

دانشکده مهندسی مکانیک

فصل پنجم: شبیه سازی های دینامیک مولکولی

دینامیک مولکولی

ارائه: حسین نجات

نیمسال دوم سال تحصیلی ۹۷-۹۸

رئوس مطالب

- مقدمه
- روشهای انتگرال گیری از معادلات حرکت
- شروع و اجرای برنامه شبیه سازی دینامیک مولکولی
- دینامیک مقید
- قضیه پارش انرژی
- دینامیک مولکولی در دما و فشار ثابت
- نمونه ای از شبیه سازی های دینامیک مولکولی



مقدمه

- با استفاده از شبیه سازیهای دینامیک مولکولی **پیکربندی های پی در پی سیستم با انتگرال گیری از قوانین حرکت** تعیین می شوند.
- **نتیجه شبیه سازی** یک مسیر است که چگونگی تغییر موقعیتها و سرعت های ذرات سیستم را با زمان مشخص می کند.
- مبنای این شیوه بر آن است که اگر شرایط اولیه یک دستگاه و نیروهای برهم کنش را داشته باشیم می توانیم خواص آتی آن را محاسبه نماییم.
- این شیوه، شیوه دترمینیستیک (تعیینی) نام گرفته است.
- مسیر حرکت ذرات را می توان با حل کردن معادلات دیفرانسیل بدست آمده از قوانین نیوتن تعیین نمود.



مقدمه

- برای سیستمی متشکل از N ذره بایستی 3N معادله مرتبه دوم زیر را حل نمود:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$$

یا

$$F_{ix} = m_i \ddot{x}_i, \quad F_{iy} = m_i \ddot{y}_i, \quad F_{iz} = m_i \ddot{z}_i$$

- یا می توان دستگاه 6N عضوی معادل آن یعنی معادلات دیفرانسیل مرتبه اول همیلتون را حل نمود:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

- در حالت کلی حل مجموعه ای از معادلات دیفرانسیل بالا برای تمام ذرات سیستم به صورت تحلیلی امکان پذیر نیست لذا بایستی این معادلات را به صورت عددی حل نماییم.



شیوه های حل معادلات حرکت

□ شیوه تفاضل محدود Finite Difference Method

• ابزار اساسی برای حل معادلات حرکت، شیوه تفاضل محدود می باشد. در این شیوه دیفرانسیل ها، یعنی dr و

dt توسط تفاضل محدود یعنی Δr , Δt جایگزین می شوند. یعنی **معادله دیفرانسیل تبدیل به معادله تفاضل**

محدود می شود.

• نظریه اساسی: اگر r , V در زمان t داده شده باشد، هدف پیدا کردن r , V در گام زمانی بعد یعنی $t + \Delta t$

تا درجه معینی از دقت می باشد.

• در نتیجه معادلات تفاضل محدود گام به گام حل می شوند.

➤ روش اویلر (Euler's Method)

ساده ترین شیوه حل یک معادله دیفرانسیل به صورت عددی روش اویلر است که یک بسط تیلور قطع شده می باشد:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{V}(t) \Delta t \quad , \quad \mathbf{V}(t + \Delta t) = \mathbf{V}(t) + \mathbf{a}(t) \Delta t$$

- همانطور که از روابط حاکم بر روش اویلر مشخص است می توان با داشتن شرایط اولیه $\mathbf{r}_0, \mathbf{V}_0$ مختصات و سرعت ذرات سیستم را به صورت گام به گام (iterative) تعیین نمود و مسیر حرکت ذرات را به صورت تقریبی بدست آورد.
- شیوه ای که خطای قطع آن به صورت $(\Delta t)^{n+1}$ تغییر کند، به عنوان روشی با خطای مرتبه ی n نامیده می شود. پس روش اویلر یک روش مرتبه ی اول است.

روش های متداول انتگرال گیری

❖ متداول ترین روشی که در دینامیک استفاده می شود عبارت است از:

□ الگوریتم رانج-کوتا (Runge-Kutta)

❖ متداولترین روشهایی که در دینامیک مولکولی استفاده می شوند عبارتند از:

□ روش پیشبینی-تصحیح

□ الگوریتم ورله (Velocity-Verlet)



روش رانج-کوتا Runge-Kutta

• محبوب ترین روشی که در حل معادلات دیفرانسیل سیستمهای دینامیکی استفاده می شود رانج-کوتا می باشد، زیرا دقت این روش بسیار زیاد است.

