





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

شبه سازی دینامیک مولکولی سدیم دی سیلیکات و پتاسیم دی سیلیکات و ارائه معادله حالت

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

ارائه دهنده

حمید پیمان

اساتید راهنما

دکتر بیژن نجفی

دکتر سامان علوی

اسفند ۱۳۸۶

ت، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

چکیده

از شبیه سازی دینامیک مولکولی در فشار و دمای ثابت (NPT) برای ۱۰۸۰ یون (۲۴۰ یون Na^+ یا K^+ ، ۲۴۰ یون Si^{+4} و ۶۰۰ یون O^{-2}) در ۱۲۰ سلول با نرم افزار DL POLY 2.15 برای محاسبه خواص ساختاری، ترمودینامیکی و دینامیکی سدیم دی سیلیکات و پتاسیم دی سیلیکات استفاده شده است. محدوده دمایی و فشاری، به ترتیب ۲۵۰ K تا ۱۰۰۰ K و ۱/۰.۱۳۲۵ بار تا ۱۰۰۰۰۰ بار می باشد. گام زمانی شبیه سازی ۰.۰۱/. پیکو ثانیه و تعداد مراحل برای به تعادل رسیدن سیستم حداقل ۱۰۰۰۰۰ مرحله بود. پتانسیل به کار رفته شامل هر دو برهم کنش دوزره‌ای و سه ذره ای می باشد. بر هم کنش بین یونها فقط کولنی و سه ذره ای شامل پتانسیل‌های زاویه پیوندی Si-O-Si و O-Si-O (کثیرالجمله ای بر حسب زاویه θ) است که توسط وصال و همکارانش معرفی گردیده و بعداً" توسط اسمیت و همکاران اصلاح گردید.

صحت مدل پتانسیل و مراحل مختلف شبیه سازی در فشار اتمسفری و دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین با نتایج شبیه سازی دینامیک مولکولی توسط اسمیت و همکارانش توافق خوبی داشتند. پس از تأیید صحت نتایج شبیه سازی، خواص ساختاری در دیگر دماها و فشارها برای دو سیلیکات بدست آمد. همچنین چگالی برای سدیم دی سیلیکات و پتاسیم دی سیلیکات در دمای ۱۴۰۰ کلوین و فشار ۱۵۲ کیلو بار بدست آمد و نتایج با شبیه سازی دینامیک مولکولی توسط اسمیت توافق خوبی داشتند. بدین ترتیب چگالی در دماها و فشارهای دیگر تعیین و در هر دمایی، رابطه‌ای برای چگالی این دو ترکیب بر حسب فشار به دست آمد. ظرفیت گرمایی متوسط و منحنی‌های هم فشار و هم دما، ضریب انبساط حرارتی و یک معادله حالت بر اساس معادله حالت پارساوفر- میسون برای این دو سیلیکات نیز به دست آمد.

فصل اول

مقدمه

دینامیک مولکولی نوعی شبیه سازی کامپیوتری است که به اتم ها و مولکول ها اجازه داده می شود که در یک محدوده زمانی و بر اساس قوانین مکانیک کلاسیکی برهم کنش نموده و شمایی از حرکت اتم ها به دست می آید. نظر به اینکه سامانه های مولکولی دارای تعداد بسیار عظیمی از ذرات است، به دست آوردن خواص چنین سامانه هایی به طور تحلیلی امکان پذیر نیست، بدین سبب در شبیه سازی دینامیک مولکولی از روشهای عددی^۱ استفاده می شود. شبیه سازی را می توان حد واسطی بین آزمایشات آزمایشگاهی و نظریه و یا "آزمایش مجازی" دانست^۲. با استفاده از دینامیک مولکولی می توان بسیاری از خواص ساختاری، دینامیکی و حتی تغییر فازهایی چون ذوب، تبلور و گذار شیشه را بررسی کرد. مطالعات اجسام آمرف، مانند شیشه ها نیز با شبیه سازی دینامیک مولکولی میسر است.

۱-۱ سیلیکات ها

بیش از بیست و پنج درصد از پوسته ی زمین را سیلیسیم تشکیل داده که دومین عنصر فراوان پس از اکسیژن است. این عنصر بیشتر به صورت سیلیس و سیلیکات های مختلف است که به طور گسترده در طبیعت پراکنده شده اند. رده کانی های سیلیکاته در مقایسه با غیر سیلیکاته از اهمیت خاصی برخوردار است، از یک سو حدود ۲۵ درصد کانی های شناخته شده (۳۰۰ کانی) و تقریباً ۴۰ درصد از کانی های متداول (حدود ۲۰۰ کانی) را تشکیل

^۱ numerical

^۲ virtual experiment

می‌دهد و از طرف دیگر در میان سنگ‌های آذرین به غیر از چند مورد استثنا، تمام کانی‌های سازنده از سیلیکات می‌باشند. پس در مجموع می‌توان گفت که بیش از ۹۰ درصد از پوسته‌ی زمین از سیلیکات‌ها ساخته شده است. اگر به محاسبه‌ی متوسط درصد هشت عنصر فراوان پردازیم، خواهیم دید که از هر ۱۰۰ اتم، ۶۲/۵ اتم به اکسیژن و ۲۱/۲ اتم به سیلیسیم و ۶/۵ اتم به آلومینیم مربوط است و برای سایر عناصر مانند Fe، Mg، Na، K، و Ca در حدود ۲ یا ۳ اتم می‌توان در نظر گرفت.

کلیه‌ی عناصر به مقدار قابل توجهی در سطوح بالایی پوسته‌ی زمین یافت می‌شوند و با مقایسه‌ی درصد حجمی این عناصر می‌توان نتیجه گرفت که پوسته‌ی زمین از تجمع یون‌های اکسیژن و یون‌های فلزی مانند Si^{4+} ، Al^{3+} ، Ca^{2+} ، Na^+ و K^+ ساخته شده است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که فراوان‌ترین ترکیبات پوسته‌ی زمین سیلیکات‌ها - اکسیدها و سایر ترکیبات اکسیژن‌دار همچون کربنات‌هاست. گسترش کانی‌های سیلیکاته در سنگ‌های آذرین، رسوبی، دگرگونی، رگه‌های معدنی و غیره و همچنین کاربردهای گوناگون آن‌ها و نیز ارزش اقتصادی این کانی‌ها (برای نمونه در جواهرات) باعث مصرف روزافزون سیلیکات‌ها شده است.

هر چند سیلیس دمای گذار به شیشه نسبتاً بالایی دارد، ولی هزینه‌ی کم در ساخت، استحکام مکانیکی و شیمیایی، تحمل سرد و گرم شدن سریع بدون شکستن به دلیل ضریب انبساط گرمایی پایین، شفافیت و غیره، آن را پر مصرف‌ترین شیشه در محصولات عمومی کرده است.

