

# دینامیک مولکولی

درس نامه‌ی کاربرد کامپیوتر در فیزیک

(اجتهادی، شریف، پاییز ۸۵)

## ۱ مقدمه

در فیزیک گاهی به مسئله‌هایی برخورد می‌کنیم که تعداد زیادی ذره داریم که معادلات دیفرانسیل حاکم بر آن‌ها را می‌دانیم و می‌خواهیم آن‌ها را حل کنیم. همان طور که می‌دانید حل تعدادی زیاد دسته معادلات چند معادله و چند مجهول در عمل و به طور تحلیلی غیرممکن است. حل عددی این معادلات هم کار آسانی نیست. در چنین مواقعی به جای حل عددی، شبیه‌سازی بهترین گزینه است. به این صورت که با داشتن شرایط اولیه، روی معادله‌ی دیفرانسیل حرکت کرده تا جواب‌های مسئله را پیدا کنیم. یکی از مزایای مسئله‌های از این نوع که به «مسائل بس‌ذره‌ای» معروف هستند، این است که جواب‌هایی که از شبیه‌سازی به دست می‌آیند از شرایط اولیه شبیه‌سازی مستقل هستند. این بدین خاطر است که به خاطر فیزیک درون این گونه مسائل و به علت آشوبناک بودن آن‌ها، بعد از مدتی سیستم شرایط اولیه‌اش را فراموش می‌کند. بدین معنی در این گونه مسائل هر حل خاصی می‌تواند یک حل عمومی خوب باشد، با این شرط که از دید آماری مسئله را بررسی کنیم. برای مثال اگر یک گاز ایده‌آل را شبیه‌سازی می‌کنیم، حرکت یکی از مولکول‌های گاز را بررسی نمی‌کنیم، بلکه برای محاسبه‌ی کمیت‌هایی مثل فشار ناچاریم تعداد زیادی از ذرات گاز را در نظر بگیریم.

## ۲ شبیه‌سازی گاز کامل

در این قسمت به شبیه‌سازی مثالی از یک سیستم بس‌ذره‌ای می‌پردازیم. ظرفی حاوی گازی تک اتمی را در نظر بگیرید. به این علت گاز تک اتمی را انتخاب کردیم تا از ساختار داخلی مولکول‌ها بتوان صرف نظر کرد و هر مولکول را یک ذره در نظر گرفت. در آن صورت از درجات آزادی سیستم مانند دوران و نوسان درون مولکول‌ها را می‌توان در نظر نگرفت. در اولین قدم باید برهم‌کنش مولکول‌های گاز را باید مشخص کرد. در ساده‌ترین حالت می‌توان در نظر گرفت که مولکول‌ها با هم برهم‌کنش نداشته باشند. در این صورت گازمان تبدیل به گاز ایده‌آل می‌شود. در این صورت رفتار تک مولکول هیچ ربطی به رفتار سایر ذرات درون گاز ندارد؛ و می‌دانیم که در چنین شرایطی می‌توان رفتار این ذره را به طور تحلیلی هم حل کرد و چنین مسئله‌ای نیاز به شبیه‌سازی ندارد. جدا از این حالت بدیهی، می‌توان در ساده‌ترین حالت برهم‌کنشی دودره‌ای بین مولکول‌های گاز در نظر گرفت. از فیزیک مسئله می‌دانیم که برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز برهم‌کنشی کوانتومی است. بر اثر القای دوقطبی الکتریکی ناشی از نزدیکی ابرالکترونی دو مولکول به هم یک

برهم‌کنش شبه کلاسیکی ظاهر می‌شود. از مکانیک کوانتومی می‌توان حساب کرد که پتانسیل برهم‌کنش از نوع جاذبه و رابطه‌ی آن با فاصله به صورت  $\frac{1}{r^6}$  است (شکل ۱). ولی از طرف دیگر اگر دوابر الکترونی بخواهند در هم فرو بروند، نیروی دافعه‌ای ناشی از اثرات الکتریکی و اصل طرد پاولی ظاهر می‌شوند. این نیروی دافعه از فرو رفتن دوابر الکترونی در هم جلوگیری می‌کند. به طور تاریخی و به دلایل محاسباتی، این برهم‌کنش دافعه را به معمولاً به صورت  $\frac{1}{r^{12}}$  در نظر می‌گیرند. برآیند این دو پتانسیل، به پتانسیل لنارد-جونز<sup>۱</sup> معروف است:

$$U_{ij} = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (1)$$

است که  $r$  فاصله‌ی بین دو ذره و  $a$  و  $b$  ضرایبی است که از آزمایش تعیین می‌شوند. می‌توان این پتانسیل را در دستگاه واحدهای کاهیده به صورت

$$U_{ij} = 4\epsilon\left(-\frac{\sigma}{r^6} + \frac{\sigma}{r^{12}}\right) \quad (2)$$

نوشت که  $\sigma$  طول ویژه و  $\epsilon$  انرژی نوعی برهم‌کنش است. در معادله بالا ضریب ۴ به دلایل تاریخی (که کمی جلوتر مشخص می‌شود)، اضافه شده است. این پتانسیل اولین و ساده‌ترین تقریب برای برهم‌کنش دوقطبی‌های القایی ذراتی است که خود ذرات هم دارای دوقطبی ذاتی نیستند. در صورتی که مولکول‌های گاز دارای بار الکتریکی یا دوقطبی ذاتی بودند، به راحتی می‌توان این پتانسیل‌ها را هم به پتانسیل لنارد-جونز اضافه کرد. در این قسمت برای راحتی کارگازی را بررسی می‌کنیم که مولکول‌های آن بار الکتریکی (تک‌قطبی الکتریکی)، دوقطبی ذاتی و چندقطبی‌های از مرتبه‌های بالاتر ندارند و اولین جمله‌ی برهم‌کنش آن‌ها دوقطبی القایی ناشی از نزدیک شدن مولکول‌ها آن به هم است.

