

پروژه‌ی فیزیک محاسباتی

دینامیک ملکولی دو بعدی

نام استاد: دکتر ابراهیم فولادوند

نام تهیه کنندگان:

۱. رضا فرهادی‌فر

۲. محمد اولین چهارسوقی

۳. نرگس رضوانی

مقدمه

برنامه‌ای که ما نوشته‌ایم دینامیک ملکولی است. در اکثر متون بحث MD (دینامیک مولکولی) بعد از مبحث Monte - Carlo مطرح شده است. الگوریتم MC (Monte - Carlo) برای مطالعه‌ی خواص تعادلی یک سیستم بسیار مناسب است. اما سوالات بسیار زیادی هستند که به وسیله‌ی این متد به پاسخ آن‌ها نمی‌توان دست یافت. به طور مثال، فرض کنید بخواهیم بدانیم که بعد از یک تغییر ناگهانی در دما، چقدر طول می‌کشد که سیستم به تعادل برسد، در این حالت این روش پاسخگو نیست. هم‌چنین با این روش نمی‌توان گفت که زمان واقعی که طول می‌کشد تا از یک میکرو حالت به یک میکرو حالت دیگر برویم، چقدر است.

یک راه برای برخورد با چنین مسئله‌ای این است که مستقیم، دینامیک مسئله را بوسیله‌ی معادلات حرکت میکروسکوپی بدست آوریم. این مطلب فلسفه‌ی تکنیک MD است. ایده‌ی اصلی این است که از نوشتن معادلات حرکت برای تک‌تک جرم‌ها استفاده می‌شود. در واقع در اینجا جعبه‌ای در نظر گرفته می‌شود که ملکول‌ها در آن قرار دارند و ملکول‌ها در آن بر اساس پتانسیلی که بین آن‌ها برقرار است حرکت می‌کنند و با یکدیگر و دیواره‌های جعبه (دیواره‌های جعبه را در ادامه، در قسمت شرایط مرزی بیشتر توضیح خواهیم داد). برهمکنش دارند.

برای شبیه‌سازی چنین سیستمی، ابتدا قانون دوم نیوتن را برای تمامی ملکول‌ها می‌نویسیم و از روی آن مکان و سرعت تمام ملکول‌ها را بر حسب زمان بدست می‌آوریم. نوع سوالاتی که با این روش می‌توان به آن‌ها پاسخ داد، عبارتند از: گذار فاز مایع، زمان و سرعت (نرخ) رسیدن به تعادل بعد از ایجاد یک تغییر ناگهانی و بحث پخش و ضرایب پخش.

پایه‌های MD

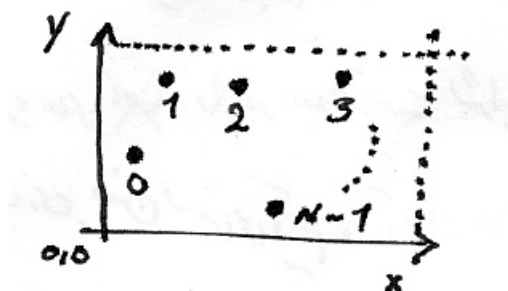
— قوانین مکان و حرکت حاکم بر MD در این برنامه

در واقع یک سیستم فیزیکی متشکل از کلیه‌ی مختصه‌های مکان است که به صورت زیر نشان داده شده است

$$\{r_i = (x_i, y_i, z_i) | x_i, y_i, z_i \in R, i = 0, \dots, N-1\} \quad (1)$$

که x, y, z سه مختصه‌ی فضای سه بعدی دکارتی هستند و R مجموعه‌ی اعداد حقیقی می‌باشد. i از 0 تا $N-1$ در نظر گرفته شده است، که بیانگر N ذره‌ی موجود در برنامه می‌باشد. از آنجایی که برنامه‌ی ما یک MD دو بعدی

است، از x و y برای نشان دادن مکان در این بعد استفاده می‌کنیم و هم‌چنین N تعداد ذرات می‌باشد.



شکل ۱: نمایی از جعبه‌ی برنامه.

شکل بالا نمایی از جعبه‌ی برنامه است که در آن مبدا مختصات و هم‌چنین جهت x, y مشخص شده است.

رابطه‌ای که برای سرعت و برای شتاب در این سیستم داریم به صورت زیر است

$$\vec{v}_i(t) = \dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{d\vec{r}}{dt} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta} \quad (2)$$

$$\vec{a}_i(t) = \ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\vec{v}_i(t + \Delta t) - \vec{v}_i(t)}{\Delta} \quad (3)$$

در روابط بالا $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j}$. در برنامه از پتانسیل لنارد جونز استفاده شده است، لذا با توجه به رابطه‌ی $F = -du/dr$ و $F = ma$ و اینکه $m = 1$ در نظر گرفته شده است، بنابراین، شتاب را در برنامه بوسیله‌ی مشتق‌گیری مکانی از پتانسیل لنارد جونز محاسبه کرده‌ایم.

معادله‌ی حاکم بر سیستم ذرات در برنامه، قانون دوم نیوتن می‌باشد که در آن m را ۱ فرض کرده‌ایم.

$$m\ddot{\vec{r}}_i(t) = \vec{F}_i(t) \quad (4)$$

— انرژی پتانسیل

انرژی پتانسیل استفاده شده در برنامه، پتانسیل لنارد — جونز می‌باشد. در واقع بوسیله‌ی پتانسیل لنارد — جونز نیروهایی که ذرات به یکدیگر وارد می‌کنند را بدست می‌آوریم

$$\vec{F}_k = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} V(\text{vecr}^N) = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_k}, \frac{\partial V}{\partial y_k}, \frac{\partial V}{\partial z_k} \right) \quad (5)$$

پتانسیل لنارد — جونز به صورت زیر مطرح می‌شود

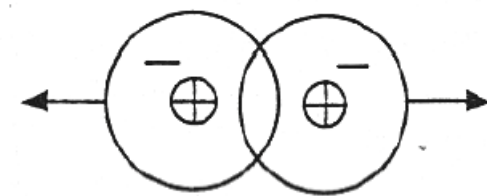
$$V(\vec{r}^N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) = \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} u(|\vec{r}_{ij}|) \quad (6)$$

به طوری که $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ فاصله‌ی نسبی ذرات i, j می‌باشد و $u(r)$ به صورت زیر است

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7)$$

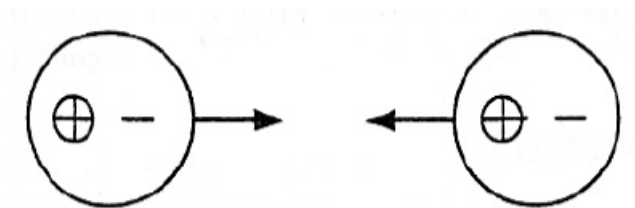
در این جا محاسبات ریاضی مربوط به محاسبه‌ی نیروها را جداگانه در خارج از برنامه انجام داده‌ایم و نتایج لازم را در برنامه وارد کرده‌ایم.

پتانسیل لنارد – جونز که در اینجا استفاده شده است، در واقع بیانگر یک دافعه‌ی کوتاه برد (عبارت اول در رابطه‌ی (7)) و یک جاذبه‌ی بلند برد (عبارت دوم در رابطه‌ی (7)) است. دافعه‌ی کوتاه برد ناشی از اصل طرد پائولی می‌باشد که الکترون‌ها نمی‌توانند یک مکان را اشغال کنند که در نتیجه باعث بوجود آمدن یک دافعه بین ذرات می‌شود.



شکل ۲: دافعه‌ی کوتاه برد.

جاذبه‌ی بلند برد ناشی از قطبی شدن الکترون حول هسته و تغییر توزیع می‌باشد که باعث ایجاد نیروهای الکتروستاتیک بین ذرات می‌شود.



شکل ۳: دافعه‌ی بلند برد.

— واحدها

برای کاهش خطای round off بهتر است واحدها را به گونه‌ای انتخاب کنیم که مقادیر محاسبه شده نه خیلی کوچک باشند و نه خیلی بزرگ. از آنجایی که مقادیر متناظر فاصله و انرژی برای یک مایع در واحد SI بسیار کوچک است، لذا پارامترهای لنارد — جونز δ و ϵ را به ترتیب به عنوان واحدهای فاصله و انرژی در نظر می‌گیریم. هم‌چنین واحد جرم را اتم در نظر می‌گیریم و با m نشان می‌دهیم. بقیه‌ی مقادیر را می‌توان بر حسب این مقادیر نوشت که در جدول زیر آمده است.

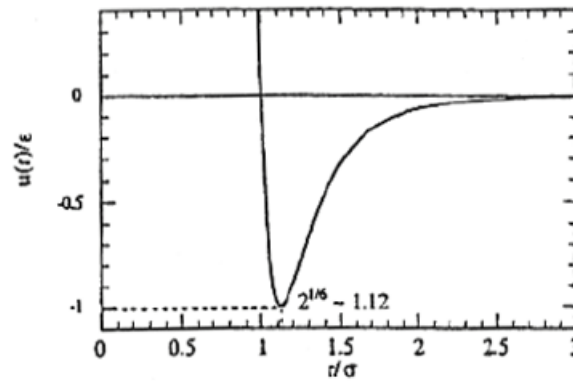
values for Argon	unit	quantity
$3.4E - 10 m$	σ	length
$1.65E - 21 J$	ϵ	energy
$6.69E - 26 kg$	m	mass
$2.17E - 12 s$	$\sigma(m/\epsilon)^{1/2}$	Time
$1.57E + 2 m/s$	$(\epsilon/m)^{1/2}$	velocity
$4.85E - 12 N$	ϵ/σ	force
$1.43E - 2 N/m$	ϵ/σ^2	pressure
$12 \circ K$	ϵ/k	temperature

به طور خلاصه معادلات نیوتن نرمالایز شده برای اتم‌هایی که تحت پتانسیل لنارد — جونز با یکدیگر برهم‌کنش دارند، به صورت زیر است

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} = \vec{a}_i V(\vec{r}^N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (8)$$

$$u(r) = \epsilon \left(\frac{1}{r}^{12} - \frac{1}{r}^6 \right) \quad (9)$$

و همانطور که می‌بینید ما در برنامه از کمیت‌های بالا استفاده کرده‌ایم. شکل زیر، پتانسیل نرمالایز شده‌ی لنارد — جونز را بر حسب فاصله نشان می‌دهد. r_0 جایی است که انرژی کمینه مقدار خود را دارد و $u(r_0)$ به صورت زیر بدست می‌آید



شکل ۴: تابع نرمالایز شده‌ی پتانسیل لِنارد - جونز.

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \Rightarrow r_0 = 2^{1/6} \approx 1.12 \quad (10)$$

$$u(r_0) = \epsilon \left(\frac{1}{r_0^{12/6}} - \frac{1}{r_0^{6/6}} \right) = -1 \quad (11)$$

— گسسته سازی

برای اینکه بتوانیم مسئله‌ای را بوسیله‌ی کامپیوتر حل کنیم لازم است که آن را گسسته سازی کنیم، بنابراین به جای در نظر گرفتن

$$(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)) \quad for \quad \geq 0 \quad (12)$$

برای زمان پیوسته، رشته‌ی گسسته‌ی زیر را در نظر می‌گیریم

$$(\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)) \mapsto (\vec{r}_i(Dt), \vec{v}_i(Dt)) \mapsto (\vec{r}_i(2Dt), \vec{v}_i(2Dt)) \mapsto \dots \quad (13)$$

اما سوالی که در اینجا مطرح می‌شود این است که چگونه حالت بعدی $(\vec{r}_i(t+Dt), \vec{v}_i(t+Dt))$ را از روی حالت اولیه‌ی $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t))$ پیش بینی کنیم. برای حل این سوال، گسسته سازی ورله را بکار می‌بریم. می‌آییم و ابتدا از بسط تیلور زیر استفاده می‌کنیم

$$f(x_0 + h) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{h^n}{n!} \left. \frac{d^n f}{dx^n} \right|_{x=x_0} = f(x_0) + h \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x=x_0} + \frac{h^3}{3!} \left. \frac{d^3 f}{dx^3} \right|_{x=x_0} + \dots \quad (14)$$

که مقدار $x_0 + h$ را بر حسب x_0 و مشتقاتش بیان می‌کند.

$$\vec{r}_i(t + Dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)Dt + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)Dt^2 + \dots$$

$$\begin{aligned}
-\vec{r}_i(t-Dt) &= \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)Dt + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)Dt^2 + \dots \\
\Rightarrow \vec{r}_i(t+Dt) + \vec{r}_i(t-Dt) &= 2\vec{r}_i(t) + \vec{a}_i(t)Dt^2 \\
\Rightarrow \vec{r}_i(t+Dt) &= 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-Dt) + \vec{a}_i(t)Dt^2
\end{aligned} \tag{۱۵}$$

برای بدست آوردن سرعت به صورت زیر عمل می‌کنیم

$$\begin{aligned}
\vec{r}_i(t+Dt) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)Dt + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)Dt^2 + \dots \\
-\vec{r}_i(t-Dt) &= \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)Dt + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)Dt^2 + \dots \\
\Rightarrow \vec{r}_i(t+Dt) - \vec{r}_i(t-Dt) &= 2\vec{v}_i(t)Dt \\
\Rightarrow \vec{v}_i(t) &= \frac{\vec{r}_i(t+Dt) - \vec{r}_i(t-Dt)}{2Dt}
\end{aligned} \tag{۱۶}$$

بنابراین معادلات گسسته سازی الگوریتم ورله به صورت زیر است

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t+Dt) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-Dt) + \vec{a}_i(t)Dt^2 \\ \vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+Dt) - \vec{r}_i(t-Dt)}{2Dt} \end{cases} \tag{۱۷}$$

مشکلی که در این برنامه وجود دارد این است که تا زمانی که مختصات را در $t+Dt$ نداشته باشیم، نمی‌توانیم سرعت را در لحظه‌ی t محاسبه کنیم. با تغییر کوچکی در الگوریتم بالا (که در واقع تبدیل می‌شود به الگوریتم ورله سرعت) با داشتن $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t))$ می‌توانیم $(\vec{r}_i(t+Dt), \vec{v}_i(t+Dt))$ را بدست آوریم.

— گسسته سازی ورله سرعت

معادلات گسسته سازی ورله سرعت به صورت زیر است که اثبات آن را در ادامه می‌آوریم

$$\vec{r}_i(t+Dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)Dt + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)Dt^2 \quad \vec{v}_i(t+Dt) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t+Dt)}{2}Dt \tag{۱۸}$$

اثبات

رابطه‌ی اول را برای t و $t+Dt$ می‌نویسیم و از هم کم می‌کنیم

$$\begin{aligned}
\vec{r}_i(t+2Dt) &= \vec{r}_i(t+Dt) + \vec{v}_i(t+Dt)Dt + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t+Dt)Dt^2 \\
-\vec{r}_i(t+Dt) &= -\vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)Dt - \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)Dt^2
\end{aligned} \tag{۱۹}$$

بنابراین

$$\vec{r}_i(t + \gamma Dt) - \vec{r}_i(t + Dt) = \vec{r}_i(t + Dt) - \vec{r}_i(t) + (\vec{v}_i(t + Dt) - \vec{v}_i(t))Dt + \frac{\vec{a}_i(t + Dt) - \vec{a}_i(t)}{\gamma} Dt^2 \quad (20)$$

بوسیله ی رابطه ی دوم می آیم و سرعت را حذف می کنیم

$$\vec{r}_i(t + \gamma Dt) - \vec{r}_i(t + Dt) = \vec{r}_i(t + Dt) - \vec{r}_i(t) + \left(\frac{\vec{a}_i(t + Dt) + \vec{a}_i(t)}{\gamma} \right) Dt + \frac{\vec{a}_i(t + Dt) - \vec{a}_i(t)}{\gamma} Dt^2 \quad (21)$$

با استفاده از رابطه ی اول داریم

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + Dt) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)Dt + \frac{1}{\gamma} \vec{a}_i(t)Dt^2 \\ \vec{r}_i(t) &= \vec{r}_i(t - Dt) + \vec{v}_i(t - Dt)Dt + \frac{1}{\gamma} \vec{a}_i(t - Dt)Dt^2 \\ \Rightarrow \vec{r}_i(t + Dt) &= \vec{r}_i(t - Dt) + (\vec{v}_i(t) + \vec{v}_i(t - Dt))Dt + \frac{\vec{a}_i(t - Dt) + \vec{a}_i(t)}{\gamma} Dt^2 \end{aligned} \quad (22)$$

با ضرب Dt در رابطه ی دوم در حالی که زمان را به اندازه ی $-Dt$ جابجا کرده ایم، داریم

$$0 = (\vec{v}_i(t) - \vec{v}_i(t - Dt))Dt - \frac{\vec{a}_i(t - Dt) + \vec{a}_i(t)}{\gamma} Dt^2 \quad (23)$$

با جمع دو رابطه ی آخری که بدست آوردیم خواهیم داشت

$$\vec{r}_i(t + Dt) = \vec{r}_i(t - Dt) + \gamma \vec{v}_i(t)Dt \quad (24)$$

با تعریف

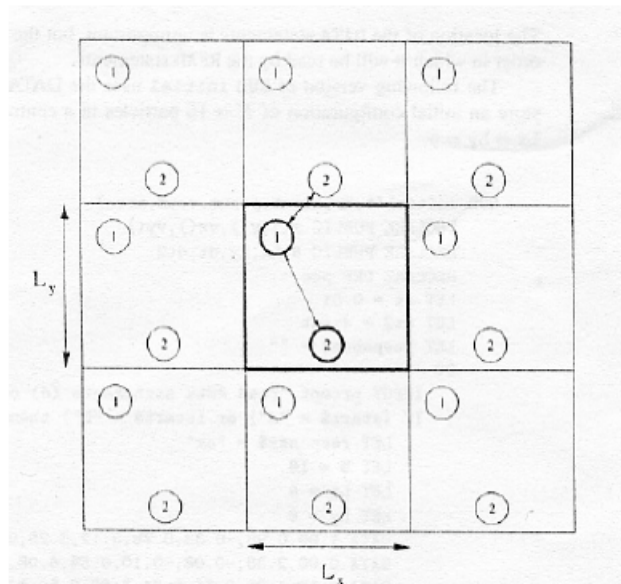
$$\vec{v}_i(t + \frac{Dt}{\gamma}) = \vec{v}_i(t) + \frac{Dt}{\gamma} \vec{a}_i(t) \quad (25)$$

روش نوشتن الگوریتم بالا به صورت زیر نیز می باشد

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + Dt) = \vec{r}_i(t) \vec{v}_i(t + \frac{Dt}{\gamma})Dt \\ \vec{v}_i(t + Dt) = \vec{v}_i(t + \frac{Dt}{\gamma}) + \vec{a}_i(t + Dt) \frac{Dt}{\gamma} \end{cases} \quad (26)$$

شرایط مرزی تناوبی

بوسیله‌ی تکنیک شرایط مرزی تناوبی می‌توانیم خواص مایع و جامد را بوسیله‌ی تعداد کمی اتم ($N < 1000$) شبیه‌سازی کنیم. در واقع در اینجا بوسیله‌ی این روش از اثرات سطحی صرف نظر می‌کنیم. مجموعه‌ای از N ذره را در یک سلول دوبعدی در نظر بگیرید. تعداد زیادی از این سلول‌ها را در کنار یکدیگر در نظر می‌گیریم تا کل فضای دوبعدی ما را پر کنند. هر سلول تصویری (که در واقع تصویری از سلول اصلی مرکزی است) دارای ذراتی مشابه سلول مرکزی است، که در همان شرایط مکانی قرار دارند. شکل زیر این مطلب را بهتر نشان می‌دهد

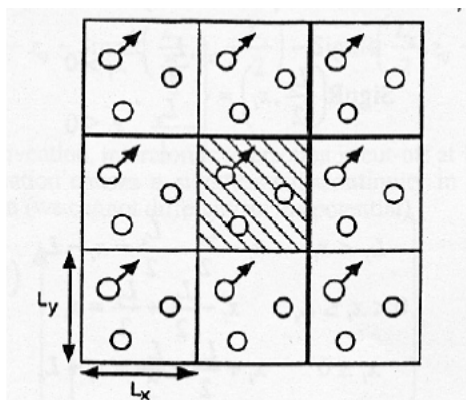


شکل ۵: شرایط مرزی تناوبی.

بوسیله‌ی شرایط مرزی تناوبی یک سیستم بسیار بزرگ را می‌توانیم توصیف کنیم. اگر چه حرکت در هر یک از تصویرها به مانند سلول اصلی است، اما برای ذرات زیاد این محدودیتی ایجاد نمی‌کند، در واقع فضای ما از انتقال سلول واحد در فضا بگونه‌ای که سلول‌ها تمام فضا را بپوشانند و همپوشانی نداشته باشند، درست شده است.

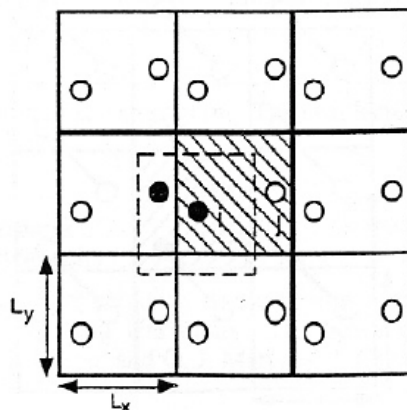
اگر ذره‌ای در سلول اصلی حرکت کند، ذرات متناظر در تصاویر این سلول نیز حرکت خواهند کرد. بنابراین می‌بینید که تنها لازم است که حرکت ذرات در سلول اصلی را بررسی کنیم. در این حالت اگر اتمی از سلول

اصلی خارج شود بعد از آن ما توجه مان را به تصویر این اتم معطوف می داریم که به سلول وارد شده است. شکل زیر این مفهوم را بهتر نشان می دهد



شکل ۶: سلول مرکزی و سلول های تصویری.

نکته ی مهم دیگری که باید به آن توجه کرد این است که در اصل یک اتم با تمامی تصاویر اتم های دیگر نیز برهمکنش دارد. در واقعیت انرژی پتانسیل ندارد — چونز را که در نظر بگیرید، وقتی که فاصله از 3σ بیشتر شود، دیگر نیروی بین ذرات قابل صرف نظر کردن است و خیلی کوچک می شود. در برنامه ما برهمکنش را با ذراتی در نظر می گیریم که فاصله ی آن ها از نصف طول جعبه کمتر باشد. در واقع بدین ترتیب تنها اولین تصاویر نزدیک را در نظر می گیریم و از آنجایی که طول جعبه بیش از 3σ می باشد بنابراین خود به خود لازم نیست که بقیه ذرات را در نظر بگیریم.



شکل ۷: در نظر گرفتن اولین تصاویر نزدیک.

شرایط اولیه

برای شروع برنامه سیستم را با یک شبکه‌ی مربعی با سرعت‌های تصادفی آغاز می‌کنیم به طوری که توزیع این سرعت‌ها و اندازه‌ی آن‌ها به گونه‌ای است که قانون بقای اندازه حرکت را حفظ می‌کند.

انرژی

علاوه بر انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی و انرژی کل را نیز می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت

$$E = K + V = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{m}{2} |\vec{r}_i|^2 + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (27)$$

به طوری که در اینجا

$$|\vec{r}_i|^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 \quad (28)$$

— پایستگی انرژی

در اینجا اثبات می‌کنیم که با انتگرال گیری دقیق از معادلات نیوتن، انرژی بر حسب زمان تغییر نخواهد کرد و پایسته باقی خواهد ماند.

$$\dot{E} = \dot{K} + \dot{V} = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \sum_{i=0}^{N-1} \left(\frac{dx_i}{dt} \frac{\partial V}{\partial x_i} + \frac{dy_i}{dt} \frac{\partial V}{\partial y_i} \right) \quad (29)$$

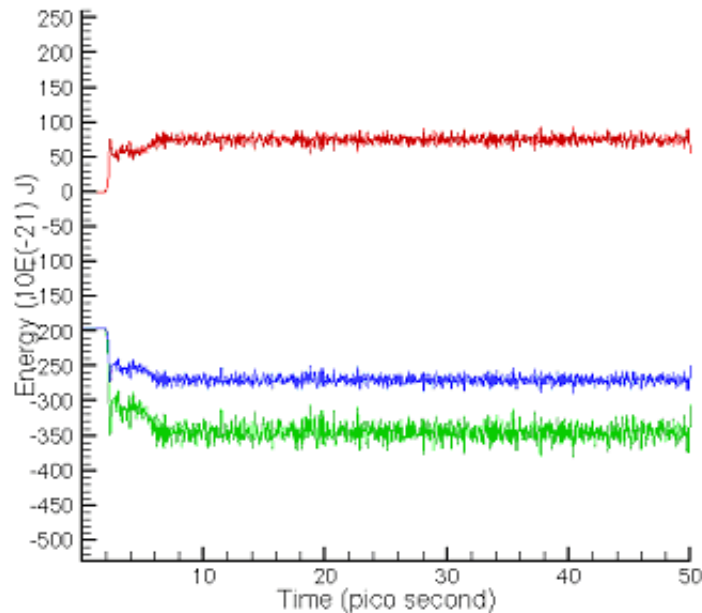
$$= \sum_{i=0}^{N-1} \frac{m}{2} \frac{d}{dt} (\dot{x}\ddot{x} + \dot{y}\ddot{y}) + \sum_{i=0}^{N-1} \left(\dot{x} \frac{\partial V}{\partial x_i} + \dot{y} \frac{\partial V}{\partial y_i} \right) \quad (30)$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} m \dot{\vec{r}}_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i \sum_{i=0}^{N-1} m \dot{\vec{r}}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \quad (31)$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} \dot{\vec{r}}_i (m \ddot{\vec{r}}_i - \vec{F}_i) = 0 \quad (32)$$

با توجه به معادلات نیوتن عبارت آخر برابر صفر است و بنابراین انرژی پایسته است.

البته زمانی که از گسسته سازی استفاده می‌کنیم انرژی دیگر به این صورت پایسته باقی نمی‌ماند. اما مسئله این است که به طور کلی انرژی پایسته است و حول مقداری افت و خیز می‌کند. در نمودار زیر آمده‌ایم و مقادیر انرژی جنبشی و پتانسیل و انرژی کل را بر حسب تابعی از زمان نشان داده‌ایم. نمودار زیر بیانگر پایسته بودن انرژی کل می‌باشد.



شکل ۸: انرژی پتانسیل، جنبشی و کل.

محاسبه دما

برای محاسبه ی دما از رابطه ی دما با انرژی جنبشی استفاده می کنیم

$$\frac{NKT}{2} = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{m}{2} |\dot{r}_i|^2 \quad (33)$$

به طوری که k برابر است با $1.38062 \times 10^{-16} \frac{erg}{Kelvin}$.

با مختصات نرمالایز شده به رابطه ی زیر می رسمیم

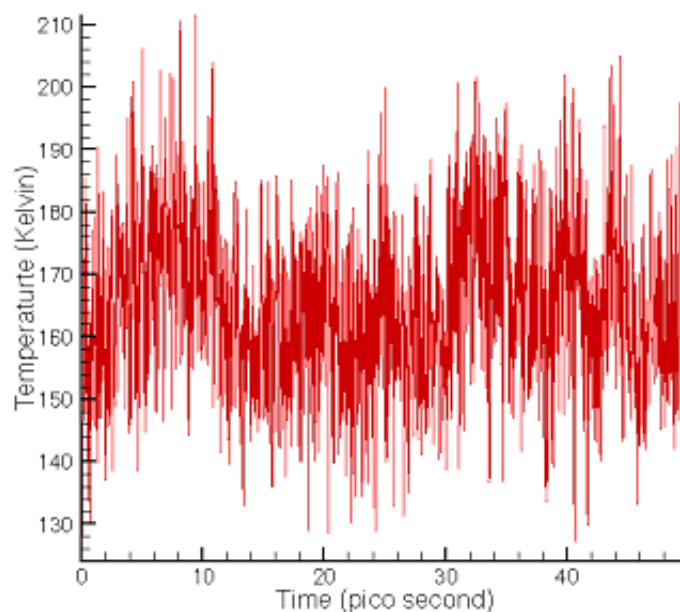
$$\frac{NKT}{2} = m\sigma^2 \frac{\epsilon}{m\sigma^2} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{m}{2} |\dot{r}'_i|^2 \quad (34)$$

$$\Rightarrow \frac{T}{\epsilon/k} = \frac{1}{2N} \sum_{i=0}^{N-1} |\dot{r}'_i|^2 \quad (35)$$

به طوری که در اینجا $\frac{\epsilon}{k} = 12^\circ Kelvin$.

در زیر نمودار دما بر حسب زمان رسم شده است. در اینجا برنامه را برای ۱۰۰ ذره در یک جعبه ۱۰ در ۱۰

انجام داده ایم که مدت زمان ۵۰ واحد زمانی است و فواصل زمانی در نظر گرفته شده هم 0.01 می باشد.

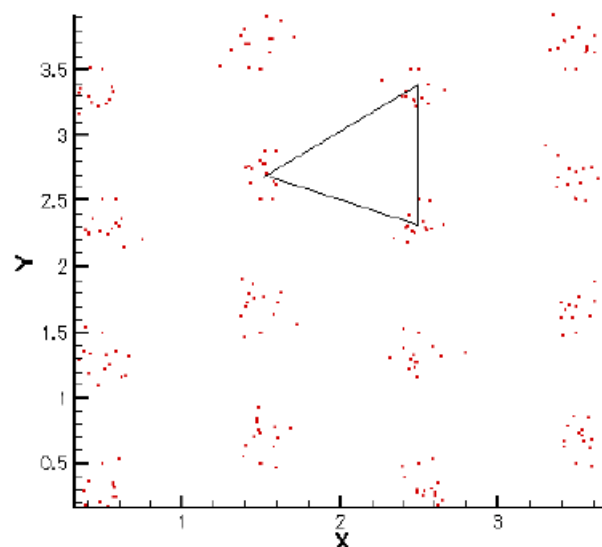


شکل ۹: محاسبه‌ی دمای سیستم.

حالت پایه پتانسیل لnard – جونز

برای مشاهده‌ی حالت پایه‌ی سیستم لnard – جونز شبیه سازی‌ای به صورت زیر انجام می‌دهیم: اتم‌ها را با سرعت اولیه‌ی صفر (0)، از شبکه‌ی مربعی رها کرده و می‌گذاریم تا سیستم خود به خود پیش رود. از هر چند گام زمانی یک تصویر از کل سیستم تهیه می‌کنیم. سپس کلیه این تصاویر را در یک تصویر نشان می‌دهیم. همانطور که در شکل زیر می‌بینید حالت پایه‌ی سیستم لnard – جونز شبکه‌ای مثلثی است.

دما ۴۱/۴۹۲ درجه کلوین است.



شکل ۱۰: حالت پایه‌ی سیستم با پتانسیل لnard – جونز.

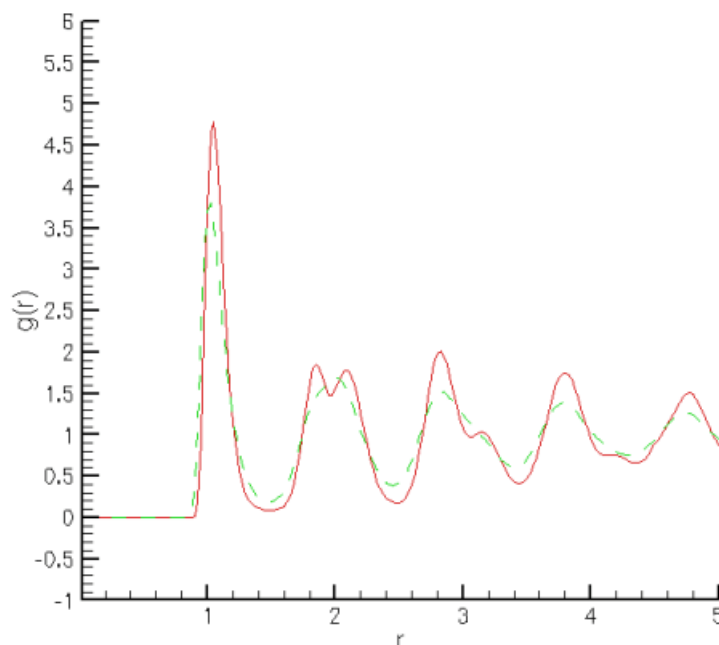
در این شبیه سازی ۱۶ ذره در یک جعبه ی ۴ در ۴ قرار داشتند و فاصله ی زمانی در این برنامه 0.01 بوده است. مدت زمان شبیه سازی نیز ۲۰ واحد زمانی بوده است.

تابع توزیع شعاعی

یکی از روش های بررسی سیستم ذرات، بررسی تابع توزیع شعاعی آن ها است. برای محاسبه ی تابع توزیع شعاعی به صورت زیر عمل می کنیم: فرض کنید N ذره ی مورد نظر پخش می باشند. یکی از ذرات را به عنوان مبدا می گیریم، سپس تعداد متوسط باقی ذرات در فاصله ی r و $r + dr$ عبارت است از $\rho g(\vec{r}) d\vec{r}$ که همان سطح می باشد. اگر برهمکنش بین ذرات دارای تقارم کروی باشد و سیستم در حالت گاز یا مایع باشد، $g(\vec{r})$ فقط تابعی از اندازه ی فاصله می باشد. شرط یکه کردن $g(\vec{r})$ عبارت است از

$$\rho \int g(\vec{r}) d\vec{r} = N - 1 \approx N \quad (36)$$

انتظار داریم در سیستم لnard — جونز با میل کردن r به سمت صفر $g(\vec{r})$ به سمت صفر میل کند. و با میل کردن r به سمت بی نهایت $g(\vec{r})$ به سمت ۱ میل کند.