سیلیس منطقه‌ای در مدیترانه است که در سال‌های ۵۰۰ تا ۱۰۰ قبل از میلاد، شیشه‌سازی در آن‌جا بسیار رواج داشته است. در سیلیس که دارای معادن زیادی از سنگ آبسیدین^۱ بود، تراش و صیقل سنگ شیشه کاملاً رایج بود و فروش قطعات زیبای آن به صورت یک تجارت پرسود در آمده بود. شیشه‌های سیلیسی آهن‌داری که آپولو از ماه کشف کرده است عمری حدود صد بیلیون دارند [۱]. هر چند شیشه‌ها از دوران باستان مورد استفاده بوده‌اند ولی امروزه ایجاد تحول در آن‌ها از جمله زمینه‌های پیشرفت علم و فن به شمار می‌آید.

با سرد کردن ماده‌ی مذاب با سرعتی بیش از سرعت تبلور آن، شیشه به دست می‌آید. سرد کردن سیلیس مذاب به شیشه سیلیس منتهی می‌شود. در این شرایط توده‌ی جامد با توجه به نداشتن قله‌های پراش پرتو X، فاقد نظم تناوبی گسترده است، ولی داده‌های طیفی و تجربی دیگر حاکی از آن است که هر اتم Si با چهاروجهی از اتم‌های O (مشابه آنچه که در بلور سیلیس وجود دارد) احاطه شده است. نبودن نظم گسترده ناشی از گوناگونی زوایای Si-O-Si است. سیلیسیم دی‌اکسید به این دلیل به راحتی تبدیل به شیشه می‌شود که شبکه‌ی سه بعدی پیوندهای کووالانس Si-O در مذاب، با سرد کردن به سرعت شکسته و دوباره تشکیل نمی‌شوند.

شناخت علمی از رفتار فیزیکی و شیمیایی مذاب لازمه‌ی انتخاب درست و بهینه‌ی ترکیب شیشه‌سازها است و ترکیب بهینه شیشه‌سازها مهم‌ترین بنیان تکنولوژی شیشه است که منجر به افزایش بهره‌وری، بالا بردن کیفیت، کاهش هزینه و غیره می‌شود [۲]. به دلایل فوق مطالعه‌ی ساختاری و دینامیکی مذاب و شیشه سیلیس در مقیاس اتمی مورد علاقه‌ی زیادی است. از طرفی جایگزین کردن پیام‌های الکتریکی انتقال صدا و داده‌ها با پیام‌های نوری و همچنین،

^۱ Obsidian

ابداع مدارهای نوری که ممکن است جایگزین مدارهای چاپی الکترونی شوند، باعث ایجاد زمینه‌های تحقیقاتی قابل توجهی در ساخت مواد بلوری و شیشه‌ای شفاف برای انتقال و پردازش نور شده است.

۳-۱ روش‌های مطالعه‌ی آمرف

مطالعه‌ی نظری آمرف^۱ به خاطر غیر تناوبی بودن آن مشکل است. از طرفی، آمرف علی‌رغم غیر تناوبی بودن، از نوعی نظم محلی برخوردار است و کاملاً کاتوره‌ای نیست. لذا روش‌های آماری نیز نمی‌توانند خیلی مفید باشند. با میکروسکوپ‌های پیشرفته تنها می‌توان به مطالعه‌ی فواصل بزرگتر از 100 \AA پرداخت و مطالعه‌ی فواصل کوچکتر از 100 \AA نیاز به آزمایشات دقیق‌تری از قبیل پراش، طیف سنجی جذبی یا ارتعاشی، تشدید مغناطیسی و غیره دارد. پراش اشعه‌ی X، الکترون و نوترون، متداول‌ترین روش تجربی مطالعه‌ی آمرف است. اما آزمایشات پراش نیز مشکلاتی به همراه دارند که عبارتند از:

۱- هر چند نقش حلقه‌های پراش بلور تیز است ولی نقش حلقه‌های پراش نانوبلور هم مانند آمرف پهن و پخش شده است و بعضاً تشخیص آمرف از نانوبلور مشکل است.

۲- آمرف همسانگرد نیست در حالی که تابع توزیع شعاعی نمایش یک بعدی میانگینی از ساختار سه بعدی است.

۳- آزمایشات پراش حرفی برای نظم میان برد ندارند.

۴- برای مطالعه‌ی شیشه‌های چند اتمی، چند بار آزمایش و یا حتی چند نوع آزمایش لازم است.

لذا آزمایشات پراش به تنهایی برای مطالعه‌ی ساختاری آمرف کافی نیستند و به همین جهت مدل‌سازی ساختاری که یکی از راه‌های فهم منشا ساختاری تابع توزیع شعاعی^۲ و بررسی نظم میان‌برد جامدهای آمرف است، می‌تواند مکمل خوبی برای آزمایشات پراش باشد. در شکل ۱-۱ جایگاه مدل‌سازی و آزمایش در مطالعه‌ی آمرف مشخص شده است.

از انواع مدل‌های ساختاری می‌توان مدل توپ‌های پکیده‌ی کاتوره‌ای چگال^۳ که برای فلزات آمرف و بعضی مایعات استفاده شده است و یا مدل شبکه‌ی پیوسته کاتوره‌ای^۴ که در آمرف‌های کووالانس مثل شیشه‌های SiO_2 و B_2O_3 استفاده شده است، نام برد. در ابتدا مدل‌سازی به صورت دستی انجام می‌شد، مثلاً با ریختن توپ‌ها داخل توری مدل توپ‌های پکیده کاتوره‌ای چگال را با اتصال توپ‌ها و میله‌ها و با رعایت ظرفیت اتم‌ها مدل شبکه پیوسته ساخته می‌شد و پس از ساخت مدل، به مطالعه‌ی ساختار آن از طریق عکسبرداری فضایی و غیره می‌پرداختند. با پیدایش کامپیوتر و روش‌های کامپیوتری مثل روش مونت کارلو، مدل‌سازی کامپیوتری [۳] جایگزین مدل‌سازی دستی شد. اما با مدل‌سازی، تنها می‌توان ساختار استاتیک مواد را بررسی کرد. آیا روشی وجود دارد که با آن بتوان علاوه بر ساختار استاتیک، دینامیک دستگاه، مثلاً خواص ترمودینامیکی یا خواص دینامیکی را نیز بررسی کرد؟ شکل ۱-۱ به زیبایی به این پرسش پاسخ می‌دهد.

¹ amorph

² radial distribution function

³ dense random packing

⁴ continuous random network

جویندگان این سوال باید به فیزیک محاسباتی و شبیه سازی دینامیک مولکولی متوسل شوند.

۳-۱ فیزیک محاسباتی

انقلاب کامپیوتری قرن حاضر، پس از انقلاب کشاورزی ۱۰۰۰ سال قبل و انقلاب صنعتی قرن هیجدهم، سومین انقلاب دگرگون ساز دنیا است. بیشترین پیشرفت فیزیک و فن آوری در سه دهه‌ی اخیر توسط کامپیوترهای سریع امکان پذیر بوده است.