## ۱.۲ خواص پتانسیل لنارد-جونز

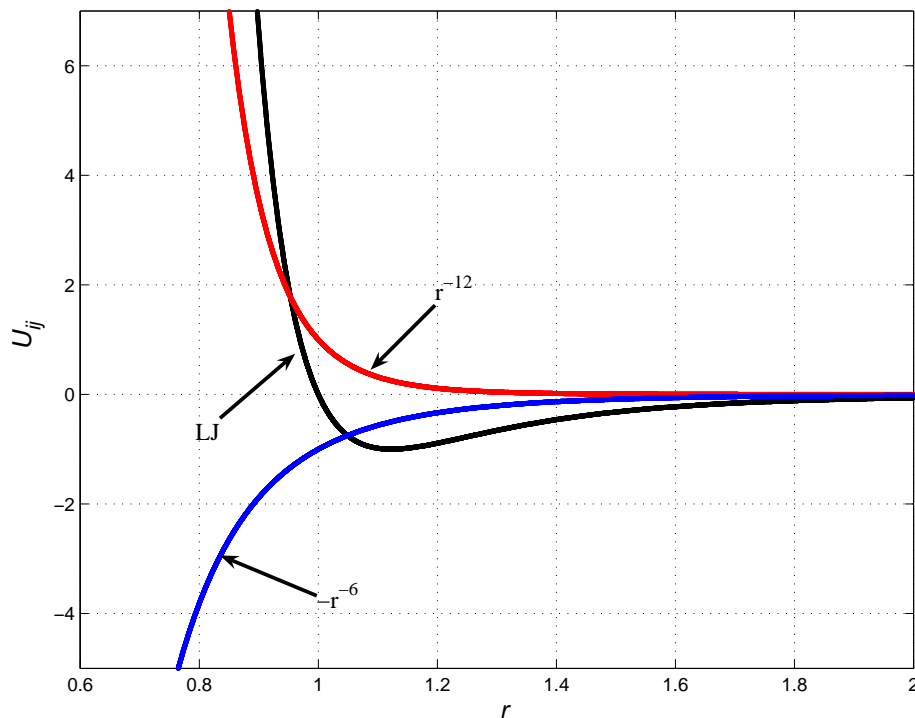
در این قسمت مروری کوتاه بر خواص خاص پتانسیل لنارد-جونز خواهیم کرد. نشان خواهیم داد که پتانسیل لنارد-جونز پتانسیلی کوتاه‌برد است.

فرض کنید در حالت کلی، فضای  $d$  بعدی داریم و تعدادی ذره با چگالی  $\rho$  در این فضای  $d$  بعدی پخش شده و با هم برهم‌کنشی به صورت  $\frac{1}{r^\alpha}$  دارند که  $\alpha$  نمایی دلخواه است. اگر دور ذره‌ای که در مبداء مختصات قرار دارد، پوسته‌ای به شعاع  $r$  و ضخامت  $dr$  در نظر بگیریم، در فضای  $d$  بعدی حجم پوسته متناسب با  $r^{d-1} dr$  و بنابراین تعداد ذرات داخل این پوسته  $\rho r^{d-1} dr$  خواهد بود. پس مقدار انرژی‌ای که ذره در مبداء، از پوسته می‌گیرد برابر

$$E = \frac{\rho r^{d-1} dr}{r^\alpha} = \frac{\rho dr}{r^{\alpha-d+1}} \quad (3)$$

است. از این رابطه واضح است که رفتار این تابع برای  $\alpha > d-1$  و  $\alpha < d-1$  متفاوت است. اگر  $\alpha > d-1$  باشد، در فواصل دور انرژی وارد به ذره صفر می‌شود. ولی اگر  $\alpha < d-1$  باشد، تاثیر ذرات دور بیشتر از تاثیر ذرات نزدیک می‌شود و نمی‌توان از اثرات ذرات دور صرف‌نظر کرد. برای سه بعد ( $d=3$ ) حد دوربرد و نزدیک‌بردی،  $\alpha=2$  است؛ یعنی در سه بعد اگر توان برهم‌کنش از ۲ بیشتر باشد، پتانسیل نزدیک‌برد و اگر کوچکتر از ۲ باشد، پتانسیل دوربرد است و اگر دقیقاً برابر ۲ باشد، اصطلاحاً گویند که لبالب<sup>۲</sup> است. بنابراین در سه بعد پتانسیل گرانشی که به صورت  $\frac{1}{r}$  است پتانسیلی دوربرد ولی پتانسیل لنارد-جونز پتانسیلی نزدیک‌برد است.

<sup>۱</sup>Lenard-Jones  
<sup>۲</sup>marginal



شکل ۱: پتانسیل لنارد-جونز برای  $\epsilon = 1$  و  $\sigma = 1$

نزدیک برد بودن پتانسیل لنارد-جونز بدین معناست که در حل مسئله‌ی گاز آرگون از فاصله‌ای به بعد لازم نیست باقی اتم‌ها را در نظر گرفت و از اثرات آن‌ها به علت کوچک بودن می‌توان صرف‌نظر کرد؛ در صورتی‌که اگر با مسئله‌ای گرانشی درگیر بودیم، باید برهم‌کنش تمامی ذرات را در نظر می‌گرفتیم.

همان‌طور که دیدیم در پتانسیل لنارد-جونز دو پارامتر مشخصه‌ی  $\sigma$  و  $\epsilon$  وارد شده است. به راحتی می‌توان دید که در  $r = \sigma$  مقدار پتانسیل صفر می‌شود. اگر از پتانسیل مشتق بگیریم خواهیم دید که در  $r = \sigma 2^{1/6}$  کمینه‌ای چاه پتانسیل قرار دارد که عمق آن برابر  $\epsilon$  است (یکی از دلایل اضافه کردن ضریب ۴ در رابطه‌ی لنارد-جونز این بود که عمق چاه برابر  $\epsilon$  در بیاید). بنابراین پتانسیل لنارد-جونز با دو پارامتر عمق پتانسیل و برد پتانسیل مشخص می‌شود.

## ۲.۲ جزئیات مسئله‌ی گاز آرگون

مثل هر مسئله‌ی دیگری در فیزیک، در این جا هم می‌توان به هر ذره‌ای داخل گاز مکان و سرعتی نسبت داد و با گذشت زمان مکان و سرعت این ذره را دنبال کرد. مکان و سرعت را می‌توان از معادله‌ی دیفرانسیل

$$F^i = ma^i$$

به دست آورد که به ذره‌ی  $i$  ام نیرویی از طرف سایر ذرات وارد می‌شود که می‌توان آن را به صورت

$$F^i = \sum_j F^{ij} \quad (۴)$$

نوشت.

در قدم بعد باید دستگاه‌های کاهیده‌ی مناسب را برای این مسئله انتخاب کنیم. بهترین انتخاب کمیت‌های کاهیده،  $\sigma$  به عنوان واحد طول،  $\epsilon$  به عنوان واحد انرژی، و  $m$  جرم ذرات گاز به عنوان واحد جرم است. جرم برای شروع فرض کرده‌ایم که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی وارد نشده است نیازی واحد بار نداریم و چون گاز دما را هم در مسئله هنوز وارد نکرده‌ایم واحد دما هم نداریم. اگر گاز ما دما داشت، می‌توانیم برای تعیین واحد دما،  $k_B$  ثابت بولتزمن را برابر یک بگیریم. چون انرژی هر ذره با  $k_B T$  متناسب است ( $T$  دمای گاز را نشان می‌دهد)، در این حالت بعد واحد کاهیده‌ی انرژی با بعد واحد کاهیده‌ی دما یکسان می‌شد.

سه کمیت طول، انرژی و جرم دستگاه‌های ما را به طور یکتا مشخص می‌کنند. در دستگاه جدید طول در واحد  $\sigma$  را با  $\sigma^*$ ، انرژی در واحد  $\epsilon$  را با  $\epsilon^*$  و جرم در واحد  $m$  جرم ذرات را با  $m^*$  نشان می‌دهیم. برای گاز آرگون مقدار واحد‌های کمیت‌ها را می‌دانیم. می‌دانیم که  $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$ ،  $\epsilon = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 K}$  و  $m = 6.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$  است. بنابراین در این دستگاه واحد‌های کاهیده، واحد سرعت و واحد زمان را می‌توان محاسبه کرد. سرعت و زمان را می‌توان به صورت ابعادی این گونه به دست آورد:

$$[v] = \left(\frac{\epsilon}{m}\right)^{1/2} = 2 \times 10^{28} \text{ m/s}$$

$$[\tau] = \left(\frac{m\sigma^2}{\epsilon}\right)^{1/2} = 1.8 \times 10^{-12} \text{ s}$$

این بدین معناست که مقیاس زمانی شبیه‌سازی را نمی‌توان دستی وارد شبیه‌سازی کرد و این مقیاس زمانی توسط سایر پارامترهای مسئله خود به خود تعیین می‌شود. دیدیم که برای مسئله گاز آرگون این مقیاس زمانی از مرتبه‌ی پیکوثانیه به دست می‌آید. همان‌طور که در بخش واحد‌های کاهیده گفته شد، اگر پله‌های زمانی را برابر  $h = 10^{-3}$  هم بگیریم، در  $t = 1000$  که معادل با  $10^6$  قدم شبیه‌سازی می‌شود، توانسته‌ایم تنها یک نانوثانیه از گاز کامل در دنیای واقعی را شبیه‌سازی کنیم. بنابراین با این تعداد قدم شبیه‌سازی نمی‌توان در مورد پدیده‌هایی که در طبیعت مثلاً از مرتبه‌ی زمانی یک میکروثانیه اتفاق می‌افتند نظر داد.

پتانسیل لنارد-جونز را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{E}{\epsilon} = 4 \left( \frac{1}{(r/\sigma)^{12}} - \frac{1}{(r/\sigma)^6} \right) \quad (5)$$

که با جایگذاری این مقادیر در دستگاه واحد‌های کاهیده داریم:

$$E^* = 4 \left( \frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right) \quad (6)$$

که حالا کمیت‌های ستاره‌دار بی‌بعدند و صرفاً عدد هستند. برای معادله‌ی نیرو هم می‌توان با ضرب و تقسیم کمیت‌های مناسب رابطه‌ی نیرو

$$F = M \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (7)$$

را به صورت

$$\frac{F}{\epsilon/\sigma} = \frac{M}{m} \frac{d^2 r/\sigma}{d(t^2/m\sigma^2\epsilon^{-1})} \quad (8)$$

نوشت که در دستگاه واحد‌های کاهیده این معادله تبدیل به

$$F^* = m^* \frac{d^2 r^*}{dt^{*2}} \quad (9)$$

می‌شود. که در مسئله‌ی گاز آرگون چون جرم ذرات واحد جرم است، پس  $m^* = 1$  است. در این مسئله همه‌ی کمیت‌ها عددند. بنابراین اگر می‌گوییم ابعاد ظرف  $L$  است، ابعاد ظرف در مسئله‌ی واقعی  $L\sigma$  است یا چگالی ذرات داخل ظرف در سه بعد بر حسب  $\sigma^{-3}$  بیان می‌شود. همان طور که می‌دانید مسئله‌ی گاز آرگون یک مسئله‌ی مکانیک آماری است. بنابراین در شبیه‌سازی این مسئله هم تعدادی از کمیت‌ها را دانسته فرض می‌کنیم. فرض می‌کنیم که تعداد ذرات داخل ظرف ( $N$ ) ثابت است. حجم و ابعاد ظرف را هم ثابت در نظر می‌گیریم (اگر چه هیچ لزومی برای آن وجود ندارد که حجم ظرف ثابت بماند). از فیزیک مسئله می‌دانیم که وقتی تعداد ذرات و حجم را ثابت گرفتیم، دیگر کمیتی مثل فشار را نمی‌توان ثابت گرفت. ولی دما را می‌توان ثابت گرفت یا نگرفت. از آن جا که در شبیه‌سازی ثابت گذاشتن دما کمی مشکل است، به جای آن در شبیه‌سازی، انرژی را ثابت نگه می‌داریم. این انتخاب‌ها ساده‌ترین فرض‌هایی است که می‌شود برای شبیه‌سازی گاز انجام داد (چون ثابت نگه داشتن تعداد ذرات ....

### ۳ اندازه‌گیری در دینامیک مولکولی

تا این قسمت آموختیم که چگونه می‌توانیم یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را بنویسیم. به زبان فیزیک آزمایشگاهی، تا الان تنها دستگاه آزمایش را چیده‌ایم. حال باید به مسئله‌ی اندازه‌گیری بپردازیم. توجه به این نکته لازم است که مسئله‌ای که در حال شبیه‌سازی آن هستیم یک مسئله‌ی مکانیک آماری است. بنابراین با این که اطلاعات مربوط به همه‌ی ذرات را داریم، ولی اطلاعات تک ذره‌ها از نظر فیزیکی به درد ما نمی‌خورد و رفتار آماری ذرات است که برای ما جالب است. در واقع در آزمایشگاه و در واقعیت هم کمیت‌های بزرگ مقیاسی مثل دما، فشار، ظرفیت گرمایی و ... برای ما قابل اندازه‌گیری و معنی دار است.

در یک سیستم آماری، مقداری که از اندازه‌گیری کمیتی آماری مانند  $A$  به دست می‌آوریم،  $A$ ، از رابطه‌ی

$$\bar{A} = \frac{\int_{\Omega} AP(A) d\Omega}{\int_{\Omega} P(A) d\Omega} \quad (10)$$

به دست می‌آید که در این رابطه  $P(A)$  تابع توزیع احتمال کمیت  $A$  و  $\Omega$  فضای تمام آرایش‌ها و کل حالات در دسترس کمیت  $A$  است. رابطه‌ی ۵ در واقع متوسط‌گیری روی تمام حالات ممکن کمیت  $A$  است. مخرج عبارت که به تابع پارش<sup>۳</sup> معروف است، برای این اضافه شده تا رابطه‌ی ۵ هنجار<sup>۴</sup> شود. همان طور که از مکانیک آماری می‌دانید، متوسط‌گیری بالا معادل با متوسط‌گیری روی آنسامبل‌های متفاوت است. به  $\bar{A}$ ، متوسط آنسامبلی کمیت  $A$  گوییم.

ولی در مسئله‌ی دینامیک مولکولی، به این علت که آنسامبلی نداریم، می‌توانیم برای اندازه‌گیری کمیت  $A$  از متوسط‌گیری زمانی استفاده کنیم. برای این کار متوسط کمیت  $A$  را در بازه‌ی زمانی  $t$  به عنوان مقدار کمیت  $A$  در نظر می‌گیریم:

$$\langle A \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt \quad (11)$$

اصلاً بدیهی نیست که متوسط‌گیری آنسامبلی با متوسط‌گیری زمانی یکسان باشد. اما همان طور که می‌دانید قضیه‌ای در مکانیک آماری هست که اگر سیستمی ایرگادیک<sup>۵</sup> باشد، مقدار این دو متوسط‌گیری با هم برابر می‌شود؛ یعنی:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A \rangle_t = \bar{A} \quad (12)$$

Partition Function<sup>۳</sup>  
Normal<sup>۴</sup>  
Ergodic<sup>۵</sup>

به زبان ساده این قضیه به ما می‌گوید که در زمان بی‌نهایت کل فضای فاز را می‌پوشاند. بیان دیگری از این قضیه این است که اگر از هر نقطه‌ی دلخواه از فضای فاز شروع کنیم، در زمان محدود از همسایگی آن نقطه می‌گذرید. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، متوسط‌گیری‌های ما از نوع متوسط‌گیری‌های زمانی است. در صورتی که متوسط‌گیری‌هایی که در مکانیک آماری داریم، از نوع متوسط‌گیری آنسامبلی است. بنابراین در این جا باید این فرض را بپذیریم که ظرف حاوی گاز، سیستمی ارگادیک است تا بتوانیم نتایجی که به دست می‌آید را با نتایج مکانیک آماری مقایسه کنیم. علاوه بر آن تقریب دیگری که در این جا اعمال می‌کنیم، این است که  $\langle A \rangle_t$  را به جای در زمان بی‌نهایت در زمان محدود اندازه‌گیری می‌کنیم و آن را به عنوان تقریبی برای زمان بی‌نهایت در نظر می‌گیریم.

### ۱.۳ اندازه‌گیری اولیه از حالت تعادل

در قسمت قبل دیدیم که اگر نمودار تعداد ذراتی که سمت چپ ظرف هستند به کل ذرات را بر حسب زمان رسم کنیم، منحنی‌ای داریم که در لحظه‌ی صفر از یک شروع می‌کند و بعد از کمی افت و خیز به حول و حوش  $\frac{1}{2}$  می‌رسد. در این جا دو نوع خط داریم: یکی خطی از مرتبه‌ی  $\sqrt{N}$  است که اگر  $N$  به سمت بی‌نهایت برود این افت و خیز از بین می‌رود. یک خطی دیگر از این است که  $\langle A \rangle_t$  را در چه بازه‌ی زمانی‌ای اندازه‌گیری می‌کنیم؛ که هر چه بازه‌ی زمانی بزرگ‌تر باشد این خط هم کمتر می‌شود. همان طور که دیدیم این نمودار می‌تواند شهودی لازم از این که زمان لازم برای این که سیستم به تعادل برسد را به ما می‌دهد. در ادامه با روش‌های دیگری که چگونه می‌توان زمان لازم برای رسیدن به تعادل را محاسبه کرد، آشنا می‌شویم.

### ۲.۳ اندازه‌گیری دما

اولین کمیتی که در ادامه به اندازه‌گیری آن می‌پردازیم، دماست. همان طور که گفتیم، شبیه‌سازی ما یک سیستم NVE است؛ یعنی این سه کمیت را ثابت نگه می‌دارد. نکته‌ای که هست این است که در این شبیه‌سازی دما را نمی‌توان تنظیم کرد؛ بلکه تنها می‌توان آن را اندازه‌گیری کرد. از مکانیک آماری می‌دانیم که دما را می‌توان به صورت متوسط انرژی جنبشی ذرات گاز نوشت. از طرفی از قضیه‌ی همپاری انرژی<sup>۶</sup> می‌دانیم که به ازای هر درجه‌ی آزادی برای هر ذره  $\frac{1}{2}k_B T$  انرژی داریم. بنابراین اگر فرض کنیم که برای هر ذره  $d$  درجه‌ی آزادی داریم، برای دما می‌توان نوشت:

$$\frac{dN}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle \quad (13)$$

که در این رابطه  $\langle v^2 \rangle$  متوسط مجذور سرعت تک‌تک ذره‌ها و  $N$  تعداد ذرات درون گاز است.

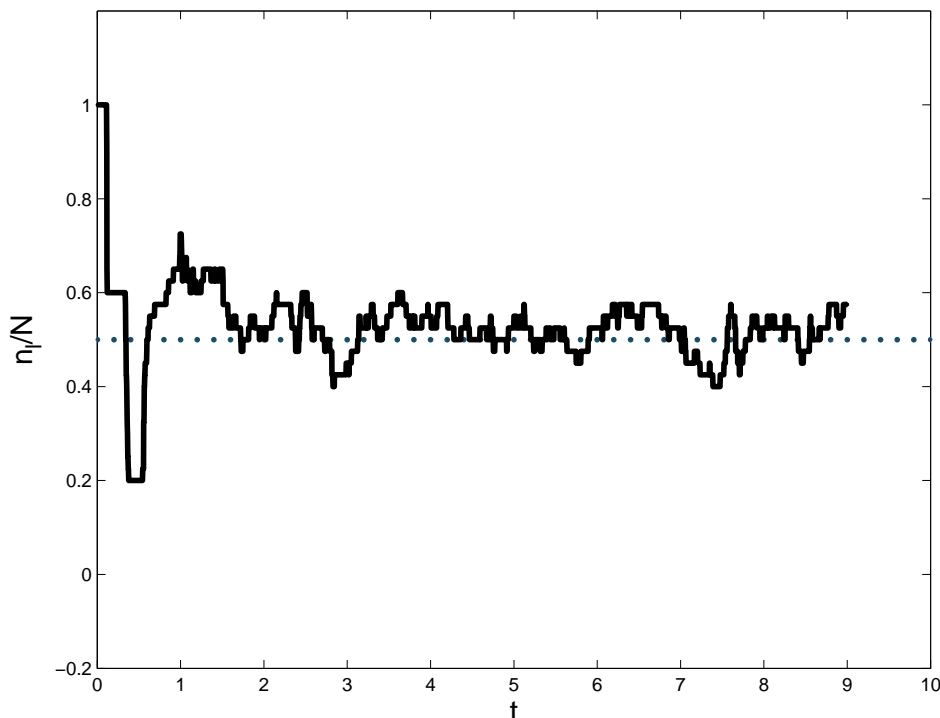
$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (14)$$

در این جا چون با یک گاز دوبعدی سروکار داشته و ذرات گاز را نقطه‌ای در نظر گرفتیم،  $d = 2$  است. در ضمن در این مسئله ما سرعت مرکز جرم را صفر کردیم. با اضافه کردن این قید برای سرعت‌ها، یک درجه‌ی آزادی از درجات آزادی سیستم کم می‌شود. بدین معنی در این مسئله، رابطه‌ی ۸ به صورت زیر اصلاح می‌شود:

$$\frac{d(N-1)}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle \quad (15)$$

---

Equipartition<sup>۶</sup>



شکل ۲: نمودار نسبت تعداد سمت چپ به تعداد کل ذرات ظرف بر حسب زمان. همان طور که می‌بینید این نسبت به مقدار تعادلی ای می‌رسد و حول آن افت و خیز می‌کند.

در مسئله‌های آماری که  $N$  به سمت بی‌نهایت می‌رود، از این کاهش قید می‌توان صرف‌نظر کرد؛ ولی در  $N$  های کوچک این تصحیح مهم می‌شود.

در این جا توجه به این نکته لازم است که اگر مرکز جرم سیستم حرکت می‌داشت، رابطه‌ی ۸ برای دما غلط می‌بود؛ چون در آن صورت اگر در دستگاه مرکز جرم یا دستگاه دما را اندازه‌گیری می‌کردیم، سرعت‌های مختلف و در نتیجه دماهای مختلفی برای گاز اندازه‌گیری می‌کردیم. بدین معنی صفر بودن مرکز جرم اهمیت دارد.

در این جا همه می‌توانیم منحنی مشابهی مانند شکل ۲ برای دما در زمان‌های مختلف رسم کرد (شکل ۳). همان طور که می‌بینید، دما بعد از مدتی به دمای تعادل می‌رسد و حول آن دما افت و خیز می‌کند. انتخاب  $V_{max}$  در اول برنامه می‌تواند هم دما و هم انرژی سیستم را تغییر دهد. علی‌الاصول  $V_{max}$  بیشتر متناظر با دمای بیشتر است؛ اما در این جا چون که سرعت‌های اولیه را به صورت تصادفی انتخاب می‌کنیم، با هر بار اجرای برنامه حتی با داشتن  $V_{max}$  یکسان مقادیر مختلفی برای دما و انرژی اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین به این روش نمی‌توان دما را تنظیم کرد.

### ۳.۳ اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه

کمیت دیگری که می‌توان آن را اندازه‌گیری کرد، «ظرفیت گرمایی ویژه» است. ظرفیت گرمایی ویژه برای ما بسیار اهمیت دارد به این علت که اکثر خواص ترمودینامیکی مواد را می‌توان با بررسی ظرفیت گرمایی آن‌ها به دست آورد. طبق تعریف، ظرفیت گرمایی ویژه، تغییرات انرژی بر حسب تغییرات دماست. در نتیجه برای به دست آوردن آن، در

شکل ۳: نمودار دما بر حسب زمان. همان طور که می‌بینید دما به مقدار تعادلی‌ای می‌رسد و حول آن افت و خیز می‌کند.

ساده‌ترین حالت می‌توان منحنی انرژی بر حسب دما را رسم کرد و با محاسبه‌ی مشتق منحنی در هر نقطه، ظرفیت گرمایی بر حسب دما را به دست آورد.

در این جا نیز، این مشکل که دما را نمی‌توان به طور دستی تنظیم کرد وجود دارد. به جای این که مقادیر مختلفی برای  $V_{max}$  بگیریم و تغییرات انرژی و دما را بررسی کنیم، الگوریتم بهتری که می‌توان استفاده کرد این است که هر چند وقت یک بار برنامه را متوقف کنید و تنها سرعت همه‌ی ذرات را کمی زیاد یا کم کنید. با این کار می‌توان مطمئن بود که انرژی در کدام جهت تغییر می‌کند. در این جا چون مکان ذرات نسبت به هم تغییر نکرده، انرژی پتانسیل کل هم تغییری نمی‌کند. ولی با کم یا زیاد کردن سرعت ذرات، انرژی جنبشی کل کم یا زیاد می‌شود. البته با هر انجام این تغییر، گاز از تعادل گرمایی خارج می‌شود که هر بار باید صبر کرد تا گاز دوباره به تعادل گرمایی برسد. اگر از الگوریتم تغییر  $V_{max}$  استفاده می‌کردیم، چون سرعت‌های اولیه به صورت تصادفی انتخاب می‌شدند، امکان داشت که در بعضی جاهای نمودار نقاط بیشتر و در بعضی جاها نقاط کمتری داشته باشیم؛ ولی با الگوریتم جدید می‌توانیم به طور یکنواختی در تمام منحنی با فواصل معقولی نقطه داشته باشیم. تنها نکته‌ای که باید به آن توجه کرد این است که همیشه بهتر است سرعت و در نتیجه انرژی ذرات گاز را کم کنیم تا زیاد. به این علت که اگر ابتدا از دماهای بالا شروع کنیم، سیستم خیلی سریع به حالت تعادل می‌رسد و وقتی که کم کم سرد می‌کنیم، سیستم خیلی از حالت تعادلش دور نیست و بنابراین زود به حالت تعادل می‌رسد. در صورتی که اگر از همان اول از دماهای پایین شروع می‌کردیم، چون سرعت ذرات کم است و زمان بیشتری لازم است تا سیستم به تعادل خودش برسد، بنابراین در کل شبیه‌سازی اگر از دماهای بالا به سمت دماهای پایین بیاییم، زمان کل کمتر خواهد شد. بنابراین به عنوان یک نکته‌ی عمومی همیشه سیستم را سرد کنید نه گرم.



شکل ۴: (a) نمودار انرژی بر حسب دما. (b) نمودار ظرفیت گرمایی بر حسب دما

تنها نکته‌ی برنامه‌نویسی‌ای که باید به آن اشاره کرد این است که برای اندازه‌گیری دما تنها کافی است متوسط مجذور سرعت را حساب کنیم؛ بنابراین خوب است که تابعی جداگانه در برنامه بنویسید که مجذور سرعت‌ها را جمع بزند و دما را حساب کند.