شکل ۱۱: نمودار تابع توزیع شعاعی. خط چین معرف $T = ۱۶۹.۶۸K$ و خط پر معرف $T = ۶۶.۶۸K$ می باشد.

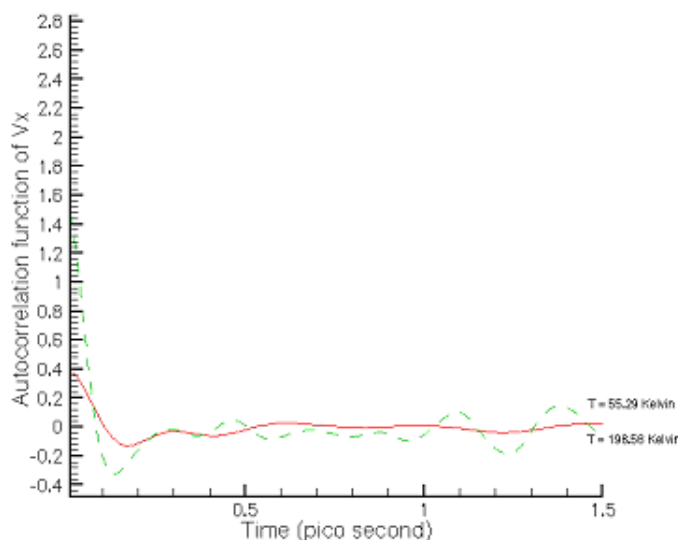
در صفحه‌ی قبل نمودار $g(\vec{r})$ برای یک سیستم لنارد - جونز با ۱۰۰ ذره در یک جعبه‌ی ۱۰ در ۱۰ و با گام 0.01 در مدت زمان ۵۰ واحد زمانی نشان داده شده است. در شکل بالا محور x را به ۵۰ قسمت تقسیم کرده‌ایم و فراوانی هر بازه را آورده‌ایم ولی در واقع طول جعبه ۱۰ بوده است که به ۵۰ قسمت تقسیم شده است. از $g(\vec{r})$ می‌توان برای محاسبات زیادی از جمله محاسبه‌ی انرژی و فشار استفاده کرد.

تابع همبستگی سرعت

فرض کنید به خواص مکانیکی یک کمیت $A(t)$ علاقه‌مندیم. تابع A می‌تواند تابعی از مکان و یا سرعت‌های ذرات و یا ... باشد. مقدار A در گام‌های زمانی Dt موجود است. اگر τ نشان‌دهنده‌ی گام‌های زمانی باشد، خود همبستگی غیریکه شده‌ی تابع A عبارت است از

$$C_{AA}(\tau) = \langle A(\tau_0)A(\tau_0 + \tau) \rangle = \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau_0=0}^{\tau_{max}} A(\tau_0)A(\tau_0 + \tau) \quad (37)$$

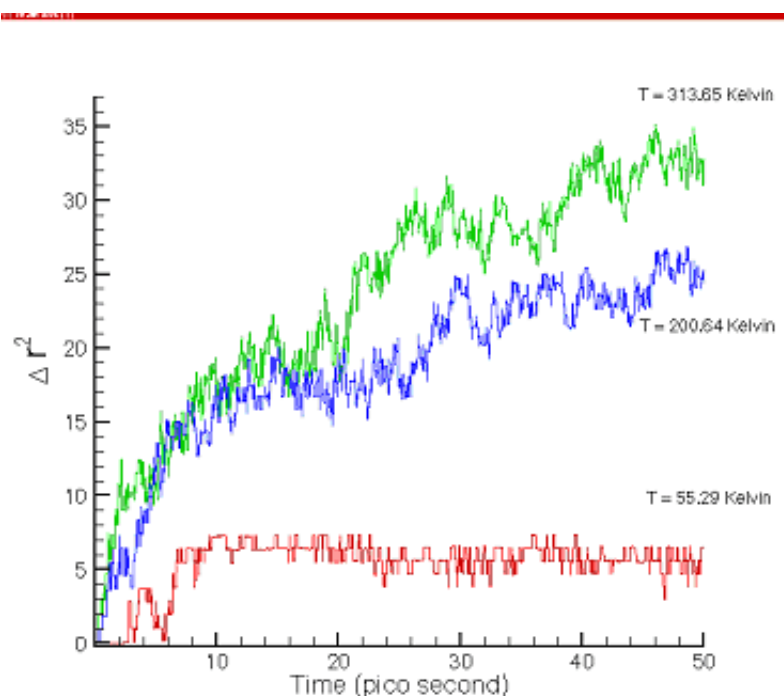
این فرمول به این معنی است که ما τ_{max} بار بر روی حاصل ضرب A در زمان τ و در زمان t متوسط گرفته‌ایم. در شکل زیر ما خود همبستگی تابع سرعت در راستای x را برای دودمای مختلف محاسبه کرده‌ایم. تعداد ذرات ۱۰۰ می‌باشد که در یک جعبه‌ی ۱۰ در ۱۰ قرار دارند و مدت زمان 1.5 می‌باشد با گام‌های 0.01. لازم به ذکر است که این متوسط گیریها بعد از به تعادل رسیدن سیستم صورت می‌گیرد.



شکل ۲۱: تابع همبستگی سرعت برای دودمای مختلف.

واریانس مکان

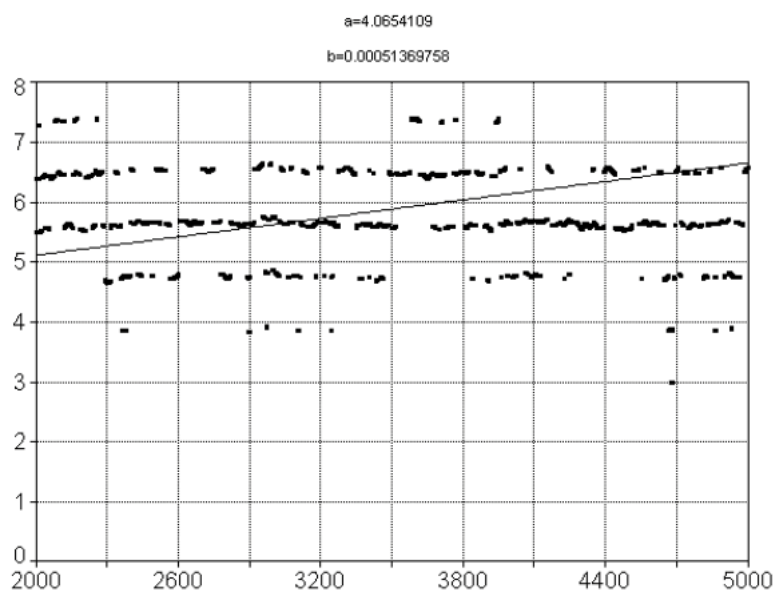
یکی از کمیت‌های مهم برای تشخیص سیستم جامد از مایع کمیت واریانس مکان می‌باشد. برای محاسبه‌ی واریانس مکان فاصله‌ی دو اتم مجاور را بر حسب زمان اندازه‌گیری می‌کنیم. ایده‌ی اساسی در این است که این فاصله برای جامد با زمان تغییر چندانی نمی‌کند در حالی که برای مایع به دلیل خود پخشی ملکول‌های سیال این فاصله با زمان به طور خطی افزایش پیدا می‌کند. همانطور که در نمودار زیر می‌بینید ما برای سه دمای مختلف این کمیت را رسم کرده‌ایم. هرچه دما بالاتر می‌رود شیب نمودار بیشتر می‌شود.



شکل ۳۱: واریانس مکان برای سه دمای مختلف.

حال در ادامه به کمک نرم‌افزار table curve شیب این نمودارها را بدست می‌آوریم. به دلیل اینکه در ابتدا سیستم در حال تعادل نیست، این شیب را از گام زمانی ۲۰۰۰ به بعد محاسبه می‌کنیم.