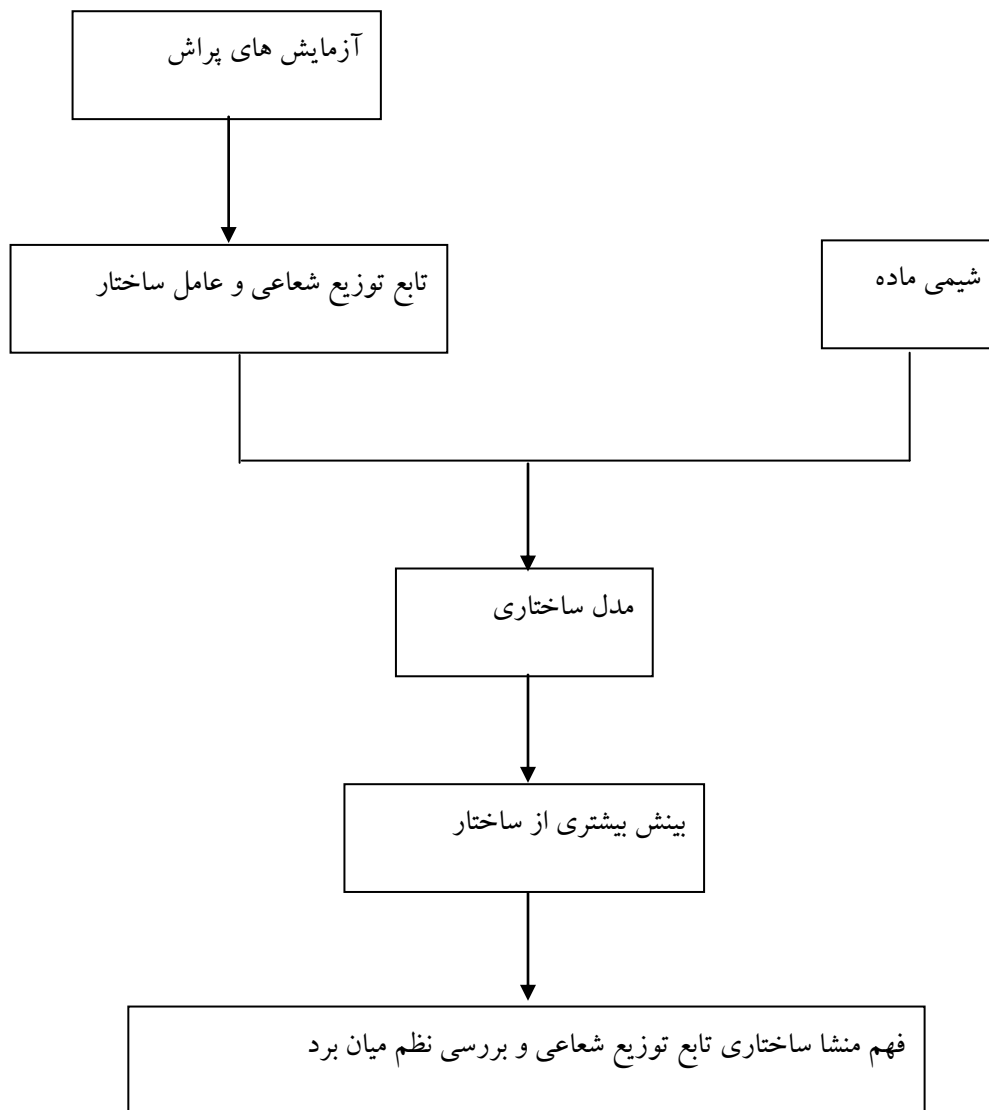
فیزیک محاسباتی جنبه‌ای از فیزیک است که دانش موجود در آن را با تحلیل محاسباتی مدل‌ها به پیش می‌برد و چنانچه در شکل ۱-۲ دیده می‌شود، همانند نظریه و تجربه، یکی از سه پایه‌ی آن است. امروزه هر شاخه‌ای از دانش یا فن از نرم‌افزارهای کامپیوتری بهره می‌برد. در فیزیک نیز نرم‌افزارهای متعددی وجود دارد، اما یک نرم‌افزار فیزیکی مورد استفاده یک محقق فیزیک، نباید برای او جعبه‌ی سیاه باشد چرا که در فیزیک هدف از محاسبات بینش است و نه اعداد. پس شاید بهترین کار استفاده از نرم‌افزارهای استاندارد و همراه با آن مطالعه‌ی الگوریتم و برنامه است و شاید به همین دلیل است که امروزه نرم‌افزارهای علمی برخلاف نرم‌افزارهای کاربردی همراه با اصل برنامه وارد بازار می‌شوند [۴].

مزیت دیگر مطالعه‌ی الگوریتم آن است که می‌توان در حالت‌های خاص به قابلیت و توانایی‌های نرم‌افزار اضافه کرد. استاندارد بودن نرم‌افزار بدان دلیل لازم است که بتوان تا حد زیادی به نتایج آن مطمئن بود. در یک مطالعه‌ی کامپیوتری پس از انتخاب مدل صحیح، نمایش درستی از سامانه نخواهیم داشت مگر با یک شبیه‌سازی مطمئن و اعتبارسازی به اندازه‌ی دقت نظریه در نتیجه‌ی مدل موثر است.

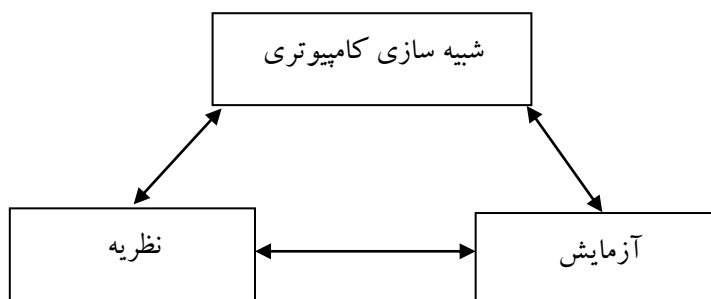
پایه دینامیک مولکولی بر اساس مدل سازی مولکولی و شبیه سازی کامپیوتری بر اساس ترمودینامیک آماری و خصوصاً "قضیه ارگودیک"^۱ است که دو متوسط زمانی و مکانی مجموعه‌ها را برابر فرض می‌نماید. شاید بتوان گفت این در راستای رسیدن به خواست مکانیک نیوتونی باشد که آرزوی پیش‌بینی آینده با دانستن نیروهای طبیعت با آگاهی از حرکت مولکول‌ها در مقیاس اتمی بود.

آیا می‌توان با دانستن قوانین فیزیک در مقیاس میکروسکوپی مانند قوانین حرکت نیوتن، رفتار گازها، مایعات و جامدات یا حتی ساختارهای ماکروسکوپی پیچیده‌تر مانند پلی‌مرها و سامانه‌های بیولوژی را فهمید؟ شبیه‌سازی کامپیوتری مدل‌های میکروسکوپی ساده از دستگاه‌های ماکروسکوپی راهی برای کمک به فهم ارتباط بین قوانین اتمی فیزیک و کمیت‌های آزمایشگاهی است. گرچه شبیه‌سازی دستگاه نوعی (شامل ۱۰^{۲۵} اتم برهم‌کنش کننده) امکان پذیر نیست، ولی شبیه‌سازی دستگاه‌هایی با ۱۰۰۰ ذره می‌تواند دانش و اطلاعات کیفی مفیدی به دست دهد.

^۱ Ergodic hypothesis



شکل ۱-۱ بررسی و مطالعه نظم ساختاری آمرف با مدل سازی



شکل ۱-۲ ارتباط بین بررسی تجربی، نظری و شبه سازی کامپیوتری

هر چند اساسی ترین توصیف ماده در مقیاس میکروسکوپی، مکانیک کوانتومی است، ولی وقتی دمای دستگاه خیلی پایین نباشد، می توان حرکت اتم های نسبتاً سنگین را با قوانین فیزیک کلاسیک توصیف کرد و از محاسبات سخت و زمان گیر شبیه سازی کوانتومی دوری جست. دینامیک مولکولی نوعی شبیه سازی کامپیوتری دستگاه های بس ذره ای به وسیله ی انتگرال گیری از معادلات حرکت نیوتن است. رشد کامپیوترهای سریع و نرم افزارهای مفصل این روش را کارآمدتر کرده است. نمونه ای از سامانه های بررسی شده با دینامیک مولکولی عبارتند:

۱. پلاسمای چگالی بالا [۵].
۲. هدایت گرمایی [۶].
۳. نمک های قلیایی، بلور مایع، جامدات اتمی [۷].
۴. تغییر فاز، ذوب تبلور و زئولیت ها [۸].
۵. آمرف ها [۹]، مایعات یونی [۱۰] و هالوژن های قلیایی [۱۱].
۶. شیشه ها: شیشه های فلوراید [۱۲].

۷

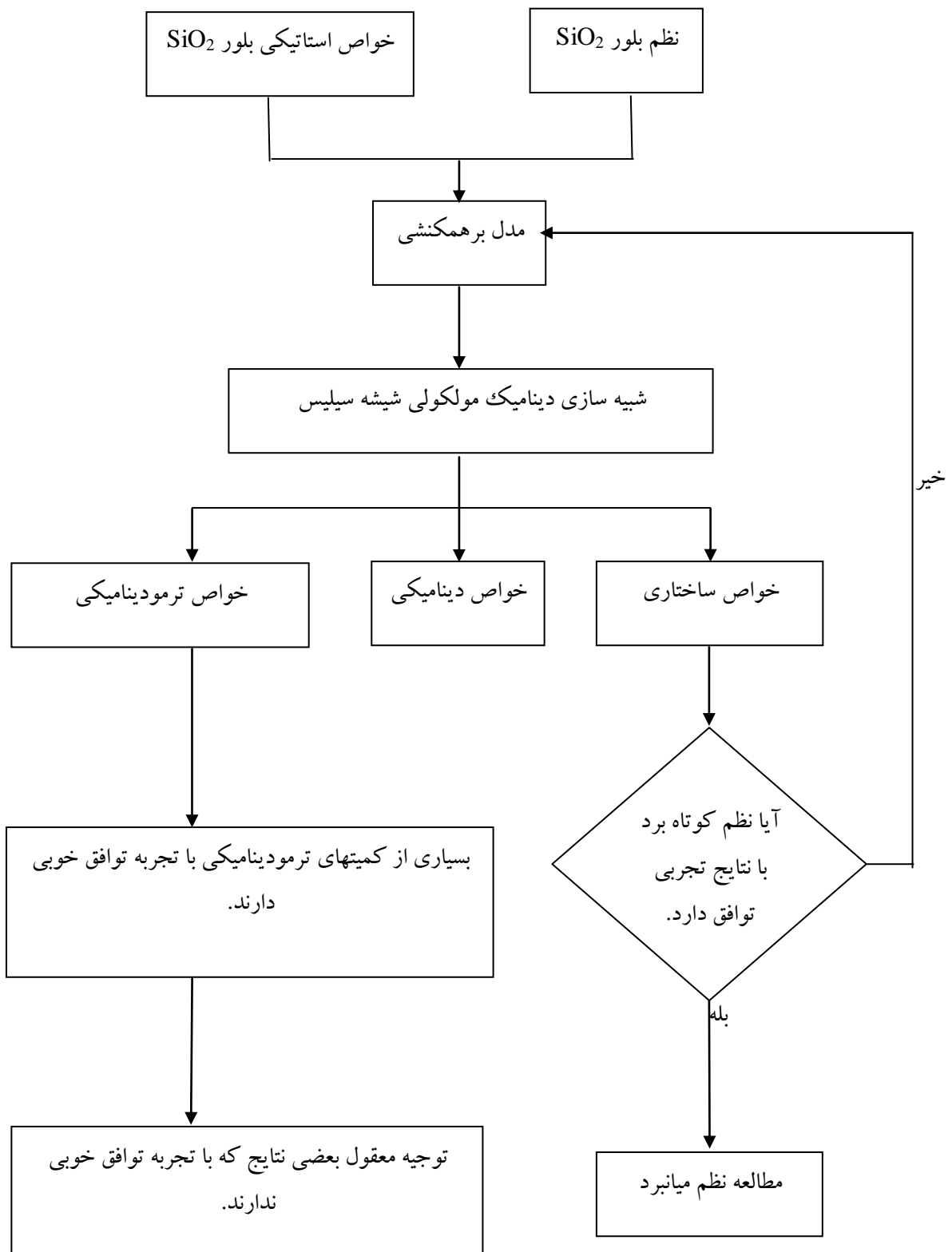
ساخت آزمایشگاهی (طبیعی) شیشه های یونی و فلزی به دلیل فقدان پیوندهای جهت دار قوی خیلی مشکل است [۱۳]، ولی شبیه سازی دینامیک مولکولی آن ها به دلیل بالا بودن آهنگ سرمایه ش به راحتی امکان پذیر است. مدل برهم کنشی در شیشه های یونی همان نیروی بلند برد کولنی همراه با نیروی دافعه ی پائولی است. مدل برهم کنشی در شبیه سازی دینامیک مولکولی شیشه، برهم کنش لنارد جونز است. به دلیل کوتاه برد بودن برهم کنش، تعداد ذرات دستگاه شبیه سازی شده می تواند به چندین هزار برسد.

شبیه سازی شیشه های اکسیدی SiO_2 یا B_2O_3 به دلیل پیوند کووالانسی سخت ترین نوع شبیه سازی شیشه است. روند مطالعه و بررسی خواص ساختاری، تراپردی و ترمودینامیکی شیشه SiO_2 در شکل ۱-۳ مشخص شده است. در شبیه سازی شیشه های کووالانس تنها با مدل نیروهای مرکزی نمی توان به شکل فضایی مناسبی دست یافت مگر با انتخاب نسبت های شعاع اتمی غیر فیزیکی. اخیراً این مشکل با تکنیک نیروهای سه ذره ای که مدلی برای پیوند کووالانسی است و پارامترهای آن از ملاحظات تجربی تنظیم می شوند، حل شده است. وودکک و دیگران با پتانسیل مرکزی یونی و با ۷۲ مولکول SiO_2 ، شیشه ی سیلیس کوچکی شبیه سازی کردند. انجل^۱ و دیگران [۱۴] با پتانسیل مرکزی یونی شیشه ی سیلیس را شبیه سازی کردند و دمای گذار شیشه ی بالایی (بین ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ کلوین) را به دست آوردند. انجل و دیگران [۱۵] تأثیر فشار را بر پخش یون های سیلیکات مطالعه کردند. میترا^۲ و همکارانش با استفاده از یک پتانسیل یونی، آمرف سیلیس شامل ۱۲۶ مولکول را شبیه سازی کردند. سپس میترا [۱۶] با همان مدل ولی با ۱۰۰۰ مولکول، شیشه ی سیلیس را شبیه سازی کرد که این نه تنها اعتبار آماری دستگاه بلکه اثر اندازه ی نمونه روی خواص فیزیکی دستگاه را نیز بهبود بخشید. ولی هیچ کدام از این مدل ها نمایش صریحی از پیوند کووالانس SiO_2 را شامل نمی شد. وصال^۳ و همکارانش [۱۷ و ۱۸] با توجه به پیوند کووالانس SiO_2 جملات برهمکنش سه

¹ Angell

² Mitra

³ Vessal



شکل ۱-۳ روند مطالعه‌ی دینامیک مولکولی شیشه‌ها

ذره ای $O-Si-O$ و $Si-O-Si$ ، به نیروهای مرکزی اضافه کردند و این مدل، تطبیق توزیع زاویه‌ی پیوندی را با نتایج تجربه بهبود داد و به تابع توزیع شعاعی قابل تطبیقی با تجربه منجر شد. امینی^۱ و همکارانش [۱۹] با مدل سه ذره‌ای دیگری ذوب و تشکیل سیلیس در فشار بالا را بررسی کردند.

شبیه سازی‌های این پایان نامه بر اساس مدل برهم کنش ارائه شده توسط وصال و همکاران است [۲۰]. مزیت این مدل پتانسیل آن است که پارامترهایش با خواص الاستیکی و دی الکتریکی بلور α -کوارتز تنظیم شده است. وصال و دیگران [۲۱] از این مدل در شبیه سازی سیلیس مذاب در فشار بالا استفاده کردند. وصال و همکارانش [۲۲] نشان دادند که استفاده از این پتانسیل به ساختار مناسبی برای شیشه سیلیس منجر می شود. همچنین با این پتانسیل رفتار مشابه آب (افزایش دانسیته در موقع ذوب) در فشار ثابت بتاکریستوبالیت^۲ دیده شده است [۲۳].

در پایان نامه‌ی حاضر سلول شبیه سازی متشکل از ۱۰۸۰ یون (۲۴۰ یون سیلیسیم، ۶۰۰ یون اکسیژن و ۲۴۰ یون فلز قلیایی) است. با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای سلول، توده ۳ بعدی شبه بی نهایت سیلیس ساخته می شود.

پس از این مقدمه، در فصل ۲ اصول دینامیک مولکولی و نرم افزار DL_POLY در حد نیاز این پایان نامه تشریح می گردد. در ابتدای فصل دوم مدل برهم کنش و دستگاه شبیه سازی دقیقاً معرفی شده است و پس از تعیین آنسامبل، گام زمانی، شرایط ترمودینامیکی، زمان به تعادل رسیدن نوع جمع آوری داده‌ها و سرانجام در فصل سوم نتایج شبیه سازی شیشه سیلیس ضمن مقایسه با نتایج تجربی و دیگر نتایج شبیه سازی آمده است.

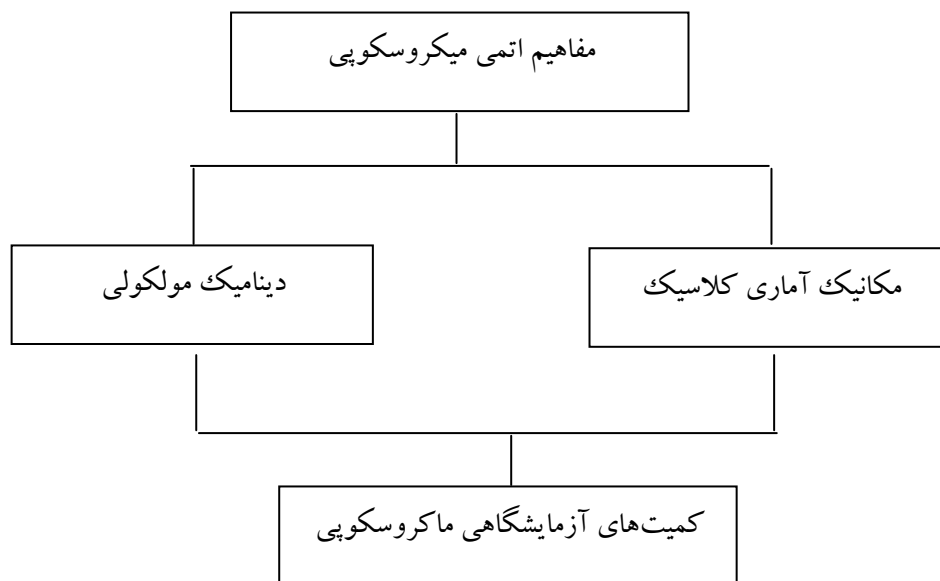
¹ Amini

² β -cristobalite

فصل دوم

دینامیک مولکولی و نرم افزار شبیه سازی DL POLY 2

در دینامیک مولکولی، حرکت کلاسیکی آنسامبلی از اتم‌ها با برهم‌کنش معلوم، مطالعه می‌شود. دینامیک مولکولی به همراه مکانیک آماری پل ارتباطی بین مفاهیم اتمی و مولکولی میکروسکوپی از یک طرف و کمیت‌های قابل اندازه‌گیری ماکروسکوپی از طرف دیگر است (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲ نقش دینامیک مولکولی در ارتباط مفاهیم اتمی و کمیت‌های قابل اندازه‌گیری

برخی از مزایای دینامیک مولکولی عبارتند از:

- ۱- شبیه‌سازی در شرایط غیر آزمایشگاهی مثل گذار پلازما به بلور در فشار و چگالی بالا
 - ۲- آزمون مدل برهم‌کنشی ذرات و بهبود آن
 - ۳- ارزیابی نظریه‌های میکروسکوپی در مقیاس‌هایی که در آزمایشگاه ممکن نیست، مثل نظریه‌های ذوب
 - ۴- کنترل آزمایش در مقیاس میکروسکوپی مثل تنظیم سختی یونها
 - ۵- هزینه‌ی کم و تقریباً بدون هزینه‌ی اجرایی
 - ۶- اعمال تغییرات لحظه‌ای متغیرهای ترمودینامیکی مثل دما، فشار و حجم
 - ۷- دسترسی به جزئیات سامانه در هر زمان
 - ۸- اندازه‌گیری‌های غیر آزمایشگاهی مانند اندازه‌گیری حجم خمیر سیلیس
- موضوع دینامیک مولکولی در اغلب کتب فیزیک محاسباتی یافت می‌شود [۲۴ و ۲۵]. در این جا بیشتر به موضوعاتی پرداخته‌ایم که به نحوی در نرم افزار دینامیک مولکولی مورد استفاده در این پایان‌نامه (DL POLY 2) استفاده شده است.

۲-۱ برهم‌کنش‌ها

در برهم‌کنش بین هر جفت ذره، $U(r)$ ، ممکن است انرژی و تکانه‌ی بین آن دو ردوبدل شود ولی انرژی داخلی آن‌ها تغییر نمی‌کند، به عبارتی همه‌ی برخوردها کشسان هستند. طبیعت برهم‌کنش‌های بین اتم‌ها الکترومغناطیسی است، اما اثرات مکانیک کوانتومی وارد می‌شوند. در اصل شکل $U(r)$ را می‌توان از اصول مکانیک کوانتومی به دست آورد ولی محاسبات مکانیک کوانتومی $U(r)$ خیلی دشوارند و کافی است شکل‌های پدیده شناختی^۱ نسبتاً ساده‌ای برای $U(r)$ انتخاب کنیم. مواد بی‌نظم زیادی وجود دارند که پتانسیل مناسبی برای برهم‌کنش بین مولکولی آن‌ها عرضه نشده است [۱] و این مهم‌ترین مشکل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. همه‌ی برهم‌کنش‌ها نیروی جاذبه دارند، حتی گازها نیز در دماهای نسبتاً پایین مایع می‌شوند. در اتم‌هایی با پوسته‌های الکترونی بسته، نیروی جاذبه، ناشی از افت و خیز در دو قطبی‌های لحظه‌ای هر اتم است. این نیرو به نیروی جاذبه‌ی وان دروالس موسوم است و به شکل زیر است.

$$U(r) = -C/r^6 \quad (1-2)$$

که در آن ثابت C بستگی به انرژی یونیزاسیون اتم‌ها و اندازه‌ی آنها دارد. وقتی دو اتم آن قدر به هم نزدیک شوند که بین پوسته‌های الکترونی آن‌ها هم‌پوشانی حاصل شود، نیروی دافعه‌ی موثری به دلیل اصل طرد پائولی حاصل می‌شود که خیلی سریع با کاهش فاصله افزایش می‌یابد. شکل‌های پدیده شناختی انرژی پتانسیل هر دو جاذبه و دافعه را شامل می‌شود. به طور کلی می‌توان برهم‌کنش‌ها را مجموع جملات برهم‌کنش یک ذره‌ای حاصل از میدان

¹ phenomenological

خارجی، برهم کنش دو ذره‌ای نیروهای مرکزی، برهم کنش سه ذره‌ای حاصل از گشتاورهای مولکولی و ... دانست. اغلب اثر میدان‌های خارجی نادیده گرفته می‌شود.

۱-۱-۲ نیروهای مرکزی

به طور کلی می‌توان نیروهای مرکزی را به دو دسته‌ی برهم کنش‌های دور برد کولنی و برهم کنش‌های کوتاه برد تقسیم کرد. مدل‌های برهم کنشی کوتاه برد متعددی ارائه شده که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

۱- لئارد جونز

این پتانسیل به شکل زیر است

$$U(r) = A/r^{12} - C/r^6 \quad (۲-۲)$$

که در آن A ثابت دافعه و B ثابت جاذبه و جمله‌ی اول، دافعه‌ی پائولی و جمله‌ی دوم، جاذبه‌ی وان دروالس است.

۲- باکینگهام

پتانسیل باکینگهام^۱ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U(r) = A \exp(-r/\rho) - C/r^6 \quad (۳-۲)$$

که A ثابت دافعه و B ثابت جاذبه و ρ دانسیته است. بار دافعه‌ی پائولی به صورت نمایی در نظر گرفته شده است. نقص پتانسیل باکینگهام آن است که وقتی خیلی به مبدا نزدیک می‌شویم جمله‌ی جاذبه‌ی وان دروالس بر جمله‌ی دافعه‌ی پائولی غالب می‌شود و پتانسیل منفی بی‌نهایت خواهد شد! این نقص در مدل پتانسیل باکینگهام چهار قسمتی برطرف شده است.

۳- پتانسیل باکینگهام ۴ قسمتی

شکل این پتانسیل به صورت زیر است،

$$E_{ij} = \begin{cases} A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) & r_{ij} < r_1 \\ A_1 r_{ij}^5 + B_1 r_{ij}^4 + C_1 r_{ij}^3 + D_1 r_{ij}^2 + E_1 r_{ij} + F_1 & r_1 < r_{ij} < r_2 \\ p_1 r_{ij}^3 + Q_1 r_{ij}^2 + R_1 r_{ij} + S_1 & r_2 < r_{ij} < r_3 \\ -C_{ij}/r_{ij}^6 & r_3 < r_{ij} < r_c \end{cases} \quad (۴-۲)$$

که r_{ij} فاصله‌ی بین i و نزدیک‌ترین ذره j و r_c فاصله‌ی قطع است. تابع در فواصل r_1 و r_2 و r_3 با تابعی اسپلاین^۲ شده است به طوری که انرژی و مشتق‌های اول و دوم آن‌ها پیوسته باشد. تابع در r_2 دارای می‌نیم است.

^۱ Buckingham

^۲ spline

۴- مدل پتانسیل اسمیت

مدل پتانسیل به کار رفته در شبیه‌سازی‌های دی‌سیلیکات‌ها توسط اسمیت و گریو پیشنهاد گردیده است [۲۶]. این پتانسیل بر اساس پتانسیل وصال و همکارانش بوده [۲۳] و شامل برهم‌کنش‌های دو ذره ای و سه ذره‌ای است. برهم‌کنش‌های بین یون‌های مثبت (مانند Na^+ و Si^{+4}) به صورت کولنی در نظر گرفته شده است. برهم‌کنش دو ذره‌ای همان پتانسیل باکینگهام ۴ قسمتی (معادله ۲-۴) است. در پتانسیل معرفی شده توسط اسمیت، برهم‌کنش‌های سه ذره‌ای (برای $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ و $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) بصورت پتانسیل‌های زاویه-پیوندی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$V_{ijk}(r_{ij}, r_{jk}) = V_{ijk} \exp[-(r_{ij}^{\wedge} + r_{jk}^{\wedge})/r_{\text{cut}}^{\wedge}] \quad (5-2)$$

V_{ijk} همان پتانسیل سه ذره ای وصال است که به صورت زیر نوشته می‌شود (θ زاویه پیوند است):

$$V_{ijk} = k \left[\theta^a (\theta - \theta_0)^2 (\theta + \theta_0 - 2\pi)^2 - \frac{a}{2} \pi^{a-1} (\theta - \theta_0)^2 (\pi - \theta_0)^3 \right] \quad (6-2)$$

و در یک تابع نمایی ضرب شده است. مزیت این تابع در آن است که پس از یک شعاع تعیین شده به طور پیوسته به صفر میل می‌کند.

