\vec{P}_i^0(0) = \vec{P}_i^k(k) \quad (۲۷.۱)$$

اندیس ۰ یاخته مرکزی،  $k$  شماره یاخته تصویری و  $i$  شماره ایتم است. رابطه (۲۶.۱) نشان دهنده محل ایتم  $i$  در یاخته تصویری نسبت به مبدأ آن در یاخته تصویری است. برای راحتی می توان نوشت:

$$\vec{R}^0(k) = L\vec{m} \quad , \vec{m} = [0,0,0], [1,0,0], [0,0,1], \dots \quad (۲۸.۱)$$

که در آن بردار  $\vec{m}$  نشانگر مبدأ یاخته های تصویری و  $L$  ضلع یاخته است. بنابراین برای محاسبه مسیر یک ایتم در یاخته تصویری ما نیاز به مکان ایتم در یاخته مرکزی و محل مبدأ یاخته تصویری مربوط داریم. تکانه ایتم  $i$  در یاخته تصویری برابر تکانه ایتم  $i$  در یاخته مرکزی است:

$$\frac{d\vec{r}_i^0(k)}{dt} = \frac{d\vec{r}_i^k(k)}{dt} + \frac{d\vec{R}^0(k)}{dt} \rightarrow \vec{P}_i^0(0) = \vec{P}_i^k(0) + 0 \rightarrow \vec{P}_i = \vec{P}_i' \quad (۲۹.۱)$$

در مورد نیروهای وارد بر ایتم های تصویری می توان چنین نتیجه ای گرفت:

$$\frac{d\vec{P}_i^0(0)}{dt} = \frac{d\vec{P}_i^k(k)}{dt} \quad , \quad m = m' \quad \rightarrow \quad \vec{F}_i = \vec{F}_i' \quad (۳۰.۱)$$

این بدان معناست که تصویرهای ایتم  $i$  همان مسیری را در یاخته های تصویری طی می کنند که خود ایتم  $i$  در یاخته مرکزی می پیماید. نکته مهمی که باید به آن توجه کرد این است که در اصل یک ایتم افزون بر ایتم های یاخته مرکزی با تمامی تصویرهای ایتم های دیگر نیز برهمکنش دارد [۱۴]. بنابر این نیروی وارد بر ایتم  $A$  در جعبه مرکزی به شکل زیر است: