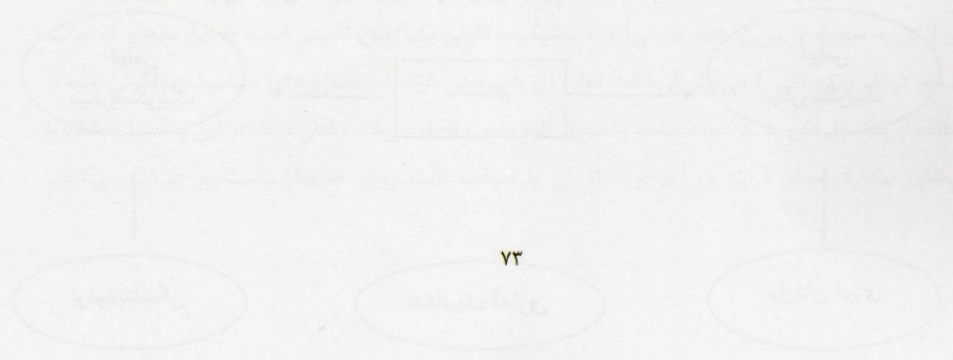


**فصل پنجم**

**شبیه‌سازی رایانه‌ای**

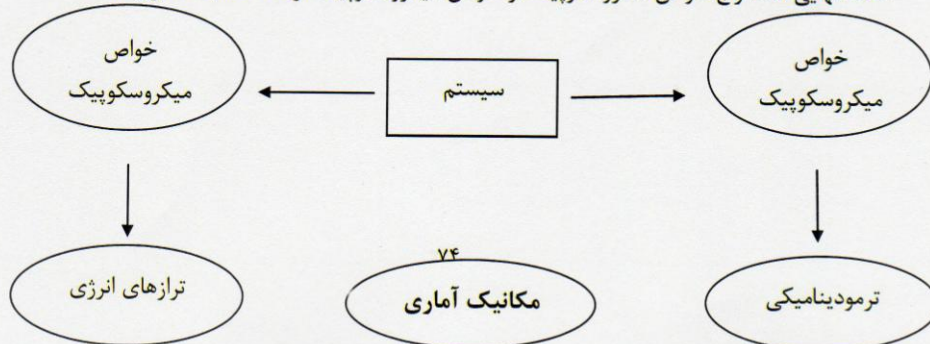


علم به مشاهده و درک نیاز دارد و بدون مشاهده، واقعیتی برای درک وجود ندارد. بدون درک، علم فقط ساخت اسناد و مدارک است. پایه درک، نظریه و زبان علوم نظری، ریاضی است. نظریه براساس یک فرضیه شکل می‌گیرد. فرضیه، خود یک حدس هوشمندانه است و برای توصیف و بیان علت مشاهده‌های موجود به کار می‌رود، در حالی که نظریه‌ها یا مدل‌های علمی ابزاری هستند که پس از آزمودن فرضیه‌ها و اثبات درستی آنها شکل می‌گیرند و برای پیشگویی پدیده‌های جدید به کار می‌روند. برخورد انسان با طبیعت همواره از طریق مطالعه نظری یا تجربی بوده است. اما، با ورود و رشد چشمگیر رایانه‌ها در چهار دهه اخیر، امروزه دانشمندان از طریق شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای امکان آن را یافته‌اند که فرایندهای مختلف را از جنبه‌های گوناگون با دقت بیشتری مورد مطالعه قرار دهند و پاسخ پرسش‌های خود را آسان‌تر بیابند.

شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای نقش با ارزشی در فراهم کردن نتایج دقیق برای برخی مسائل در مکانیک آماری ایفا می‌کنند، مسائلی که ممکن است با روش‌های دیگر قابل حل نباشند و یا فقط بتوان آنها را با روش‌های تقریبی حل کرد. شبیه‌سازی‌ها از یک سو ابزاری برای آزمودن نظریه‌ها فراهم می‌کنند و از سوی دیگر می‌توان نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها را به طور مستقیم با نتایج آزمایش‌های واقعی مقایسه کرد. در قدم اول، این خود آزمونی برای مدل مورد استفاده در یک شبیه‌سازی رایانه‌ای است. سرانجام اگر مدل خوب باشد، محققى که شبیه‌سازی می‌کند امیدوار است که به آزمایشگران تجربی دیدگاه‌های تازه‌ای پیشنهاد دهد و به توصیف نتایج جدید کمک کند. این نقش دوگانه شبیه‌سازی‌ها به عنوان یک پل ارتباطی بین مدل‌ها و پیش‌بینی‌های نظری از یک سو و بین نتایج مدل‌ها و آزمایش‌های تجربی از سوی دیگر است.

#### ۵-۱- مقدمه‌ای بر مکانیک آماری

هدف نهایی استخراج خواص ماکروسکوپیکی از خواص میکروسکوپیکی توسط مکانیک آماری است.





فرض می‌کنیم که سیستمی با  $N$  ذره داریم و  $N$  تراز داریم بطوری که:

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots$$

$$\varepsilon = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots$$

با استفاده از روابط بالا، رابطه بولتزمن و جمع‌زنی روی ترازهای کوانتومی، تابع پارش ( $q$ ) حاصل می‌شود.

$$q = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\Delta \varepsilon_j / kT}$$

در رابطه بالا  $g$  حالات تبهگنی،  $\varepsilon$  انرژی مربوط به هر تراز،  $K$  ثابت بولتزمن و  $T$  دماست.

در مکانیک آماری با بدست آوردن  $q$ ، می‌توان تمام اطلاعات مورد نیاز را از آن استخراج کرد. برای مثال گرمای حرارتی از رابطه زیر حاصل می‌شود.

$$E_{\text{thermal}} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v$$

### ۵-۱-۱- روش دینامیک مولکولی

در یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، رفتار دینامیکی «واقعی» سیستم محاسبه می‌شود که با استفاده از آن می‌توان میانگین زمانی خواص سیستم را محاسبه کرد. با اعمال معادلات حرکت نیوتن، مجموعه‌ای از موقعیت‌های اتمی به صورت پی‌درپی به دست می‌آید. دینامیک مولکولی یک روش تخینی است، به این مفهوم که حالت سیستم در هر زمان آتی را می‌توان از حالت فعلی آن پیش‌بینی کرد. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی اولیه با استفاده از پتانسیل‌های بسیار ساده، مانند پتانسیل کره سخت انجام می‌شد. رفتار ذرات در این پتانسیل مشابه با توپ‌های بلیارد است. ذرات بین برخورد هایشان با سرعت ثابت روی خطوطی مستقیم حرکت می‌کنند.

برخوردها کاملاً کشسان هستند و هنگامی رخ می‌دهد که فاصله بین یک جفت کره با مجموع شعاع‌های آنها برابر شود. پس از یک برخورد، سرعت‌های جدید کره‌های برخورد کننده با استفاده از اصل پایستگی اندازه حرکت خطی محاسبه می‌شود. با استفاده از مدل کره سخت نتایج سودمند بسیاری به دست آمده است. با این حال، این مدل برای شبیه‌سازی سیستم‌های اتمی یا مولکولی ایده‌آل نیست. در پتانسیل‌هایی مانند پتانسیل لِنارد-جونز، نیروی بین دو اتم یا مولکول به طور پیوسته با فاصله آنها تغییر می‌کند. در عوض، در مدل کره سخت هیچ نیرویی بین ذرات وجود ندارد، مگر هنگامی که با هم برخورد کنند. ماهیت پیوسته پتانسیل‌های واقعی‌تر نیازمند آن است که معادلات حرکت نیوتن با شکستن محاسبه به مجموعه‌ای از گام‌های زمانی کوتاه (به طور نمونه بین ۱ تا ۱۰ فمتوثانیه) انتگرالگیری شود. در هر گام، نیروهای وارد بر اتم‌ها محاسبه و با موقعیت‌ها و سرعت‌های فعلی ترکیب می‌شود تا موقعیت‌ها و سرعت‌های جدید در یک زمان کوتاه جلوتر به دست آید. فرض می‌شود که نیروی عمل کننده روی هر اتم طی این بازه زمانی ثابت است. بنابراین، اتم‌ها به موقعیت‌های جدید جابه‌جا می‌شوند، مجموعه به هنگام شده‌ای از نیروها محاسبه می‌شود و فرایند تکرار می‌شود. به این ترتیب، یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک مسیر محاسبه می‌کند که توصیف کننده چگونگی تغییر متغیرهای دینامیکی با زمان است. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی به طور نمونه برای چند ده یا چند صد پیکوثانیه انجام می‌شود.

#### ۵-۱-۲- روش مونت کارلو

در یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیکربندی‌های پی‌درپی سیستم با هم ارتباط زمانی دارند. در شبیه‌سازی مونت کارلو چنین نیست، بلکه هر پیکربندی به خود وابسته است و به پیکربندی‌های قبل از آن وابستگی ندارد. روش مونت کارلو پیکربندی‌ها را به صورت تصادفی تولید می‌کند و از مجموعه خاصی از معیارها برای پذیرش هر پیکربندی جدید استفاده می‌کند. با این معیارها، احتمال به دست آوردن یک پیکربندی معین با فاکتور بولتزمن آن،  $\exp(-U(r^N)/k_B T)$  برابر است که  $(r^N)$  با استفاده از تابع انرژی پتانسیل محاسبه می‌شود. بنابراین، حالت‌های با انرژی پایین با احتمال بالاتری نسبت به حالت‌های با انرژی بالاتر تولید می‌شود. برای هر پیکربندی که پذیرفته می‌شود، مقدار خواص مورد نظر محاسبه می‌شود و در انتهای محاسبه، میانگین این خواص به سادگی با میانگین‌گیری به دست می‌آید. بیشتر شبیه‌سازی مونت کارلو در سیستم‌های مولکولی به درستی محاسبات مونت کارلو متروپولیس نامیده می‌شوند.



در یک شبیه‌سازی مونت کارلو، هر پیکربندی جدید سیستم را می‌توان با حرکت دادن تصادفی یک اتم منفرد یا یک مولکول تولید کرد. در برخی موارد نیز می‌توان با حرکت دادن چندین اتم یا مولکول یا با چرخش حول یک یا چند پیوند، پیکربندی جدیدی تولید کرد. سپس، انرژی پیکربندی جدید با استفاده از تابع انرژی پتانسیل محاسبه می‌شود. اگر انرژی پیکربندی جدید بالاتر از انرژی پیکربندی قبلی کمتر باشد، پیکربندی جدید پذیرفته می‌شود. اگر انرژی پیکربندی جدید بالاتر از پیکربندی قبلی باشد، در آن صورت فاکتور بولتزمن اختلاف انرژی از رابطه  $\exp(-(U_{\text{new}}(r^N) - U_{\text{old}}(r^N))/k_B T)$  محاسبه می‌شود. سپس یک عدد تصادفی بین صفر و یک تولید و با این فاکتور بولتزمن مقایسه می‌شود. اگر عدد تصادفی بزرگ‌تر از فاکتور بولتزمن باشد، حرکت رد می‌شود و همان پیکربندی قبلی برای مرحله بعد نگه داشته می‌شود، اگر عدد تصادفی کوچک‌تر باشد، حرکت پذیرفته می‌شود و پیکربندی جدید حالت بعدی خواهد بود. با این فرایند، حرکت به حالت‌های با انرژی بالاتر نیز امکان‌پذیر می‌شود. در این حالت، هر چه حرکت رو به بالا کوچک‌تر باشد (یعنی اختلاف  $U_{\text{new}}(r^N) - U_{\text{old}}(r^N)$  کوچک‌تر باشد) احتمال پذیرش آن بیشتر خواهد بود.

### ۵-۱-۳- مقایسه روش‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو

اولین شبیه‌سازی رایانه‌ای سیالات در سال ۱۹۵۲ توسط متروپولیس و همکارانش انجام شد، این مطالعه منجر به روش شبیه‌سازی مونت کارلو شد. مدت کمی پس از آن، آلدرو و وین‌رایت متوجه شدند که می‌توان از معادلات حرکت برای تعداد نسبتاً کمی از ذرات انتگرالگیری کرده و رفتار یک سیستم واقعی را با استفاده از شرایط مرزی متناوب بازسازی کرد. این منجر به اولین شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای سیستم‌های مولکولی شد.

روش‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مونت کارلو از چندین نظر با یکدیگر تفاوت دارند. روشن‌ترین تفاوت آن است که دینامیک مولکولی اطلاعاتی درباره وابستگی زمانی خواص سیستم در اختیار می‌گذارد، در حالی که بین پیکربندی‌های متوالی مونت کارلو هیچ ارتباط زمانی وجود ندارد. در یک شبیه‌سازی مونت کارلو نتیجه هر حرکت آزمایشی فقط به پیکربندی قبل از آن بستگی دارد، در حالی که در دینامیک مولکولی می‌توان پیکربندی سیستم را در هر زمان در آینده (یا واقع در هر زمان در گذشته) پیش‌بینی کرد. در دینامیک مولکولی سهمی از انرژی جنبشی در انرژی کل وجود دارد، اما در یک شبیه‌سازی مونت کارلو انرژی کل به طور مستقیم از انرژی پتانسیل تعیین می‌شود. همچنین، این دو روش شبیه‌سازی از هنگردهای مختلفی نمونه‌برداری می‌-

کنند. دینامیک مولکولی به طور معمول تحت شرایط تعداد ذرات (N)، حجم (V) و انرژی (E) ثابت انجام می‌شود (هنگرد کانونی کوچک یا NVE- ثابت)، اما در یک شبیه‌سازی مونت کارلو معمولی از یک هنگرد کانونی (NVT- ثابت) نمونه‌برداری می‌شود. البته هر دو روش را می‌توان برای نمونه‌برداری از هنگردهای دیگر تغییر داد، برای مثال، می‌توان دینامیک مولکولی را برای نمونه‌برداری از هنگرد کانونی تطبیق داد. هنگرد هم‌دما- هم‌فشار و هنگرد کانونی بزرگ نیز در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو قابل استفاده هستند.

## ۲-۵- میدان‌های نیرو

### ۱-۲-۵- مقدمه

در شبیه‌سازی رایانه‌ای نیروهای بین ذره‌ای و درون ذره‌ای به صورت مجموعه‌ای از معادلات ریاضی بیان می‌شود و اهمیت بسیاری در دقت و صحت نتایج شبیه‌سازی دارد. در ادامه به صورت مختصر ویژگی‌های عمومی میدان‌های نیرو که در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو مورد استفاده قرار می‌گیرند، خواهیم پرداخت.

## ۲-۲-۵- روش‌های مکانیک مولکولی

متأسفانه اغلب مسائل مدلسازی مولکولی بسیار بزرگتر از آن هستند که با روش‌های مکانیک کوانتومی قابل حل باشند. روش‌های مبتنی بر میدان نیرو (که به مکانیک مولکولی نیز مشهورند) از حرکات الکترونی صرف‌نظر می‌کنند. بنابراین، مکانیک مولکولی همیشه برای انجام محاسبات بر سیستم‌هایی که تعداد قابل توجهی اتم دارند، به کار می‌رود. البته مکانیک مولکولی قادر به محاسبه خواص وابسته به توزیع الکترونی نیست. این روش شبیه‌سازی بر مبنای پتانسیل‌های مدل تجربی برای توصیف برهمکنش میان اتم‌های سیستم قرار دارد.

انرژی پتانسیل مجموعه‌ای از انرژی برهمکنش درون ذره و انرژی برهمکنش‌های بین ذره‌ای است که با تغییر فاصله بین ذرات تغییر می‌کند.

$$U=U(r)$$

انرژی پتانسیل در یک میدان نیرو به صورت زیر نوشته می‌شود:



$$U_{\text{درون ذره‌ای}} = \sum_{\text{پیوندها}} U_{\text{کششی}} + \sum_{\text{زاویه‌ها}} U_{\text{خمشی}} + \sum_{\text{زاویه‌های دو وجهی}} U_{\text{پیچشی}} + \sum_{\text{جفت‌ها}} U_{\text{ناپیوندی}}$$

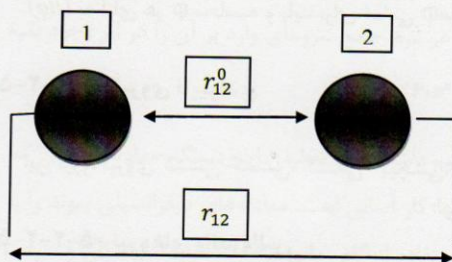
$$U_{\text{بین ذره‌ای}} = \sum_{\text{پیوندها}} U_{\text{برهمکنش‌های جفت اتم‌ها}}$$

$$U_{\text{برهمکنش‌های جفت اتم‌ها}} = U_{\text{ترکیبی}} + U_{\text{قطبش}} + U_{\text{الکترواستاتیک}} + U_{\text{واندروالس}}$$

در ادامه نحوه محاسبه هر جزء در رابطه بالا را بیان خواهیم کرد.