E^c یا انرژی کولنی دوربرد کل برابر است با:

$$E^c = \sum_i \sum_j \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \quad (7-2)$$

اما مجموع فوق نامتناهی است زیرا جمله $1/r_{ij}$ دوربرد است و شعاع قطع مناسبی، نمی‌توان برای آن تعریف کرد. در بسیاری از شبیه‌سازی‌ها به خاطر کم نمودن هزینه‌ی شبیه‌سازی از اثر پتانسیل‌های دوربرد پس از یک فاصله‌ی معین (شعاع قطع) صرف‌نظر می‌شود. این روش هر چند به سرعت‌تر شدن عملیات کمک می‌کند ولی منجر به خطاهایی نیز می‌گردد. نرم افزار DL POLY برای غلبه بر این خطا از روش اوالد (Ewald) که متداول‌ترین روش برای این منظور است استفاده می‌کند.

۲-۲- روش اوالد :

روش اوالد^۱ روشی برای محاسبه‌ی انرژی‌های برهم‌کنش (خصوصاً "الکترواستاتیکی") سامانه‌های پر یودی (مانند کریستال‌ها) است. چون انرژی‌های الکترواستاتیکی شامل هر دو انرژی کوتاه‌برد (که سریعاً همگرا می‌گردد) و انرژی بلندبرد (که همگرا نمی‌گردد) است، در این روش انرژی به دو دسته‌ی کوتاه‌برد ($U_{\text{sr}}(r)$) و بلند‌برد ($U_{\text{lr}}(r)$) تقسیم می‌شود.

$$U(r) = U_{\text{lr}}(r) + U_{\text{sr}}(r) \quad (8-2)$$

¹ Ewald method

که در این روش انرژی بلند برد فضای واقعی با یک تبدیل فوریه به یک حاصل جمع در فضای فوریه برده می شود. مزیت این روش همگرایی سریع تبدیل فوریه در مقایسه با فضای غیر فوریه آن است.

۳-۲- آنسامبل‌ها در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی :

اندازه‌گیری خواص تجربی تعادلی و انتقالی سیالات در شرایط مختلف مانند دما و فشار ثابت انجام می‌شود. یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را نیز می‌توان تحت چنین شرایطی انجام داد. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی معمولاً در آنسامبل‌های^۱ آماری NVT، NVE، و یا NPT انجام می‌شوند. چون بیشتر شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در دو آنسامبل میکروکانونیکال^۲ (NVE) و آنسامبل کانونیکال^۳ (NVT) انجام می‌گیرد به این دو آنسامبل می‌پردازیم.

۳-۲-۱ آنسامبل میکروکانونیکال (NVE)

در ساده‌ترین شبیه‌سازی V حجم سلول شبیه‌سازی ثابت نگه داشته می‌شود و با انتگرال‌گیری از معادلات حرکت نیوتن، صرف‌نظر از خطاهای محاسباتی (خطای برشی، خطای انتگرال‌گیری و خطای کامپیوتر)، انرژی E انرژی دستگاه ثابت خواهد ماند. در این حالت میانگین‌گیری زمانی کمیت‌های فیزیکی هم ارز با میانگین آنسامبل میکروکانونیکال NVE است. این آنسامبل، آنسامبل پیش فرض در دینامیک مولکولی است زیرا معادلات حرکت نیوتنی را پایسته نگه می‌دارد. حرکت ذرات، انرژی آنسامبل را تحت تأثیر قرار نمی‌دهند و لذا انرژی ثابت باقی می‌ماند. در واقع با حل معادلات حرکت نیوتنی، آنسامبل میکروکانونیکال به طور خودکار ایجاد می‌گردد. در این آنسامبل، حجم، تعداد ذرات و انرژی ثابت هستند. از نظر علمی شبیه‌سازی در این آنسامبل از اهمیت کمی برخوردار است، زیرا معمولاً ثابت نگه داشتن دما مطلوب‌تر از ثابت نگه داشتن انرژی است.

۳-۲-۲ آنسامبل کانونیکال NVT

در دینامیک مولکولی، ثابت بودن دما به معنی ثابت بودن انرژی جنبشی است. می‌توان با تنظیم انرژی جنبشی متوسط ذرات، دما را طی شبیه‌سازی ثابت نگه داشت. طبیعی است در این حالت انرژی ثابت نیست زیرا سرعت‌ها در هر گام تغییر می‌کنند و بسته به آنکه در عددی بزرگ‌تر از واحد یا کوچک‌تر از واحد ضرب شوند، دستگاه گرم یا سرد می‌شود. از نظر فیزیکی این نوع شبیه‌سازی معادل آن است که یک منبع گرمایی با دمای ثابت T به دستگاه مرتبط است. در شبیه‌سازی تعادل معادل آن است که همه اتم‌های سامانه تندتر یا کندتر می‌شوند، به عبارتی در شبیه‌سازی فرایند گرم شدن یا سرد شدن همگن است. عدم تعادل در این حالت می‌تواند علاوه بر شرایط اولیه، به خاطر تبادل گرمایی نیز باشد. برای مثال، در آزمایشگاه بلافاصله پس از آنکه دستگاه را به منبع گرمایی با دمای T وصل کنیم به خاطر اختلاف دمای دستگاه و منبع، گرما بین این دو ردوبدل می‌شود و زمانی که دمای دستگاه برابر با T شد، تعادل گرمایی حاصل می‌شود.

¹ ensembles

² microcanonical ensemble

³ canonical ensemble

۲-۴ تعادل در شبیه‌سازی

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای (بخش ۲-۶) N تعداد اتم‌های پایه سلول شبیه‌سازی در همه حالت‌ها ثابت است. در ادامه‌ی این بخش خواهیم دید عدم تعادل در شبیه‌سازی مشابه آزمایشگاه است با این تفاوت که زمان طی شدن مرحله‌ی گذار و رسیدن به تعادل در شبیه‌سازی بسیار بیشتر از مقدار آزمایشگاهی است.

۲-۴-۱ دما و تثبیت آن

تعریف دمای لحظه‌ای $T(t)$ از قضیه هم‌بخشی^۱ به صورت زیر است.

$$\frac{3}{2} N k_B T(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \langle v_i^2(t) \rangle \quad (۹-۲)$$

سمت راست عبارت ۲-۹ انرژی جنبشی کل دستگاه است، k_B ثابت بولتسمان و $3N$ تعداد درجات آزادی دستگاه است. دمای لحظه‌ای در آنسامبل میکروکانونیکال افت و خیز می‌کند و T دمای ماکروسکوپی با میانگین‌گیری زمانی از دمای لحظه‌ای به دست می‌آید.

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i \langle v_i^2(t) \rangle \quad (۱۰-۲)$$

معادله ۲-۱۰ مثالی از رابطه‌ی یک کمیت ماکروسکوپی (دما) با میانگین‌گیری زمانی کمیت میکروسکوپی (انرژی جنبشی) است و حاصل یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی NVE تعیین $T(E)$ ، یعنی دما به عنوان تابعی از انرژی است.

$$V_i \rightarrow f_T V_i, i = 1, N \quad (۱۱-۲)$$

این بدان معنی است که در هر گام دستگاه گرما می‌گیرد یا می‌دهد تا به دمای منبع برسد. f_T ، ضریب سرعت‌ها در هر گام از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$f_T = \sqrt{T_0/T} \quad (۱۲-۲)$$

که در آن T_0 دمای هدف و T دمای دستگاه است.

