

## بررسی فرآیند ذوب پریلین با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مطهره پیوسته، سعید ستایشی، مهدی واعظزاده و رضا افضل‌زاده

گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۱۱/۲۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱/۲۵)

### چکیده

در این مقاله با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (کد لمپس)، فرآیند ذوب پریلین در دو هنگرد NPT و NVT به دو روش مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. پتانسیل برهم‌کنشی انتخاب شده در این مقاله آر-ای بود. پس از اجرای شبیه‌سازی‌ها، انرژی پتانسیل و پارامتر نظم سیستم برحسب تابعی از دما در محدوده  $500\text{ K} - 600\text{ K}$  محاسبه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که برای بررسی فرآیند ذوب سیستم هنگرد NPT مناسب‌تر و نتایج حاصل از آن به داده‌های تجربی نزدیک‌تر است.

واژه‌های کلیدی: دینامیک مولکولی، ذوب، پارامتر نظم، آر-ای، گذار فاز، پریلین

### ۱. مقدمه

«آر-ای»<sup>۱</sup> استفاده شده است که نوع بهبود یافته پتانسیل گی-برن می‌باشد؛ از طرفی هیچ محدودیتی در مسافت‌های زیاد غیر فیزیکی ندارد و از معرفی پارامترهای تعدیل‌پذیر تجربی جلوگیری می‌کند. در این پژوهش شبیه‌سازی‌ها با استفاده از کد لمپس که یک کد دینامیک مولکولی کلاسیک می‌باشد انجام شده‌اند. پریلین با فرمول مولکولی  $C_{20}H_{12}$  عموماً به‌عنوان ماده‌ای با تحرک الکترون بالا شناخته می‌شود و به‌عنوان الکترون گیرنده (پذیرنده الکترون) در دستگاه‌ها استفاده می‌گردد [۲]. طی این بررسی خواص ترمودینامیکی این ماده در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است و از روی نمودارهای انرژی پتانسیل و پارامتر نظم برحسب دما رفتار ماده در گذار فاز جامد-مایع بررسی شده است.

روش‌های زیادی برای بررسی گذار فاز جامد-مایع وجود دارد که یکی از آنها شبیه‌سازی کامپیوتری به کمک دینامیک مولکولی است. به کمک این روش که یکی از ابزارهای قوی برای به‌دست آوردن خصوصیات ماکروسکوپی و میکروسکوپی مواد است، می‌توان خواص گرمایی و مکانیکی مواد را محاسبه کرد. اساس کار در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انتخاب پتانسیل برهم‌کنشی مناسب بین ذرات است تا بتوان رفتار مواد را تحت شرایط مختلف مورد بررسی دقیق‌تری قرار داد. هرچه این پتانسیل دقیق‌تر باشد، مسیرهای سیستم مورد شبیه‌سازی در فضای فاز درست‌تر تولید شده و نتایج شبیه‌سازی دقیق‌تر خواهد بود [۱]. در این مقاله از پتانسیل

مبناهای چارچوب آزمایشگاهی را به چارچوب اصلی تغییر می‌دهند [۳].

سهام‌های جاذب و دافع از پتانسیل آر-ای<sup>۲</sup> بین دو مولکول با یک جابه‌جایی مرکز نسبی  $r_{12} = r_2 - r_1$  تانسورهای جهت‌گیری نسبی  $A_1$  و  $A_2$  به ترتیب عبارتند از:

$$U_A^{RE-squared}(A_1, A_2, r_{12}) = -\frac{A_{12}}{r_{12}^6} \left( 1 + 2\eta_{12}\chi_{12} \frac{\sigma_c}{h_{12}} \right) \times \prod_{i=1}^2 \prod_{e=x,y,z} \left( \frac{\sigma_e^{(i)}}{\sigma_e^{(i)} + h_{12}/2} \right) \quad (1)$$

$$U_R^{RE-squared}(A_1, A_2, r_{12}) = -\frac{A_{12}}{r_{12}^{10}} \left( \frac{\sigma_c}{h_{12}} \right)^6 \left( 1 + \frac{45}{56}\eta_{12}\chi_{12} \frac{\sigma_c}{h_{12}} \right) \times \prod_{i=1}^2 \prod_{e=x,y,z} \left( \frac{\sigma_e^{(i)}}{\sigma_e^{(i)} + h_{12}/6.0^{1/3}} \right),$$

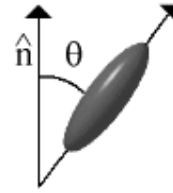
که در آن  $A_{12}$  ثابت همیگر (در مقیاس انرژی)،  $\sigma_c$  شعاع بر هم‌کنش اتمی و  $\sigma_x^{(i)}$ ،  $\sigma_y^{(i)}$  و  $\sigma_z^{(i)}$  نیم شعاع‌های بیضی‌گون نام (۱ و ۲) می‌باشند.  $\eta_{12}$  و  $\chi_{12}$  کاملاً وابسته به جهت‌گیری هستند و غیر همسانگردی مولکول‌ها را توصیف می‌کنند و  $h_{12}$  حداقل مسافت تماس بین بیضی‌گون‌هاست.  $A_{12}$  ثابت همیگر است که در واحد L<sup>۱۲</sup> به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$A_{12} = 4\pi^2 \varepsilon_{ij} (\rho \sigma^3)^2, \quad (2)$$

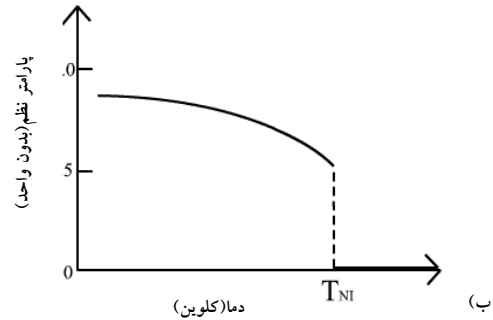
که در آن  $\rho$  چگالی عددی ذرات کروی است که بیضی‌گون‌ها را می‌سازند و  $\varepsilon_{ij}$  قدرت بر هم‌کنش ذرات کروی را تعیین می‌کند [۴].

### ۳. پارامتر نظم و محاسبه آن

پارامتر نظم، به طور معمول از رابطه  $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$  به دست می‌آید که  $\theta$  زاویه بین هدایتگر و مولکول است (شکل ۱ - الف). این پارامتر مقیاسی از نظم مولکولی است؛ به طوری که برای نظم کامل برابر یک و برای بی‌نظمی کامل (مایعات) برابر صفر می‌باشد. در شکل ۱ (ب) پارامتر نظم



(الف)



شکل ۱. الف) نمایی از زاویه  $\theta$  زاویه بین هدایتگر  $n$  و محور مولکولی، ب) نمودار پارامتر نظم بر حسب دما،  $T_{NI}$  دمای تغییر فاز از حالت نماتیک به همسانگرد (مابع است [۵]).

### ۲. پتانسیل آر-ای<sup>۲</sup>

در یک مدل پتانسیل دانه درشت غیر همسانگرد، یک مولکول مانند یک جسم صلب توصیف می‌شود که این امر منجر سرعت شبیه‌سازی کامپیوتری را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد؛ در حالی که ویژگی‌های اساسی پتانسیل‌های اتمی را حفظ می‌کند. در اینجا بر هم‌کنش غیر همسانگرد بین جفت‌هایی از ذرات بیضی‌گون یا کروی ندارد- جونز محاسبه می‌شود. برای بر هم‌کنش‌های بیضی‌گون، پتانسیل، هر بیضی‌گون را مانند کره‌های کوچکی به اندازه سیگما در نظر می‌گیرد.

پتانسیل آر-ای<sup>۲</sup> یک توصیف دانه درشت شده از بر هم‌کنش‌های دافع و جاذب بین دو مولکول دو محوری است. هر مولکول مانند یک بیضی‌گون دو محوری رفتار می‌کند و توسط دو تانسور قطری با مشخصه S و E (در پایه اصلی مولکول) که به ترتیب شعاع‌های اصلی مولکول و قدرت بر هم‌کنش‌های تماسی قطبی را نمایش می‌دهند، توصیف می‌شود. جهت‌گیری یک مولکول توسط یک بردار مکان مرکزی  $r$  و عملگر واحد A توصیف می‌شود که

مختلف با استفاده از هنگرد NVT در بازه ۵۰۰ تا ۶۰۰ کلوین انجام شد و برای هر یک از دماها میانگین انرژی پتانسیل و پارامتر نظم محاسبه گردید تا از روی تغییرات آنها برحسب دما، رفتار ماده در گذار فاز جامد به مایع بررسی شود. در هر یک از اجراها گام زمانی ۰/۱ فمتو ثانیه بود و سیستم طی ۴۰ پیکو ثانیه به تعادل رسانده شد.

روش دومی که در این پژوهش از آن استفاده شده است، شبیه‌سازی با کمک فرآیند گرمادهی و هنگرد NPT است؛ بدین معنا که با آغاز از دمای ۵۰۰ کلوین قدم به قدم در بازه‌های مساوی افزایش یافته است. در نزدیکی دمای گذار این بازه‌ها کوچک‌تر شده‌اند تا رفتار دقیق‌تری از سیستم ارائه شود. برای ثابت ماندن نرخ گرمادهی، باید نسبت بازه تغییرات دمایی به تعداد مدت شبیه‌سازی یکسان باشد؛ به همین منظور با کوچک کردن بازه، تعداد اجراها به همان میزان کاهش می‌یابد. برای  $\Delta T = 10 \text{ K}$  زمان شبیه‌سازی ۲۰ پیکو ثانیه و برای  $\Delta T = 5 \text{ K}$  این مقدار برابر ۱۰ پیکو ثانیه انتخاب شد. شرایط در نظر گرفته شده برای این سیستم با روش قبلی یکی است.

## ۵. نتایج شبیه‌سازی

در این بخش نتایج به‌دست آمده از دو روش شبیه‌سازی برای محاسبه پارامترهای انرژی پتانسیل و پارامتر نظم سیستم به‌کار برده شده‌اند.

### روش اول:

شکل‌های ۲ و ۳ به‌ترتیب نمودار تغییرات انرژی کل و فشار سیستم را برحسب زمان با استفاده از روش اول (در هنگرد NVT) و در دمای ۵۰۰ کلوین نشان می‌دهند.

برای مشاهده گذار فاز از جامد به مایع منحنی تغییرات انرژی پتانسیل و پارامتر نظم برحسب دما رسم شدند. شکل ۴ تغییرات انرژی پتانسیل را برحسب دما (در هنگرد NVT) نشان می‌دهد.

با توجه به شکل، انرژی پتانسیل با افزایش دما تقریباً به‌طور خطی افزایش می‌یابد؛ ولی در نزدیکی نقطه ذوب از این روند

جدول ۱. پارامترهای پتانسیل آر-ای<sup>۲</sup> برای برهم‌کنش‌های همگن یک جفت پرلین در دمای ۵۰۰ K [۴].

دما (K)	$A_{12} (\text{cal}^* / \text{mol})$	$\sigma_c (\text{\AA})$	$\sigma_x (\text{\AA})$	$\sigma_y (\text{\AA})$	$\sigma_z (\text{\AA})$
۵۰۰	۱/۲۱	۴/۴۰	۴/۰۴	۲/۹۱	۰/۳۰

برحسب تابعی از دما رسم شده است [۵].

اگر جسم (با قانون دست راست) با زاویه  $\theta$  حول یک بردار واحد (a,b,c) بچرخد، کواترنیون جهت‌گیری جدید آن را نشان می‌دهد:

$$\mathbf{q} = q_w \mathbf{u} + q_i \mathbf{i} + q_j \mathbf{j} + q_k \mathbf{k} \quad (۳)$$

در این مقاله زاویه  $\theta$  از رابطه  $\theta = \cos^{-1} q_w$  محاسبه شده است که در آن  $q_w$  یکی از مؤلفه‌های بردار کواترنیون است. لازم به ذکر است که در کد لمپس هر چهار مؤلفه کواترنیون به خروجی برده می‌شود [۶].

## ۴. جزئیات شبیه‌سازی

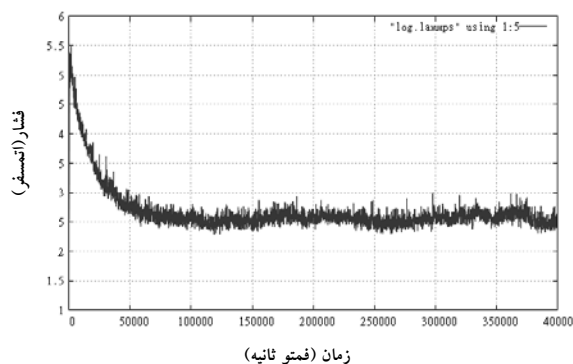
شبیه‌سازی به دو روش و با دو هنگرد مختلف ولی با شرایط یکسان صورت گرفت. در پایان نتایج حاصل از هر یک با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

جعبه شبیه‌سازی از ۱۰۰۰ ذره که ساختار مکعبی ساده (SC) دارند تشکیل شده است. برای جلوگیری از اثرات دیواره و لبه بر روی سیستم و همچنین ثابت نگه داشتن تعداد ذرات از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده شده است. پارامترهای لازم برای استفاده در شبیه‌سازی در جدول ۱ داده شده است.

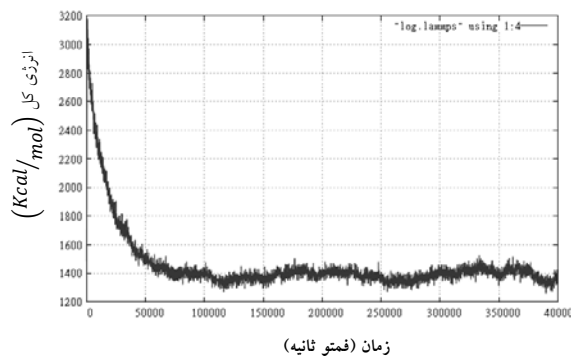
در این جدول  $\sigma_i$ ها شعاع بیضی‌گون و  $E_i$ ها به‌طور معکوس متناسب با عمق چاه‌ها تعریف شده‌اند. برای شبیه‌سازی فرآیند ذوب و به‌دنبال آن مشاهده گذار فازهای میانی با کمک روش گرمادهی<sup>۱</sup> استفاده از هنگرد NPT ضروری است؛ چون پارامترهای شبکه باید به‌طور متناظر اجازه بسط داشته باشند تا تنش داخلی در هنگام افزایش دما از بین برود.

در روش اول، شبیه‌سازی به‌طور جداگانه در دماهای

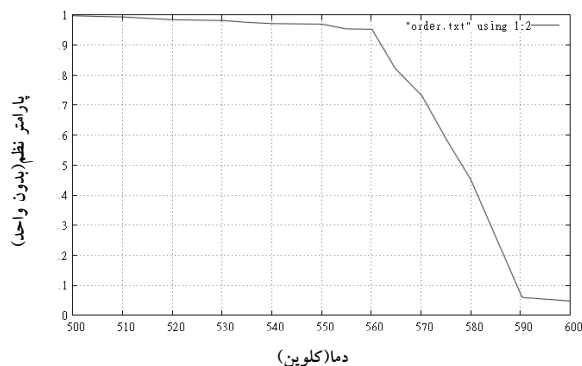
۱. Heating



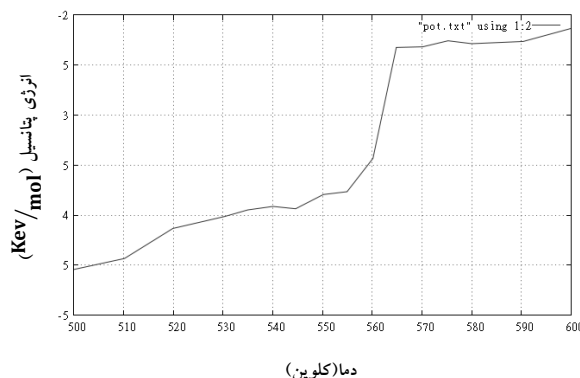
شکل ۳. نمودار تغییرات فشار بر حسب زمان.



شکل ۲. تغییرات انرژی کل بر حسب kcal/mol بر حسب زمان.



شکل ۵. نمودار تغییرات پارامتر نظم بر حسب دما.



شکل ۴. نمودار تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب دما.

اما این کاهش بسیار اندک است که بیانگر حفظ حالت بلوری سیستم می‌باشد. در دمای تقریباً  $560\text{K}$  شیب نزولی افزایش می‌یابد که بیانگر آغاز فرآیند ذوب و گذار فاز از حالت بلوری به حالت دیگری از ماده می‌باشد. به عبارت دیگر سیستم به تدریج از فاز بلوری در حال خارج شدن است. ولی از آنجا که تا رسیدن به نظم کمینه و تبدیل به فاز مایع فاصله دارد، می‌توان نتیجه گرفت که در این بین گذار فاز میانی رخ داده است. پس از دمای  $590\text{K}$  سیستم نزدیک به فاز مایع شده است.

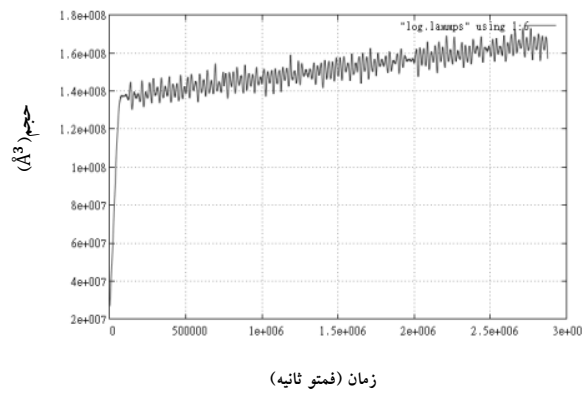
### روش دوم:

شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب نمودار تغییرات فشار و حجم را بر حسب زمان با استفاده از روش گرمادهی (در هنگرد NPT) نشان می‌دهند.

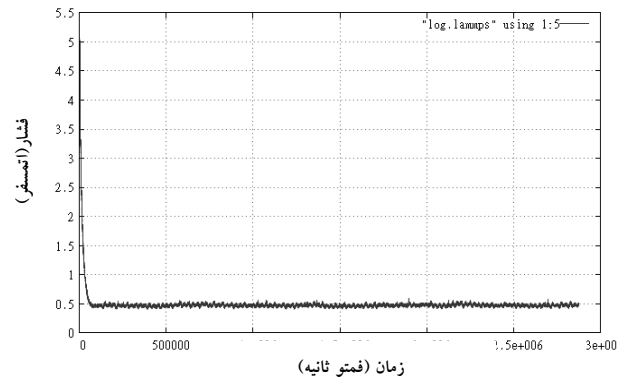
خطی بودن خارج شده و یک جهش در نمودار دیده می‌شود. این افزایش ناگهانی در انرژی پتانسیل که ناشی از جذب گرمای نهان می‌باشد، بدین معناست که فرآیند ذوب آغاز شده است. از روی نمودار مقدار تقریبی دمای ذوب از این روش حدود  $560\text{K}$  به دست آمد که بالاتر از مقدار تجربی ( $549$  تا  $552$  کلوین) می‌باشد.

حال پارامتر نظم سیستم محاسبه و تغییرات آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این مرحله برای انجام محاسبات از رابطه  $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = S < \frac{1}{2} < 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle < \frac{1}{2} >$  استفاده شده است که تنها بزرگی نظم سیستم را تعیین می‌کند. شکل ۵ نمودار تغییرات پارامتر نظم سیستم را بر حسب دما (در هنگرد NVT) نشان می‌دهد.

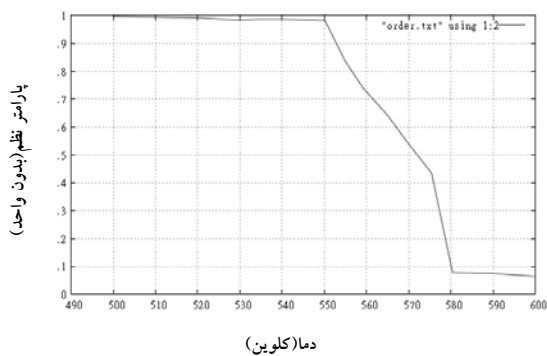
همان‌گونه که در نمودار مشاهده می‌شود با افزایش دما، پارامتر نظم سیستم از مقداری نزدیک یک که نشان‌دهنده فاز بلوری ماده با نظم بیشینه است، شروع به کاهش می‌کند؛