مختصات داخلی ذره بوسیله  $r$ ،  $\theta$  و  $\varphi$  مشخص می‌شود. که  $r$  فاصله بین دو ذره است،  $\theta$  زاویه بین دو پیوند موجود در یک صفحه می‌باشد و  $\varphi$  زاویه‌ای (زاویه دو وجهی یا زاویه دی‌هدرال) بین دو پیوند می‌باشد که در دو صفحه متفاوت قرار دارند. با تغییر  $r$  انرژی کششی، با تغییر  $\theta$  انرژی خمشی و با تغییر  $\varphi$  انرژی پیچشی سیستم تغییر می‌کند.

#### ۵-۲-۱- انرژی کششی



روابط مربوط به محاسبه انرژی کششی

۱. تقریب هارمونیک

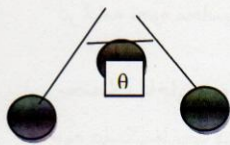
$$U(r_{12}) = k_r(r_{12} - r_{12}^0)^2$$

۲. پتانسیل مورس

$$U(r_{12}) = D(1 - e^{w_{12}})^2$$

برای محاسبه  $U(r)$  باید روابط بالا را بر روی تمامی پیوندهای دوتایی موجود در سیستم جمع زد.

۵-۲-۲-۲-انرژی خمشی



$$U(\theta) = k_\theta(\theta - \theta^0)^2$$

تقریب هارمونیک

برای محاسبه  $U(\theta)$  باید رابطه بالا را بر روی تمامی زوایای بین پیوندهای موجود در سیستم جمع زد.

۵-۲-۲-۳-انرژی پیچشی

$$U(\varphi) = \sum_{n=1} u_n \cos(n\varphi)$$

$U(\varphi)$  به ازای هر  $\varphi$  محاسبه و باید برای تمامی  $\varphi$ ها جمع زده شود.

۵-۲-۲-۴-نیروی ناپیوندی

این نیرو، نیروی کششی-کششی، کششی-پیچشی، کششی-خمشی و ... تعریف می‌شود.

۵-۲-۲-۵-نیروهای واندروالس

از دو قسمت جاذبه‌ای و دافعه‌ای تشکیل شده است. رابطه لنارد-جونز از پرکاربردترین روابط برای محاسبه این نیرو است.



$$U = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

### ۵-۲-۶- نیروی الکترواستاتیک

برای حل محاسبه این نیرو از رابطه کولن استفاده می‌شود که عبارت است از:

$$U(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r}$$

مراحل یک شبیه‌سازی

#### ۱. شروع      ۲. تشکیل پیکربندی      ۳. تعیین خواص

- برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مونت کارلو فقط مرحله پیکربندی متفاوت است.
- در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، از نیرو و در شبیه‌سازی مونت کارلو، از پتانسیل استفاده می‌شود.

در بررسی دینامیک مولکولی، ابتدا سیستمی شامل  $n$  ذره در داخل جعبه‌ای به نام جعبه محاسبات در نظر گرفته می‌شود. در شبیه‌سازی‌های سه‌بعدی جعبه محاسبات معمولاً به شکل مکعب انتخاب می‌شود. اما بنا به ضرورت می‌توان آن را به شکل‌های دیگری نیز انتخاب کرد. مکان اولیه ذرات، با توجه به چگالی ماده و بسته به اینکه سیستم مورد نظر بلور یا غیر بلور است. تعیین می‌شود. شرایط اولیه دیگری که به سیستم اعمال می‌شود، انتساب سرعت‌های معین به ذرات است. آن سرعت‌ها طوری انتخاب می‌شوند که تکانه خطی کل سیستم، صفر، و میانگین انرژی جنبشی ذرات آن، مابین دمای مورد نظر باشد. با دانستن قانون نیرو 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 بقیه ذرات محاسبه کرده و شکل دیفرانسیل قانون دوم نیوتن را می‌نویسیم.