از ترمودینامیک می‌دانیم که ظرفیت گرمایی ویژه در نقاط تغییر فاز دارای تکینگی<sup>۷</sup> است. این بی‌نهایت شدن و تکینگی ظرفیت گرمایی، به علت بی‌نهایت بودن تعداد ذرات در ترمودینامیک است. ولی در سیستم محدود، هیچ کمیتی نمی‌تواند بی‌نهایت باشد. در شکل ۴ منحنی رفتار ظرفیت گرمایی بر حسب دما نشان داده شده است. این رفتار نشان دهنده‌ی یک تغییر فاز در گاز است. طبعاً انتظار داریم هر چه تعداد ذرات داخل گاز بیشتر شود این قله بلندتر و باریکتر شود. تنها نکته‌ای که باید به آن توجه کرد این است که در مسئله‌ی دو بعدی، میعان و گذار فاز از گاز به مایع خیلی قابل تشخیص نیست (به این علت که در دو بعد فرق بین مایع و گاز خیلی مشخص نیست). اما گذار فاز از گاز (مایع) به جامد کاملاً قابل دیدن است. یعنی اگر دمای گاز (مایع) را پایین بیاوریم، بعد از دمایی دیده می‌شود که ذرات گاز (مایع) به مرور در یک شبکه‌ی مثلثی قرار می‌گیرند. این ساختار بلوری نشان‌دهنده‌ی گذار فاز از گاز (مایع) به جامد است (شکل ۵).

---

<sup>۷</sup>Singularity

شکل ۵: شبکه‌ی مثلثی ذرات گاز کامل که نشان‌دهنده‌ی جامد شدن گاز است.

### ۴.۳ خطای اندازه‌گیری

دیدیم که در دینامیک مولکولی همواره کمیت‌هایی مانند  $\langle A \rangle_t$  را از رابطه‌ی ۶ به دست می‌آوریم. خطای  $\langle A \rangle_t$  عموماً از دو جا وارد می‌شود. خطای اول ناشی از محدود بودن سیستم است که به راحتی قابل اندازه‌گیری نیست. ولی خطای دیگر ناشی از افت و خیزهای مربوط به  $A(t)$  است. می‌توان در حالت تعادل، تابع توزیع به کمیت  $A(t)$  نسبت داد و پهنای آن تابع توزیع را به عنوان خطای کمیت  $A(t)$  در نظر گرفت (شکل ۶). پهنای آن تابع توزیع را می‌توان از رابطه‌ی

$$\Delta = \sqrt{\langle A^2 \rangle_t - \langle A \rangle_t^2} \quad (16)$$

به دست آورد که این خطا ناشی از خطای تعداد ذرات محدود درون گاز است؛ بنابراین مقدار اندازه‌گیری شده‌ی کمیت  $A$  به صورت  $A \pm \Delta$  خواهد بود. مثل آزمایشگاه در این جا هم می‌توانیم خطاها را به صورت میله‌ی خطا<sup>۸</sup> در نمودارها نشان دهیم.

---

Error Bar<sup>۸</sup>

شکل ۶: خطای اندازه‌گیری کمیت  $A(t)$

### ۵.۳ اندازه‌گیری فشار

تصویری که از فشار در مکانیک آماری وجود دارد، ناشی از برخورد ذرات گاز با دیواره‌های ظرف است. در این برخوردها ذرات گاز تکانه‌ای به دیواره‌ها منتقل می‌کنند. بنابراین برای اندازه‌گیری فشار کافی است یک دیواره داخل ظرف بگذاریم و تکانه‌ای که ذرات بر اثر برخورد و بازگشت از سطح، بر آن وارد می‌کنند را اندازه‌گیری کرد. همان طور که حدس می‌زنید این کار اصلاً کار خوبی نیست؛ به این علت که با این کار چون در ابعاد محدود کار می‌کنیم، اثرات سطحی زیاد می‌شود و با این شرایط مرزی‌ای که به مسئله اعمال می‌کنیم، فیزیک مسئله تغییر می‌کند. در ضمن نیازی هم به دیواره‌ی بازتابی نیست و می‌توان دیواره‌ای فرضی در نظر گرفت که ذرات از آن می‌توانند رد شوند و با عبور هر ذره از آن، تکانه‌ای متناسب با جرم و سرعت ذره به دیواره منتقل می‌شود. در نتیجه تکانه‌ی موثری که از برخورد و بازتابش ذرات به دیواره منتقل می‌شود معادل است با:

$$\Delta S = S_+ - S_- \quad (17)$$

که  $S_+$  و  $S_-$  به ترتیب تکانه‌ی ذراتی است که به دیواره وارد و خارج می‌شوند. دقت کنید که در این جا مولفه‌ی عمود بر سطح بردار تکانه ذرات را نوشتیم. علی‌الاصول انتظار داریم که مولفه‌ی موازی با سطح بردار تکانه همدیگر را خنثی کنند و چون این کمیت‌ها در زمان محدود  $t$  اندازه‌گیری می‌شوند، مقدار ناصفر بودن این کمیت خطا را نشان می‌دهد. بنابراین اگر این تکانه در واحد زمان  $\Delta t$  بر واحد سطح (که این جا در فضای دو بعدی از جنس طول و برابر  $L$  است) برخورد