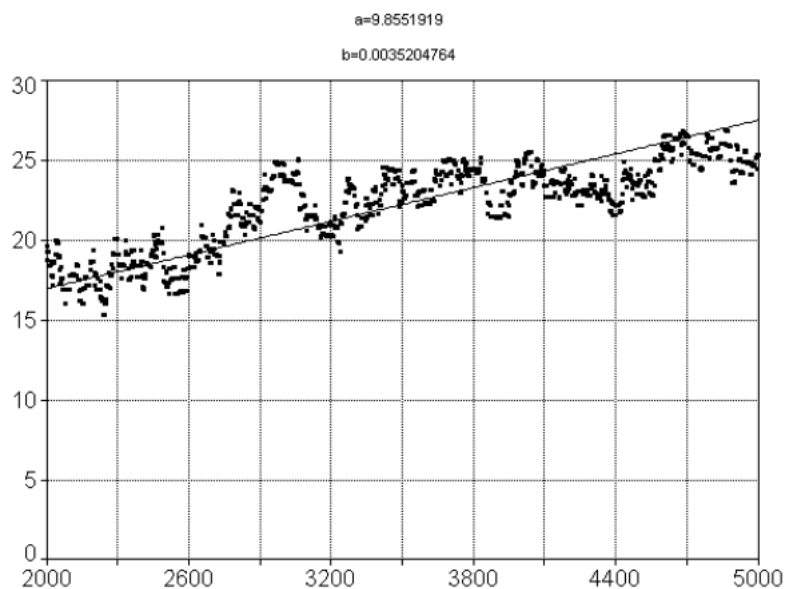
در نمودار زیر شیب را برای $T=0.460750$ محاسبه کرده‌ایم.



شکل ۴۱: شیب نمودار واریانس مکان برای $T = 0.460750$.

مقدار شیب در نمودار بالا 0.00051 است.

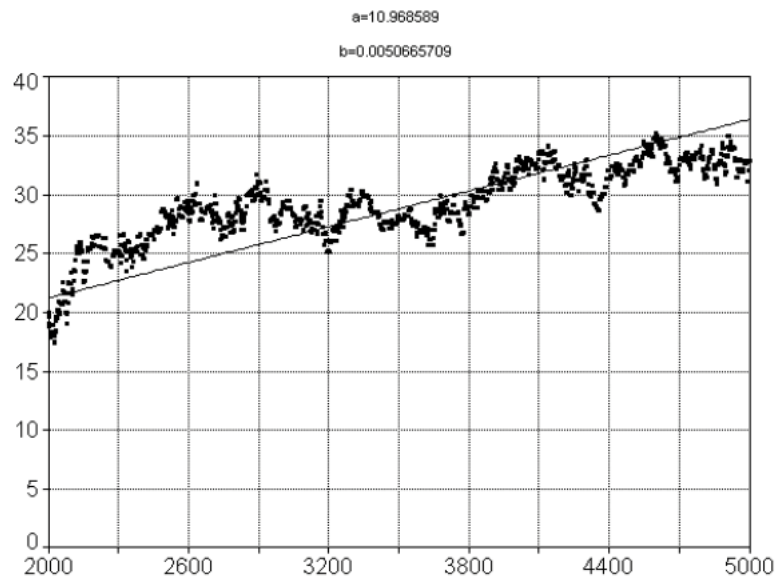
در نمودار زیر شیب را برای $T=1.67199$ محاسبه کرده‌ایم.



شکل ۵۱: شیب نمودار واریانس مکان برای $T = 1.67199$.

مقدار شیب در نمودار بالا 0.0035 می‌باشد.

در نمودار زیر شیب را برای $T=2.673112$ محاسبه کرده‌ایم.



شکل ۶۱: شیب نمودار واریانس مکان برای $T = ۲.۶۷۳۱۱۲$.

مقدار شیب در نمودار بالا 0.0050 است.

برای محاسبه‌ی ضریب پخش بر اساس رابطه‌ی اینشتین داریم

$$D = \frac{1}{2} \left\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (38)$$

که D ضریب پخش است. در اینجا دو نوع متوسط گیری انجام می‌دهیم. یک متوسط گیری زمانی است و یک متوسط گیری روی ذرات. یعنی در نمودار بالا واریانس مکان را برای تک تک ذرات محاسبه کرده و سپس روی ذرات جمع زده‌ایم. شیب نمودارهای بالا ۴ برابر ضریب پخش است.

متریک افت و خیز تک ذره

فرض quasi - ergodic این گونه فرض می‌کند که برای یک سیستمی که در حال تعادل ترمودینامیکی است متوسط گیری روی زمان با متوسط گیری روی هنگردها برابر است. معنای این فرضیه این است که اگر ما برنامه‌ی MD را برای مدت طولانی اجرا کنیم مسیرهای دینامیکی ذرات تمام فضای فاز را خواهند پوشاند.

یکی از راه‌های بررسی این فرضیه این است که متوسط آنسامبلی را برای تعداد زیادی کپی‌های مستقل با شرایط اولیه‌ی متفاوت محاسبه کنیم. راه دیگر، بررسی یک سیستم بسیار بزرگ و پس از آن مقایسه‌ی قسمت‌های مختلف آن سیستم است. اما راه مستقیم‌تر و از لحاظ محاسباتی مقرون به صرفه‌تری برای اندازه‌گیری ergodicity نیز وجود دارد که بوسیله‌ی Thirumalai و Mountain مطرح شده است. به این اندازه‌گیری متریک افت و خیز می‌گویند و پایه‌ی آن بر اساس مقایسه‌ی متوسط زمانی f_i ، $\overline{f_i(t)}$ ، برای ذره‌ی i —ام با متوسط برای باقی ذرات می‌باشد. در واقع می‌آییم و متوسط آنسامبلی f را به جای اینکه روی قسمت‌های مختلف سیستم بگیریم، روی تمام ذرات می‌گیریم. اگر سیستم ergodic باشد در این صورت تمامی ذرات متوسط محیطی یکسانی را می‌بینند و اگر t به اندازه‌ی کافی بلند باشد $\overline{f_i(t)}$ برای تمامی ذرات یکسان خواهد شد. دقت کنید که $\overline{f_i(t)}$ مقدار f_i در زمان t نیست، بلکه متوسط گیری از کمیت f_i در بازه‌ی t می‌باشد. متوسط گیری زمانی f_i به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\overline{f_i(t)} = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t+t_0} f(t') dt' \quad (39)$$

و متوسط $\overline{f_i(t)}$ روی تمام ذرات عبارت است از

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overline{f_i(t)} \quad (40)$$

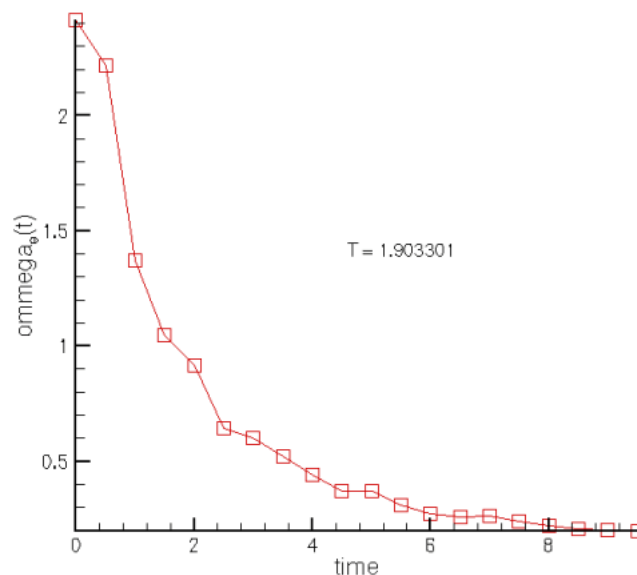
یکی از کمیت‌های مورد نظر فیزیکی برای اندازه‌گیری انرژی e_i می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌شود

$$e_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) \quad (41)$$

عبارت $\frac{1}{2}$ در رابطه‌ی بالا به این علت است که انرژی برهمکنش بین جفت ذرات تقسیم می‌شود. مطالب بالا ما را به این سمت سوق می‌دهند که یک متریک افت و خیز انرژی، $\Omega_e(t)$ ، به صورت زیر تعریف کنیم

$$\Omega_e(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\overline{e_i(t)} - \langle e(t) \rangle \right]^2 \quad (42)$$

در اینجا کمیت $\Omega_e(t)$ را برای سیستم لنارد — جونز در دمای بالا محاسبه کرده‌ایم. اگر سیستم بیانگر رفتار ergodic در بازه‌ی t باشد در این صورت $\Omega_e(t)$ در این بازه به صورت $\frac{1}{t}$ کاهش پیدا می‌کند. این مطلب در نمودار زیر نشان داده شده است و همانطور که می‌بینید نمودار با تقریب خوبی به صورت $\frac{1}{t}$ است.



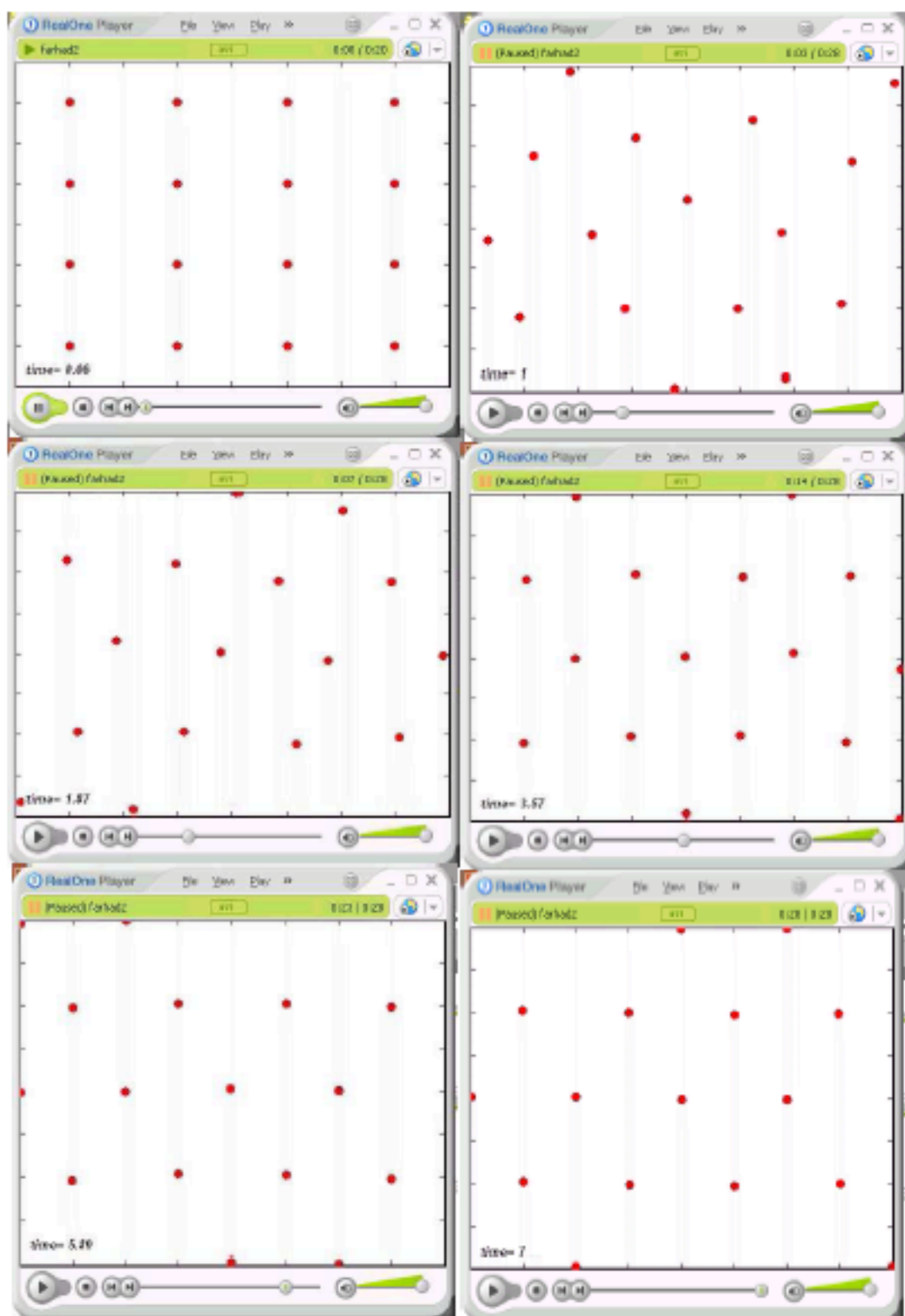
شکل ۷۱: نمودار مربوط به $\Omega_e(t)$ که به صورت $1/t$ افت می کند.

دینامیک سیستم

برای بررسی دینامیک سیستم، به ذرات در جعبه اجازه‌ی حرکت تحت پتانسیل لنارد – جونز داده شده است و سپس داده‌های گرفته شده را پشت سر هم قرار داده تبدیل به فیلم کرده‌ایم. در زیر از دو فیلم تهیه شده ۶ و ۴ لحظه‌ی انتخابی را نمایش داده‌ایم. زمان‌ها در فیلم در واحد زمانی سیستم یعنی پیکوثانیه هستند.

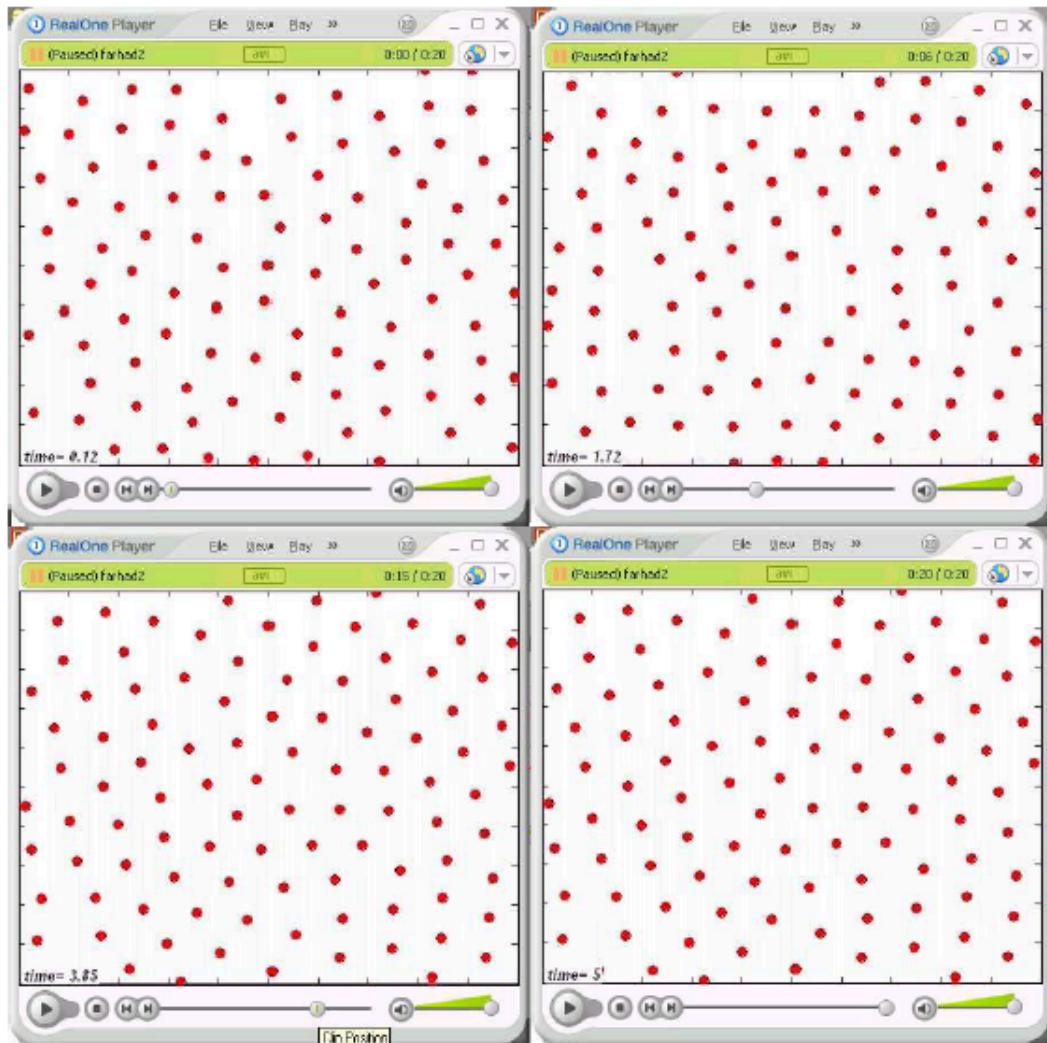
یکی از سیستم‌ها با ۱۶ ذره در یک جعبه‌ی ۴ در ۴ و دیگری با ۱۰۰ ذره در یک جعبه‌ی ۱۰ در ۱۰ بر روی شبکه‌ی مربعی قرار داده شده است. در ابتدا ذرات سرت تصادفی داده شده است. اما این سرعت‌ها به گونه‌ای هستند که قانون بقای اندازه حرکت برقرار خواهد ماند. سپس شروع به سرد کردن سیستم هم به صورت بسیار آهسته و هم به صورت یک کاهش ناگهانی در دما کرده‌ایم.

در فیلم زیر در هر گام زمانی سرعت هر ذره در راستای x و y در $DT = 0.999$ ضرب شده است که بسیار نزدیک ۱ است و بیانگر این مطلب است که سیستم به صورت خیلی آهسته سرد می‌شود. همانطور که می‌بینید در انتها سیستم به صورت یک شبکه‌ی مثلثی به تعادل می‌رسد.