برای  $n$  ذره تعداد  $n^2$  معادله دیفرانسیلی معمولی خواهیم داشت. حل تحلیلی این دستگاه معادله‌ها وقتی که  $n$  بزرگتر از ۲ است دچار اشکال می‌شود. اما حل عددی آنها کار آسانی است. معادله‌های دیفرانسیلی پیوند را به معادله‌های تفاضلی گسسته تبدیل می‌کنیم و آن وقت با استفاده از گام زمانی مناسب، می‌توانیم مکان و سرعت همه ذرات در هر گام را به دست بیاوریم. با دانستن مکان و سرعت ذرات در هر گام می‌توان تمام خواص استاتیکی و دینامیکی سیستم را محاسبه کرد. از دیدگاه نظریه پردازان، اهمیت بررسی‌های دینامیک مولکولی

در این است که نتایج شبه تجربی دقیقی را برای یک مدل کاملاً مشخص فراهم می‌کند. بنابراین استنتاج‌های نظری را می‌توان با اطمینان به کمک تجربه گذاشت.

مثلاً اگر بخواهیم بدانیم ضخامت یک قطره کوچک روغن وقتی در یک دمای مشخص روی سطح آب پخش می‌شود چقدر می‌تواند باشد؟ و مثلاً آیا ضخامت این لایه با اندازه قطره رابطه‌ای دارد؟ ابتدا مولکول‌های روغن و آب را تعریف کرده، سپس موقعیت آن‌ها نسبت به یکدیگر مشخص می‌شوند و با در نظر گرفتن نیروها سیستم به حرکت در می‌آید. و این کار بارها تکرار می‌شود.

در پایان شبیه‌سازی مجموعه کاملی از اطلاعات در مورد موقعیت، سرعت و انرژی تک‌تک ذرات و توزیع آن‌ها در دسترس است که با تحلیل آن‌ها نسبت به زمان می‌توان پارامترهایی مثل دما، فشار، ضریب نفوذ و ظرفیت گرمایی و رفتار آنها را بررسی کرد.

به کمک اطلاعاتی که در مورد موقعیت و سرعت ذرات در لحظه  $t$  موجود است، با طی پروسه فوق می‌توان اطلاعات مربوط به لحظه  $t+dt$  را به دست می‌آورد. با مشتق‌گیری از پتانسیل بین اتمی، رابطه نیرو به دست می‌آید و از آن به بعد از مکانیک نیوتونی استفاده می‌شود.

ساده‌ترین و پرکاربردترین پتانسیل که برای ذرات اتمی به کار می‌رود به نام پتانسیل لِنارد-جونز معروف است. منظور از پتانسیل، رابطه‌ای است که بین انرژی دو ذره و فاصله بین آنها برقرار است. چون این انرژی، انرژی پتانسیل سیستم مورد نظر (دو ذره) است، به آن پتانسیل می‌گوییم. رفتار سیستمی که از این پتانسیل تبعیت می‌کند شبیه به گازهای نجیب سبک مثل آرگون است

برای بررسی خواص و ویژگی‌های مواد و یا برای مقایسه مواد، استفاده از پتانسیل‌های پیچیده‌تری مورد نیاز است تا معرف کامل ماده مورد نظر باشد. اما اگر بخواهیم موضوعاتی کلی مثل آنروپی و رابطه آن با دمای یک سیستم یا هندسه عبور گاز از یک حفره کوچک را بررسی کنیم، پتانسیلی مانند پتانسیل لِنارد-جونز مناسب و مفید است.

سادگی پتانسیل از زمان شبیه‌سازی می‌کاهد و این بسیار مهم هست.

تصور کنید  $N$  اتم در سیستم وجود داشته باشد. اگر بخواهیم تا برهمکنش این اتم و  $N-1$  دیگر را بدانیم، به ازای هر  $dt$  که به پیش می‌رویم باید  $N(N-1)/2$  محاسبه نیرو انجام دهیم! و بنابراین هرچه پتانسیل ساده‌تری داشته باشیم بهتر است.