کند، فشار هست:

$$P = \frac{\Delta S}{L\Delta t} \quad (18)$$

این دیواره‌ی فرضی را هر جایی می‌توان داخل ظرف قرارداد. در برنامه‌ای که می‌نویسیم، راحت‌تر است که دیواره‌ی فرضی را روی دیواره‌ی ظرف گذاشت. در این صورت هر بار که شرایط مرزی را برای ذرات بررسی می‌کنیم، می‌توان ثبت کرد که کدام ذرات از دیواره عبور کرده‌اند و  $S_+$  و  $S_-$  را اندازه‌گیری کرد. برای این کار می‌توان سرعت ذراتی که به دیواره‌ی فرضی وارد و از آن خارج می‌شوند را با هم جمع زد و از رابطه‌ی ۱۳ فشار را به دست آورد. این روش اندازه‌گیری فشار، روش چندان خوبی نیست؛ به این علت که برای اندازه‌گیری فشار باید هر بار مدت زمان  $\Delta t$  صبر کرد و برای اندازه‌گیری خطا هم باید چندین بار برای بازه‌های  $\Delta t$  این اندازه‌گیری را تکرار کنیم و افت و خیز فشار هم به این بازه‌های  $\Delta t$  بستگی دارد. روش دیگر اندازه‌گیری فشار، استفاده از قضیه‌ی ویریا<sup>۹</sup> است. طبق قضیه‌ی ویریا، داریم:

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle \quad (19)$$

که  $\vec{r}_i$  مکان ذره‌ی  $i$  ام و  $\vec{F}_i$  نیروی خارجی است به ذره‌ی  $i$  ام وارد می‌شود. همان طور که می‌بینید در این جا هم متوسط‌گیری زمانی داریم. اگر جمله‌ی سوم را در این رابطه در نظر نگیریم، در هر زمانی می‌توان یک فشار لحظه‌ای تعریف کرد و با اندازه‌گیری فشار در یک دوره‌ی زمانی بلندتر، از افت و خیز فشار هم خطا را به دست آورد. یادآوری می‌کنیم که دما هم در این رابطه از یک متوسط‌گیری به دست آمده است. تفاوتی که در این روش با روش قبلی وجود دارد این است که در روش قبل فشار را می‌شد تنها در یک بازه اندازه‌گیری کرد؛ ولی این جا فشار لحظه‌ای اندازه‌گیری می‌کنیم. بنابراین فشار لحظه‌ای از رابطه‌ی

$$PV = Nk_B T \left\langle \sum_{i=1}^N v_i^2 \right\rangle \quad (20)$$

به دست می‌آید.

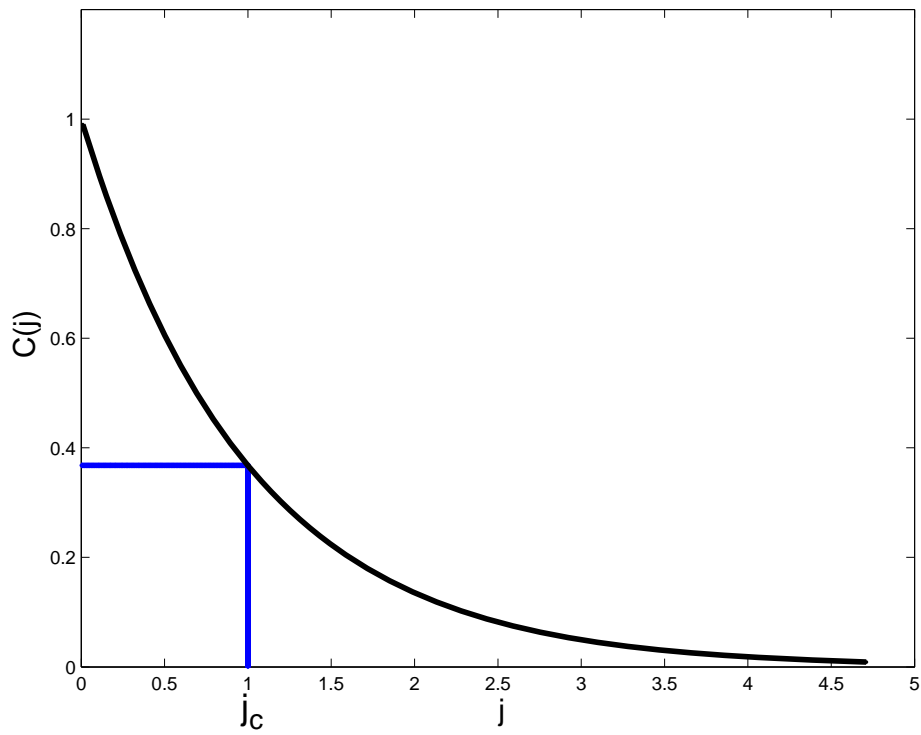
### ۶.۳ بررسی کمی حالت تعادل

در این بخش می‌خواهیم معیاری کمی معرفی کنیم که آیا سیستم به تعادل رسیده یا نه. کمیت لحظه‌ای مانند  $A(t)$  را در نظر بگیرید. می‌خواهیم بررسی کنیم که این کمیت با گذشت زمان وابستگی به خودش را چه قدر حفظ می‌کند؛ یا به عبارت دیگر این کمیت چه قدر با مقادیر قبلی‌اش همبسته است. برای اندازه‌گیری این خودهمبستگی<sup>۱۰</sup>، «تابع خودهمبستگی» به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$C_A(\tau) = \frac{\langle A(t)A(t+\tau) \rangle_t - \langle A(t) \rangle_t^2}{\langle A(t)^2 \rangle_t - \langle A(t) \rangle_t^2} \quad (21)$$

بنابراین ...

<sup>۹</sup> Virial Theorem  
<sup>۱۰</sup> Autocorrelation



شکل ۷: تابع خودهمبستگی بر حسب طول قدم.