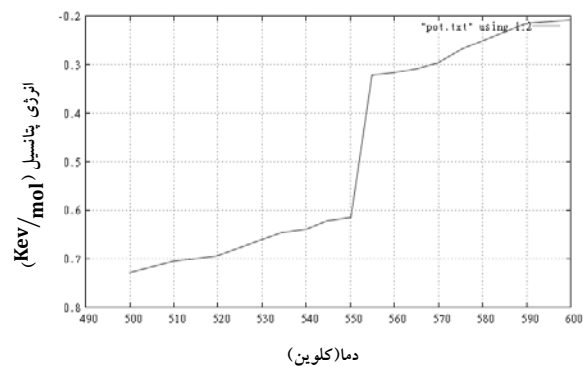
شکل ۷. نمودار تغییرات حجم بر حسب زمان.



شکل ۶. نمودار تغییرات فشار بر حسب زمان.



شکل ۹. نمودار تغییرات پارامتر نظم بر حسب دما.



شکل ۸. نمودار تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب دما.

حالت بلوری سیستم است؛ اما از ۵۵۰ کلوین به بعد این نظم شروع به کاهش می‌کند که بیانگر یک تغییر در فاز سیستم است.

### ۶. نتیجه‌گیری

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به ویژه با حجم ثابت تعیین دقیق نقطه ذوب بسیار مشکل است، چون باعث می‌شود نوسانات و باز جهت‌گیری‌ها راحت‌تر رخ دهند. از طرفی کارهای قبلی صورت گرفته نشان می‌دهند که نوسانات فشار معمولاً زیاد است و بهتر است ثابت در نظر گرفته شود تا این نوسانات کنترل شده باشند. از این رو همان‌گونه که از نتایج نیز به دست آمد، شبیه‌سازی در فشار ثابت دقیق‌تر است. از طرفی سیستم با شبیه‌سازی در فشار ثابت زودتر به تعادل می‌رسد و در نتیجه نیاز به زمان اجرای کمتری دارد. در هر دو روش نتایج به دست آمده توافق خوبی با مقادیر تجربی داشتند که نشان از مناسب بودن پتانسیل انتخابی است.

همان‌گونه که انتظار می‌رود در طی فرآیند گرمادهی حجم سیستم افزایش یافته است.

حال مشابه روش قبل میانگین انرژی پتانسیل در طی فرآیند گرمادهی برای دماهای مختلف بر حسب دما مورد بررسی قرار می‌گیرد و نتایج آن با روش اول مقایسه می‌شود. شکل ۸ نمودار تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب دما را نشان می‌دهد.

از روی نمودار پیداست که تقریباً در ۵۵۰ کلوین یک جهش ناگهانی در روند تغییرات انرژی پتانسیل به وجود می‌آید. در نتیجه دمای ذوب به دست آمده از این روش به تجربه نزدیک‌تر و از روش اول دقیق‌تر می‌باشد. پارامتر نظم نیز مشابه روش اول محاسبه شده است و در شکل ۹ تغییرات آن بر حسب دما رسم گردیده است.

از روی این نمودار با افزایش دما از حالت بلورین تا ۵۵۰ کلوین پارامتر نظم نزدیک یک باقی می‌ماند که نشانگر حفظ

## مراجع

۱. ج داودی، محسن عسگری خواه، مجله پژوهش فیزیک ۱۱ (۱۳۹۰) ۱۶۱.
۲. م پیوسته، «بررسی و شبیه سازی مزوفازهای مختلف کریستال مایع و کاربردهای آن در نمایشگرهای الکترونیکی»، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی (۱۳۹۰).
3. M Babadi, M R Ejtehad, R Everaers, and J. *Comput. Phys.* **209** (2006) 770.
4. M Babadi, R Everaers, M R Ejtehad, and J. *Chem. Phys.* **124** (2006) 174708.
5. S Chandrasekhar, "Liquid Crystal", Cambridge University Press (1992)
6. E Abrahamsson, and S S Plotkin, *J. Molecular Graphics and Modeling* **28** (2009) 140.