۲-۵ فشار

فشار همان نیروی عمودی وارد بر سطح فرضی در دستگاه است و می‌توان آن را به دو قسمت فشار حرارتی و فشار برهم‌کنشی تقسیم کرد.

^۱ equipartition principle

۲-۵-۱ فشار حرارتی:

اگر فرض کنیم که ذرات هیچ برهم کنشی با یکدیگر ندارند (گاز ایده آل)، آنگاه ذرات به خاطر حرکت و جنبش شان، فشاری به هر سطح فرضی داخل ظرف وارد می‌سازند. این فشار در نظریه جنبشی محاسبه شده است.

$$PV = \frac{2}{3} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle = Nk_B T \quad (۱۳-۲)$$

که در آن علامت $\langle \dots \rangle$ به معنی میانگین گیری روی زمان است. معادله ی ۲-۱۳ می گوید فشار ذرات گاز ایده ال در صفر که دارای هیچ حرکت یا جنبشی نیست، صفر است.

۲-۵-۲ فشار برهم کنشی

دیدیم که در دمای صفر مطلق فشار حرارتی ذرات گاز ایده ال صفر است. ولی آیا در یک مدل واقعی تری از ذرات یعنی مدلی که در آن ذرات به نوعی با هم برهم کنش می کنند، آیا باز هم ذرات در صفر مطلق فشاری ندارند؟! با کمی تعمق می توان فهمید که چنین نیست و در صفر مطلق هم فشاری موسوم به فشار برهم کنشی داریم. فشار برهم کنشی ذرات از قضیه ی ویريال به دست می آید.

$$PV = -\frac{1}{3} \langle \psi \rangle \quad (۱۴-۲)$$

که در آن ψ ویريال دستگاه نامیده می شود. ویريال از جنس انرژی است و برابر است با

$$\psi = \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \cdot \frac{\partial E_{ij}}{\partial r_{ij}} = -\sum_i \sum_{j>i} r_{ij} F_{ij} \quad (۱۵-۲)$$

علامت $\langle \dots \rangle$ به معنی میانگین گیری روی زمان و یا هم ارز آن میانگین گیری آنسامبل است. وقتی اندازه ی نیروی برهم کنشی جفت ذره i و j تمایل به جذب یکدیگر داشته باشند، سهم برهم کنش آن ها در فشار استاتیکی منفی است. به طور کلی وقتی برهم کنش همه ی ذرات را در نظر بگیریم، اگر دستگاه تمایل به افزایش حجم داشته باشد، فشار استاتیکی مثبت است و اگر دستگاه تمایل به کاهش حجم داشته باشد، فشار استاتیکی منفی است.

۲-۵-۳ فشار در دینامیک مولکولی

فشار حرارتی مربوط به حالتی بود که بین ذرات برهم کنشی نداشتیم و فشار برهم کنش برای حالتی است که دما صفر مطلق است. در دینامیک مولکولی هم برهم کنش بین ذرات وجود دارد و هم دما صفر مطلق نیست، لذا هم فشار حرارتی داریم و هم فشار برهم کنشی که از رابطه ی زیر به دست می آید.

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \langle \psi \rangle \quad (۱۶-۲)$$

که در آن ψ ویريال دستگاه از رابطه ی ۲-۱۵ به دست می آید.

افت و خیز آماری فشار به دلیل محدودیت تعداد ذرات در شبیه سازی دینامیک مولکولی بسیار زیادتر از افت و خیز آماری دما است و اندازه گیری خوب فشار منوط به زیاد بودن تعداد ذرات و همچنین میانگین گیری دراز مدت زمانی است.

۶-۲ شرایط مرزی دوره ای:

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

$$\frac{N^{\frac{1}{3}} \times N^{\frac{1}{3}}}{N} = N^{-\frac{1}{3}} \quad (۱۷-۲)$$

وقتی N خیلی بزرگ باشد، این تعداد نسبی ذرات نزدیک سطح ($N^{-\frac{1}{3}}$) خیلی ناچیز خواهد بود. ولی تعداد ذرات در یک شبیه‌سازی کامپیوتری محدود به $10^2 - 10^6$ است، لذا کسر ذرات نزدیک به سطح برای این دستگاه کوچک نخواهد بود. پس اگر دستگاه منزوی در نظر گرفته شود، نمی‌توان یک شبیه‌سازی واقعی از دستگاه ماکروسکوپی ارائه داد. ساده‌ترین راه برای کمینه کردن اثرات سطح و شبیه‌سازی نزدیک‌تری به دستگاه ماکروسکوپی، استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای^۱ است. یعنی دستگاه، سلولی با سطوح تصوری در نظر گرفته می‌شود، بطوری که اگر ذره‌ای از یک سطح سلول خارج شود، ذره‌ی دیگری با همان بردار سرعت از سطح مقابل وارد سلول می‌شود. به این ترتیب چگالی دستگاه ثابت نگه داشته می‌شود، بنابراین با حذف سطح به دستگاه ماکروسکوپی نزدیک‌تر می‌شویم. باید توجه کرد که در این مورد لفظ جعبه مناسب نیست زیرا وقتی می‌گوییم جعبه، یک مرز فیزیکی به نظر می‌رسد، یعنی ذراتی که داخل یک ظرف هستند و با دیواره‌های آن ظرف برهم‌کنش می‌کنند، در حالی که در شرایط مرزی دوره‌ای چنین نیست و دیواره‌های فیزیکی وجود ندارد. به همین جهت به جای واژه جعبه شبیه‌سازی، از واژه سلول شبیه‌سازی استفاده می‌شود. کاربرد شرایط مرزی به این معنی است که سلول^۲ شبیه‌سازی بی‌نهایت مرتبه تکرار می‌شود. به عبارتی حجم کوچک سلول شبیه‌سازی مرکزی بخشی از دستگاه (توده ۳ بعدی نامتناهی) است.

۷-۲ معیار نزدیکترین تصویر همسایه

در اصل نیروی وارد به هر ذره از بی‌نهایت سهم برهم‌کنشی تشکیل می‌شود. ولی در برهم‌کنش‌های کوتاه برد می‌توان تعداد برهم‌کنش‌ها را با معیار نزدیک‌ترین (کم‌ترین) تصویر کاهش دهیم. به این صورت که یک ذره در سلول مرکزی با هر ذره دیگر در سلول مرکزی یا با نزدیکترین تصویرش برهم‌کنش می‌کند. ورلت روشی برای افزایش سرعت برنامه‌های شبیه‌سازی پیشنهاد کرد [۲۸]. کره‌ی قطع پتانسیل یک اتم خاص با یک کره‌ی بزرگ‌تر با شعاع لیست^۳ محاصره شده است (شکل ۲-۲). در اولین مرحله از شبیه‌سازی یک لیست از همه‌ی همسایه‌های اتم ساخته می‌شود که فاصله‌ی جفت برای آن درون لیست می‌باشد. در تمام گام‌های زمانی کم MD فقط جفت‌های ظاهر شده در لیست در جریان عادی نیرو چک می‌شوند. گاه‌گاهی این فهرست دوباره ساخته می‌شود.

¹ periodic boundary conditions

² cell

³ list