شکل ۸۱: دینامیک سیستم زمانی که به آهستگی سرد شود.

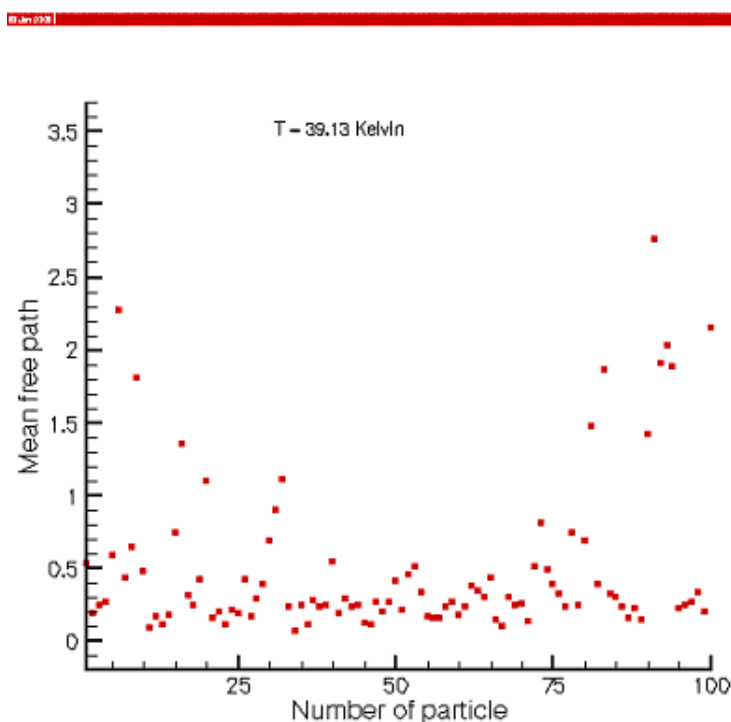
در فیلم زیر یک کاهش ناگهانی دما در زمان 2.5 وجود دارد و همانطور که می بینید سیستم فرصت نمی کند که خود را به صورت یک شبکه ی منظم مثلی در آورد و تشکیل یک ساختار آمورف را می دهد.



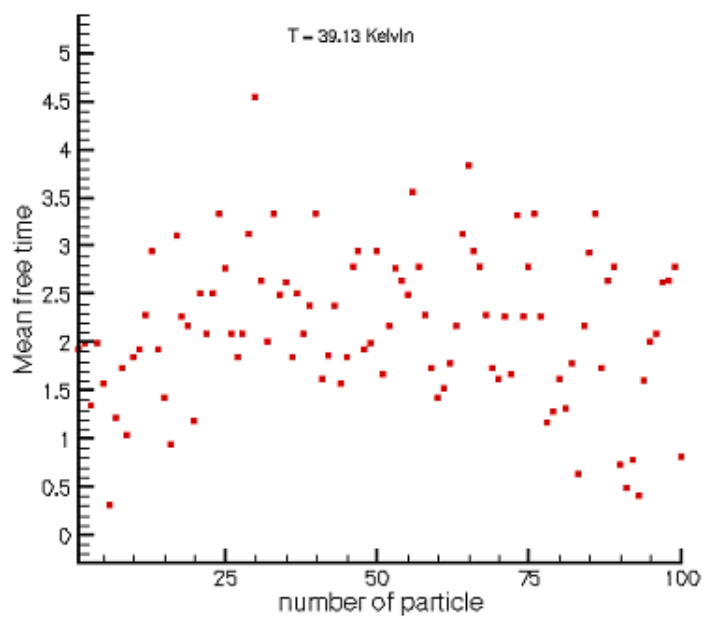
شکل ۹۱: دینامیک سیستم رمانی که در لحظه ی $t = ۲.۵$ به طور ناگهانی سرد شود.

مسافت و زمان آزاد میانگین

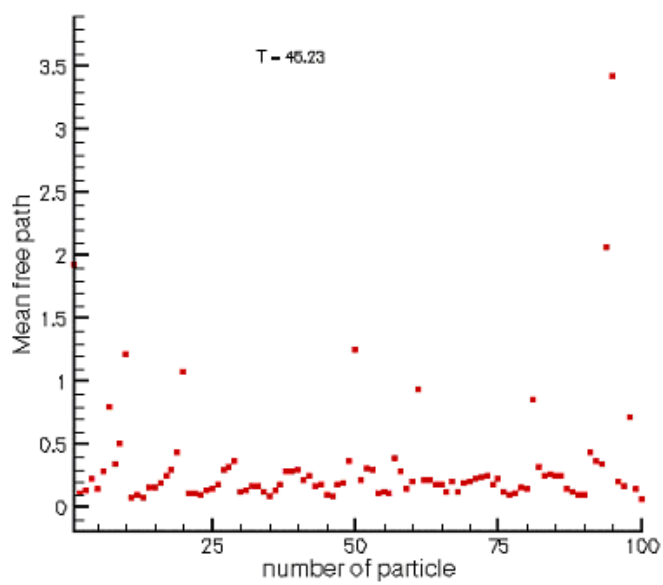
در نمودارهای زیر مقدار مسافت و زمان آزاد میانگین را برای یک سیستم 10^6 ذره‌ای محاسبه نموده و رسم کرده‌ایم. محور x ها در هر دو نمودار بیانگر ذرات سیستم می‌باشند. برای محاسبه مسافت آزاد میانگین، بایستی بتوانیم برخورد را در این سیستم تشخیص بدهیم. برای این کار در هر لحظه جهت سرعت ذره اندازه‌گیری می‌شود. اگر جهت سرعت به اندازه زاویه دلخواهی (که در اینجا برای جعبه 10° در 10° ، 30° درجه است و برای جعبه 11° در 11° ، 20° درجه است) تغییر کرد، در نتیجه آن لحظه به عنوان برخورد محسوب شده و از آن لحظه به بعد، مسافت و زمان طی شده توسط ذره ثبت می‌شود تا برخورد بعدی صورت بگیرد. در هر دو نمودار مثلث‌ها بیانگر ذرات در جعبه‌ای به ابعاد 10° در 10° و مربع‌ها بیانگر ذرات در جعبه‌ای به ابعاد 20° در 20° می‌باشند. همانطور که از نمودارهای زیر مشخص است زمانی که ابعاد جعبه را بزرگ می‌کنیم همانطور که انتظار داریم مقادیر مسافت و زمان آزاد میانگین بیشتر می‌شود.



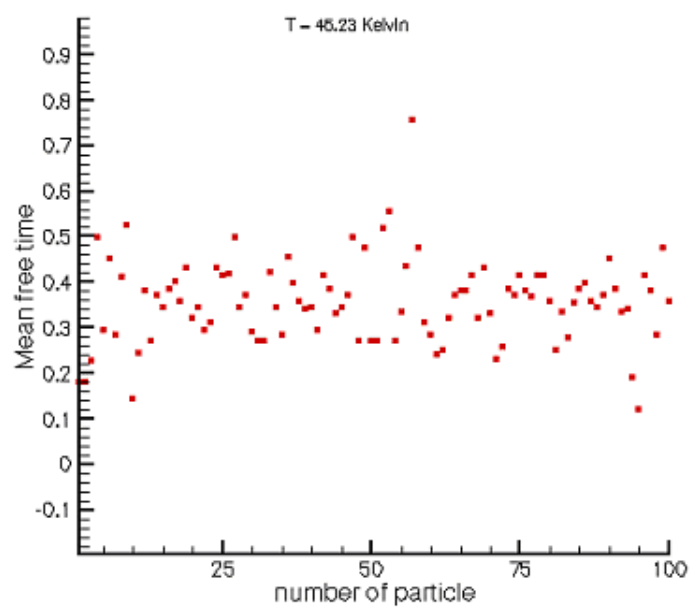
شکل ۲: مسافت آزاد میانگین برای یک جعبه 11° در 11° .



شکل ۱۲: زمان آزاد میانگین برای جعبه ۱۱ در ۱۱.



شکل ۲۲: مسافت آزاد میانگین برای جعبه ۱۰ در ۱۰.



شکل ۳۲: زمان آزاد میانگین برای جعبه 10° در 10° .

مراجع

1. "Computer Simulation of Liquids", M. P. Allen, D. J. Tildesley
2. "Computational Physics", Nicholas J. Giordano
3. "An Introduction to Computer Simulation Method", Harvey Gould, Jan Tobochnik
4. "Understanding Molecular Simulation", D. Frenkel and B. Smit