• اگر چه روش اوایلر روشی ساده جهت حل معادله ی دیفرانسیل است ولی دقت کافی برای حل را ندارد. روش رانج-کوتا مرتبه ی ۴ (RK4) دارای خطای بریدن محلی مرتبه ی h^5 است ولی خطای تجمیع شده آن از مرتبه ی h^4 است و به صورت گسترده در حل معادلات دیفرانسیل کاربرد دارد. الگوریتم رانج-کوتا مرتبه ی ۴ به صورت زیر است:

$$\dot{\mathbf{Y}} = \mathbf{F}(t, \mathbf{Y})$$

$$\mathbf{Y}_{k+1} = \mathbf{Y}_k + \frac{h}{6} (\mathbf{F}_{k1} + 2\mathbf{F}_{k2} + 2\mathbf{F}_{k3} + \mathbf{F}_{k4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{F}_{k1} = \mathbf{F}(t_k, \mathbf{Y}_k) \\ \mathbf{F}_{k2} = \mathbf{F}(t_k + h/2, \mathbf{Y}_k + \mathbf{F}_{k1} h/2) \\ \mathbf{F}_{k3} = \mathbf{F}(t_k + h/2, \mathbf{Y}_k + \mathbf{F}_{k2} h/2) \\ \mathbf{F}_{k4} = \mathbf{F}(t_k + h, \mathbf{Y}_k + \mathbf{F}_{k3} h) \end{array} \right.$$

• با این وجود نمی توان روش رانج-کوتا را برای شبیه سازی های سیستمهای ذره ای با تعداد درجات آزادی زیاد به کار برد. (چرا؟)



الگوریتم پیش بینی-تصحیح (Predictor-Corrector)

• کاربرد این الگوریتم در دینامیک مولکولی از سه مرحله تشکیل می شود:

۱- پیش بینی $\mathbf{r}, \mathbf{V}, \mathbf{a}$ و جملات مرتبه بالاتر در مقطع زمانی $t + \Delta t$ با استفاده از مقادیر آنها در مقطع زمانی t

۲- محاسبه ی نیرو F_i و در نتیجه $\mathbf{a}_i = \frac{F_i}{m}$ در مقطع زمانی $t + \Delta t$

۳- تصحیح مقادیر مکان و سرعت و جملات مرتبه بالاتر بدست آمده در قسمت اول با استفاده از مقادیر شتاب بدست آمده در مقطع زمانی $t + \Delta t$ یعنی در مرحله دوم.

۱- مرحله ی پیش بینی: با استفاده از بسط تیلور تا مرتبه ی ۶ ام داریم:

$$\mathbf{r}_i^P(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \dddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\frac{\Delta t^4}{4!} + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^5}{5!}$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i^P(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \dddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^4}{4!}$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t) = \mathbf{a}_i^P(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \dddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!}$$



$$\ddot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\Delta t + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^2}{2!}$$

$$\mathbf{r}_i^{(4)P}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(4)}(t) + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\Delta t$$

$$\mathbf{r}_i^{(5)P}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(5)}(t)$$

۲- محاسبه نیرو برای هر اتم در لحظه ی $t + \Delta t$. در این مرحله نیرو در لحظه $t + \Delta t$ با توجه به مکان های اتمهای سیستم در لحظه ی $t + \Delta t$ که در مرحله ی قبل بدست آمده است تعیین می گردد.

۳-مرحله ی تصحیح (Correction):

در این مرحله مکان های پیش بینی شده و مشتق های آن ها با استفاده از رابطه

$$\Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i^C(t + \Delta t) - \ddot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t)$$

که در اینجا $\ddot{\mathbf{r}}_i^C(t + \Delta t)$ شتاب محاسبه شده می باشد تصحیح می شوند. لذا داریم:

$$\mathbf{r}_i^C(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^P(t + \Delta t) + C_0 \Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) \times \Delta t^2$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i^C(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t) + C_1 \Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) \times \Delta t^1$$



$$\ddot{\mathbf{r}}_i^C(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t) + \Delta \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i^C(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t) + C_3 \Delta \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) / \Delta t^1$$

$$\mathbf{r}_i^{(4)C}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(4)P}(t + \Delta t) + C_4 \Delta \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) / \Delta t^2$$

$$\mathbf{r}_i^{(5)C}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(5)P}(t + \Delta t) + C_5 \Delta \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) / \Delta t^3$$

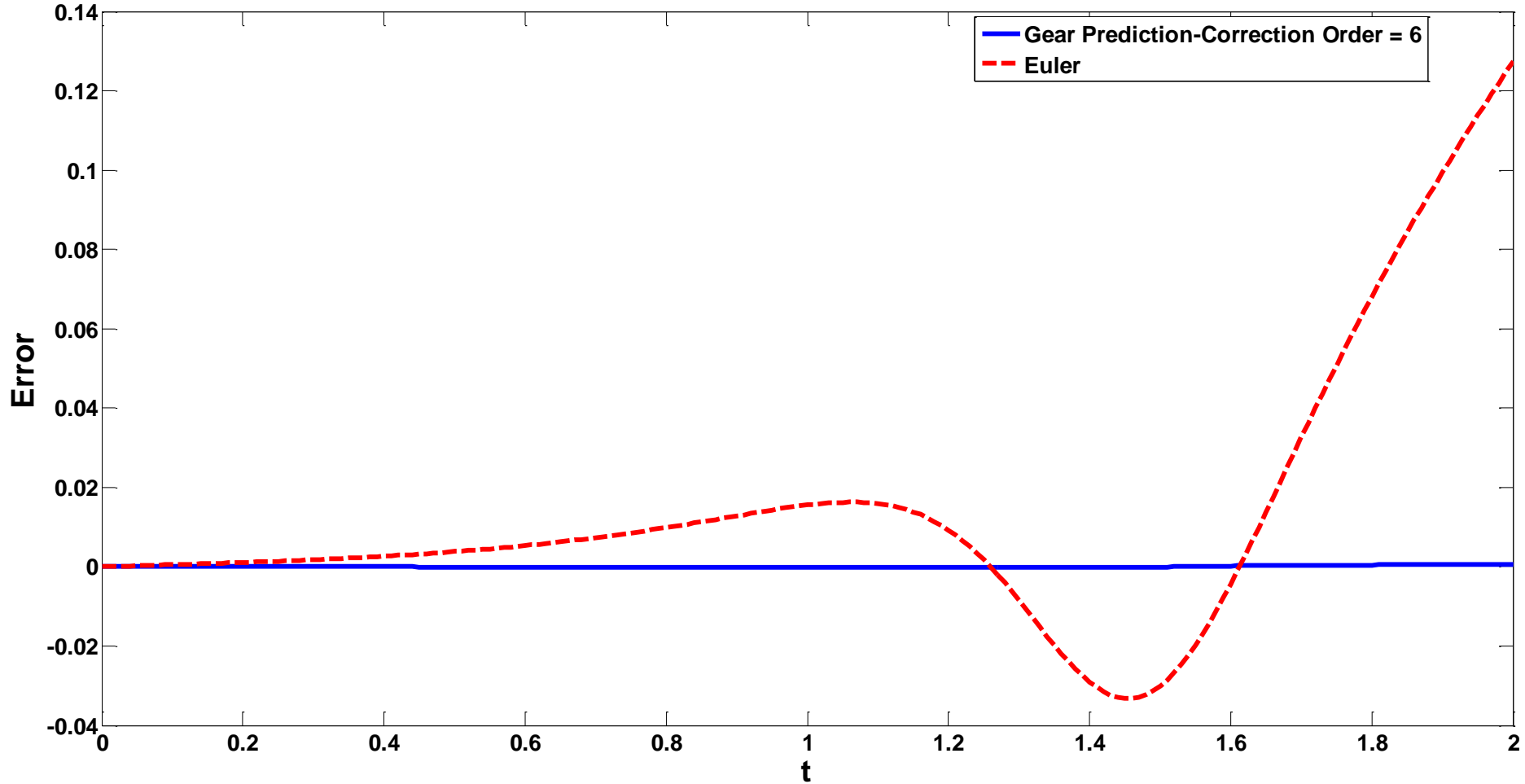
• ضرایب $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ وابسته به مرتبه ی معادلات دیفرانسیل تحت مطالعه و هم چنین وابسته به مرتبه ی سری تیلوری پیش بینی کننده می باشند.

مرتبه	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
3	0	1	1	-	-	-
4	1/6	5/6	1	1/3	-	-
5	19/20	3/4	1	1/2	1/12	-
6	3/20	25/36	1	11/18	1/6	1/6

معادلات مرتبه (m)

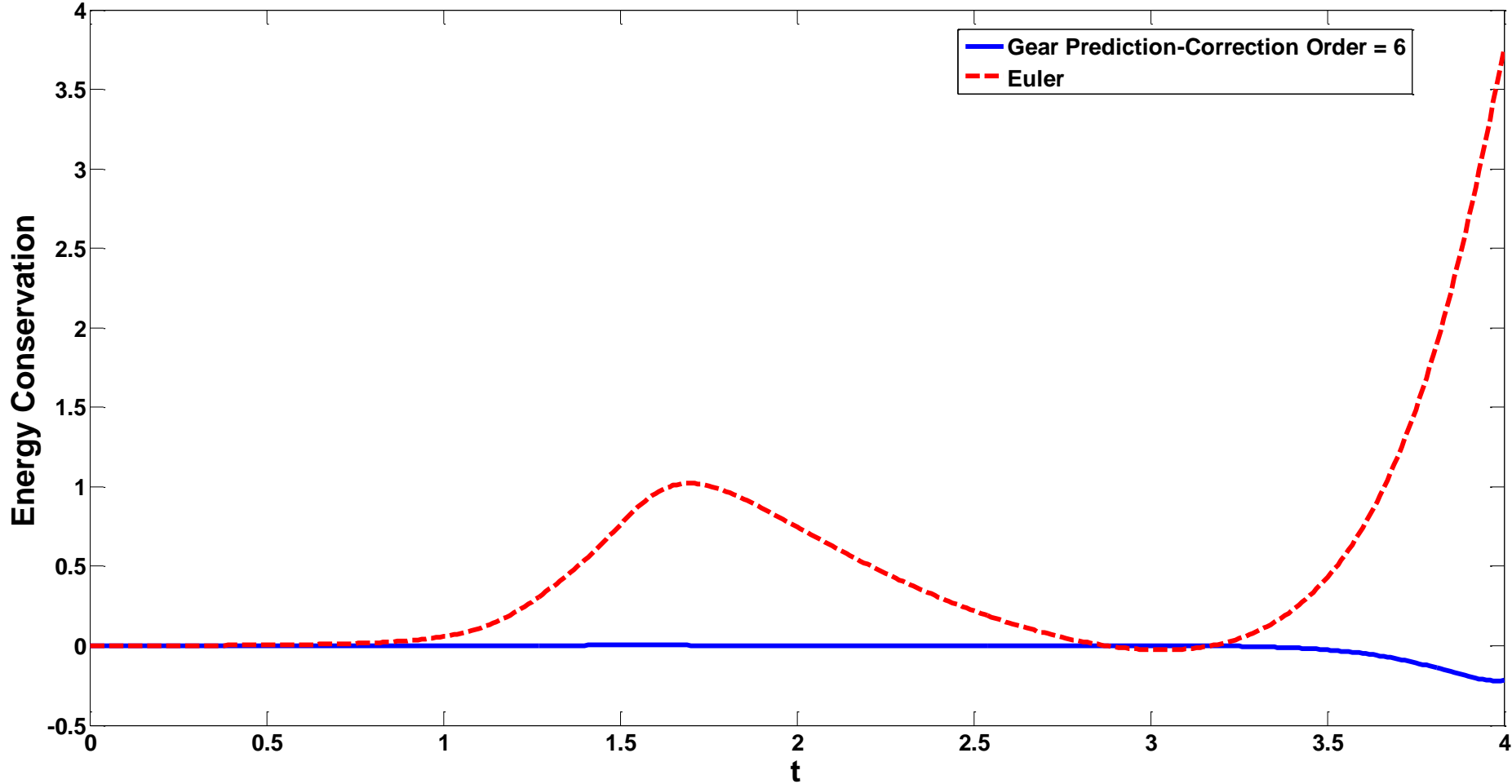
- حل یک مساله ساده حرکت یک بعدی یک ذره تحت شتاب $\ddot{x} = -5x^4 + 6x + 1$ با شرایط اولیه مکانی و سرعت صفر.

Comparison of Gear Prediction-Correction and Euler Methods



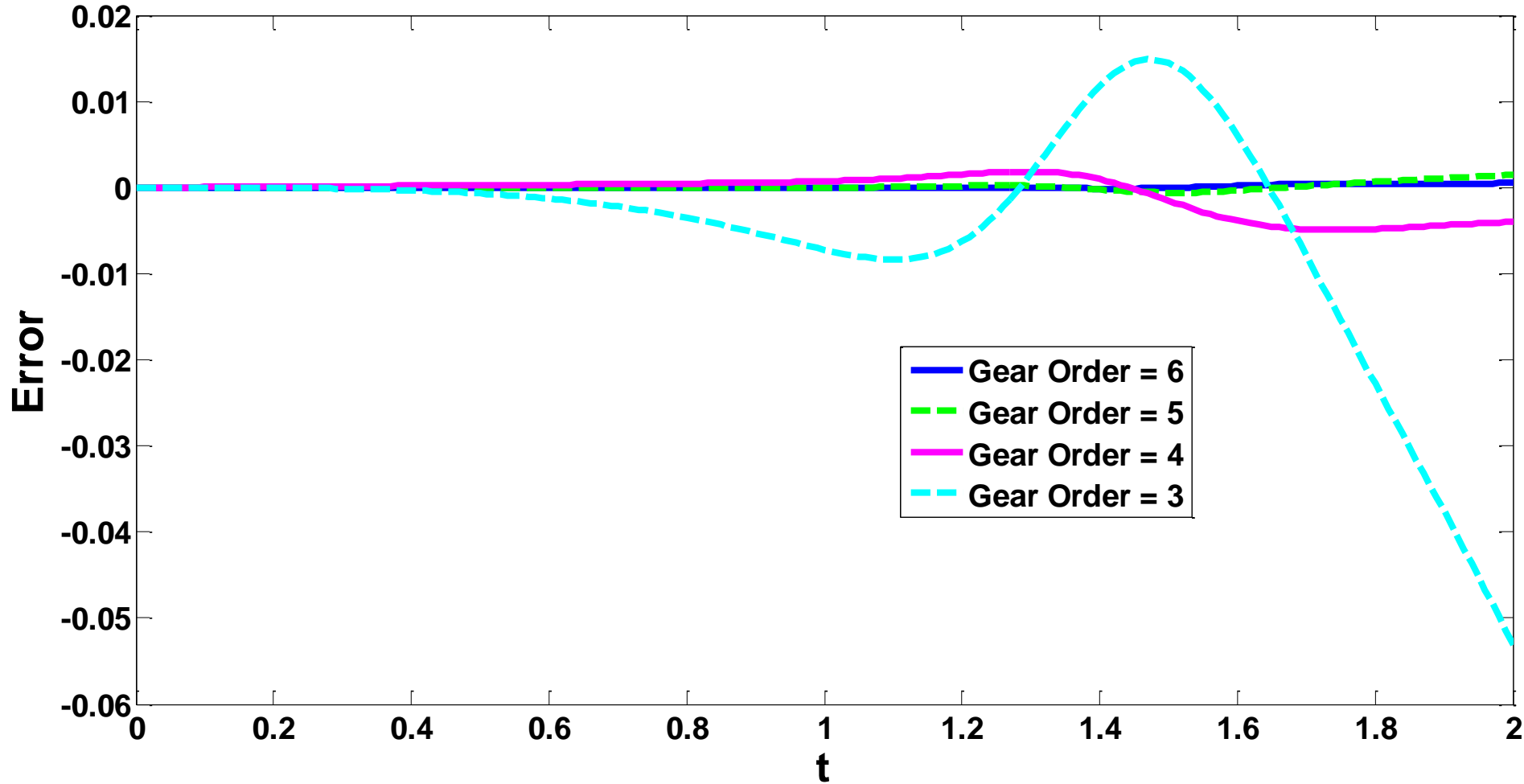
- مقایسه پایستگی انرژی برای روش اویلر و پیش بینی-تصحیح

Comparison of Gear Prediction-Correction and Euler Methods



• مقایسه روش پیشبینی تصحیح با مراتب مختلف

Gear Prediction-Correction Method



الگوریتم Verlet

- این شیوه، متداول ترین روش برای انتگرال گیری از معادلات حرکت در شبیه سازی های دینامیک مولکولی است. این الگوریتم ترکیبی از دو بسط تیلوری است یعنی:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2!} + \ddot{\ddot{\mathbf{r}}}_i(t) \frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4) \quad (I) \quad \text{الف- بسط تیلور رو به جلو:}$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2!} - \ddot{\ddot{\mathbf{r}}}_i(t) \frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4) \quad (II) \quad \text{ب- بسط رو به عقب:}$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad \text{با جمع این دو داریم:}$$

با توجه به رابطه بالا الگوریتم ورله به صورت زیر پیشنهاد شد:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2$$

برای تعیین شتاب در هر مرحله از رابطه زیر استفاده می گردد:

$$\mathbf{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}$$

همانطور که دیده می شود **سرعت ها در رابطه ورله دیده نمی شوند**. اگر چه سرعتها برای محاسبه مسیرها لازم نیستند ولی برای **تخمین زدن انرژی جنبشی، تعیین دما، و آزمودن پایداری انرژی لازم هستند**. سرعت ها را می توان از رابطه زیر بدست آورد که از اختلاف بین دو رابطه (I) ، (II) بدست آمده اند:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

اگر چه خطا در تعیین مکان از مرتبه ی $(\Delta t)^3$ است ولی برای سرعتها خطا از مرتبه ی $(\Delta t)^2$ است.

مزیت اصلی الگوریتم ورله **کم حجم شدن الگوریتم، سادگی برنامه نویسی و نیاز به حافظه اندک** است.

□ مشکلات:

- افزودن یک عدد خیلی کوچک $\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2$ به دو عدد بسیار بزرگتر $2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ منجر به ایجاد خطا می شود.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2$$

- همچنین برای **محاسبه ی سرعت در لحظه فعلی** حتما بایستی **مکان در لحظه ی بعد** مشخص باشد.

- در اولین گام حل با توجه به اینکه $\mathbf{r}_i(0 - \Delta t)$ مشخص نیست **این الگوریتم خود شروع شونده نیست** و

بایستی این بردار را از طریق بدست آورد. یک راه حل استفاده از سرعت اولیه است.

$$\mathbf{r}_i(-\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{v}(0)\Delta t$$



- یکی از الگوریتم ها به منظور رفع کمبود های الگوریتم ورله، الگوریتم **half-step leap frog** است که از

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \Delta t / 2)\Delta t \quad (*)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t / 2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t / 2) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t$$

معادلات زیر استفاده می نماید:

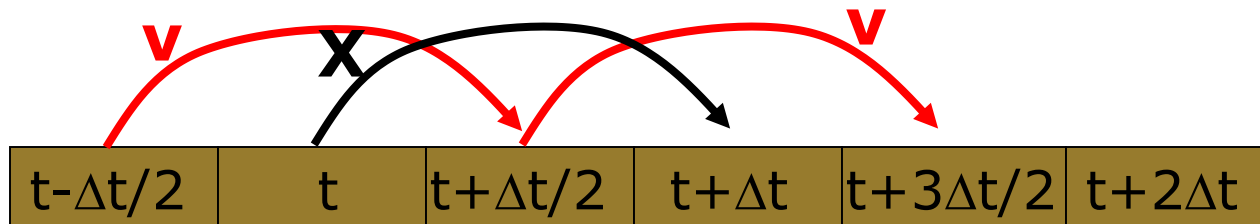
- کمیت هایی که بایستی ذخیره شوند، موقعیتهای $\mathbf{r}_i(t)$ ، شتابهای $\mathbf{a}_i(t)$ و سرعت های نیم-گام $\mathbf{v}_i(t - \Delta t / 2)$

هستند. در ابتدا رابطه دوم در معادلات (*) اجرا شده و سرعت ها از فراز مختصات جهش می کنند و

مقادیر سرعت در نیم گام بعدی $\mathbf{v}_i(t + \Delta t / 2)$ را نتیجه می دهند. طی این فرآیند می توان سرعت های

جاری را نیز تعیین نمود:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{v}_i(t + \Delta t / 2) + \mathbf{v}_i(t - \Delta t / 2)]$$



- با استفاده از سرعت‌های محاسبه شده می توان انرژی و دما را تعیین نمود.
- با استفاده از رابطه اول در معادلات (*) صفحه قبل می توان موقعیت های جدید را محاسبه کرد و همانطور که دیده می شود دوباره موقعیتها از سرعت ها پیش می افتند.
- اکنون می توان شتاب ها را محاسبه کرده و مرحله بعدی را آغاز کرد.
- با توجه به این که **سرعتها در نیم گام محاسبه می شوند و برای محاسبه سرعت ها در گام های اصلی عملیات اضافی نیاز است الگوریتم ورله سرعتی (Velocity Verlet) که موقعیت ها، سرعت و شتاب ها را در یک زمان t ذخیره می کند و خطاهای گرد کردن را به حداقل می رساند به صورت زیر**

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad \text{توسعه یافت:}$$

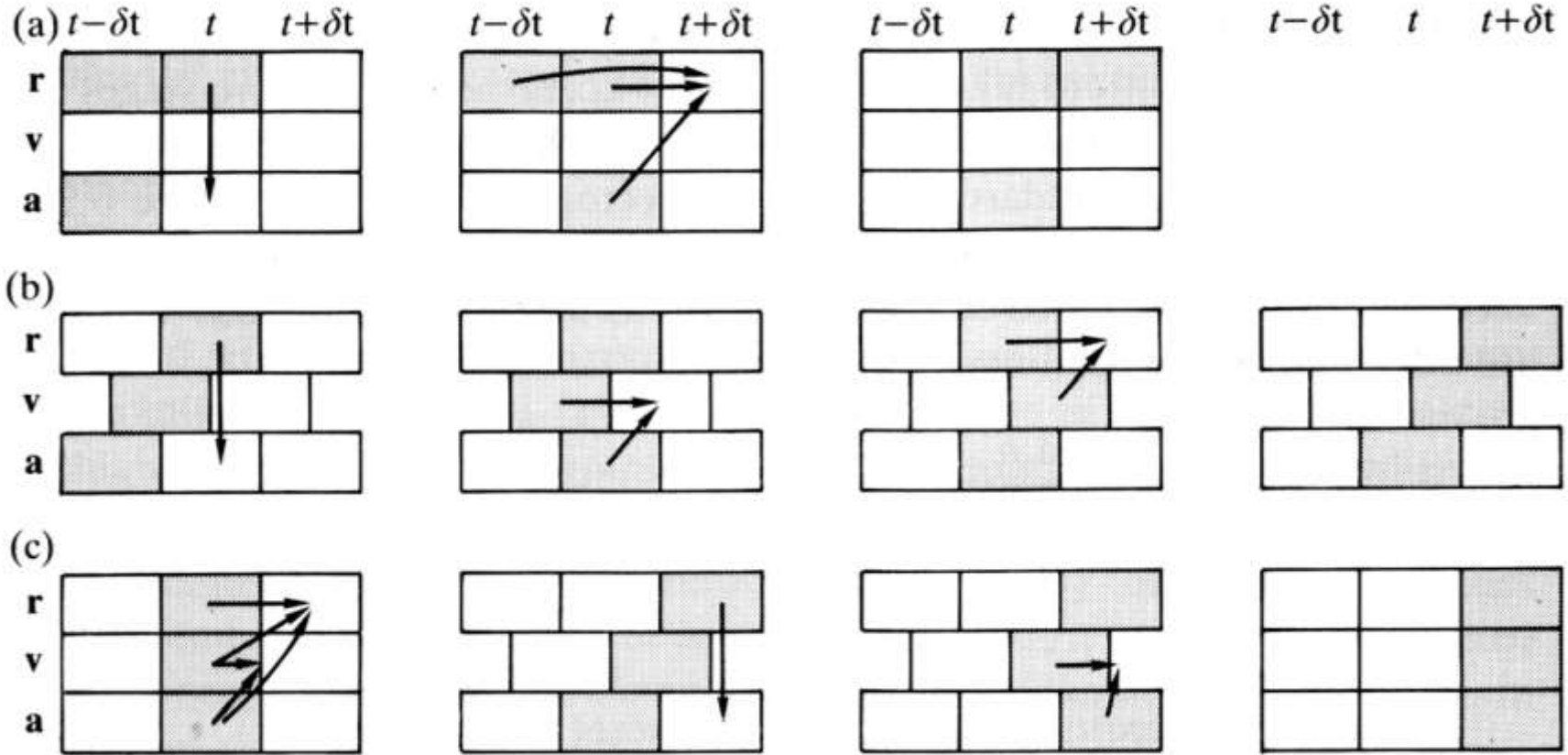
$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t)]\Delta t$$

- این الگوریتم فقط نیازمند ذخیره سازی \mathbf{r} , \mathbf{v} , \mathbf{a} است. در عمل روش ورله سرعتی طی یک فرآیند سه

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t \quad \text{مرحله ای اجرا می شود:}$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t + \Delta t)\Delta t$$

- مقایسه سه روش ورله، نیم جهش، و ورله سرعتی



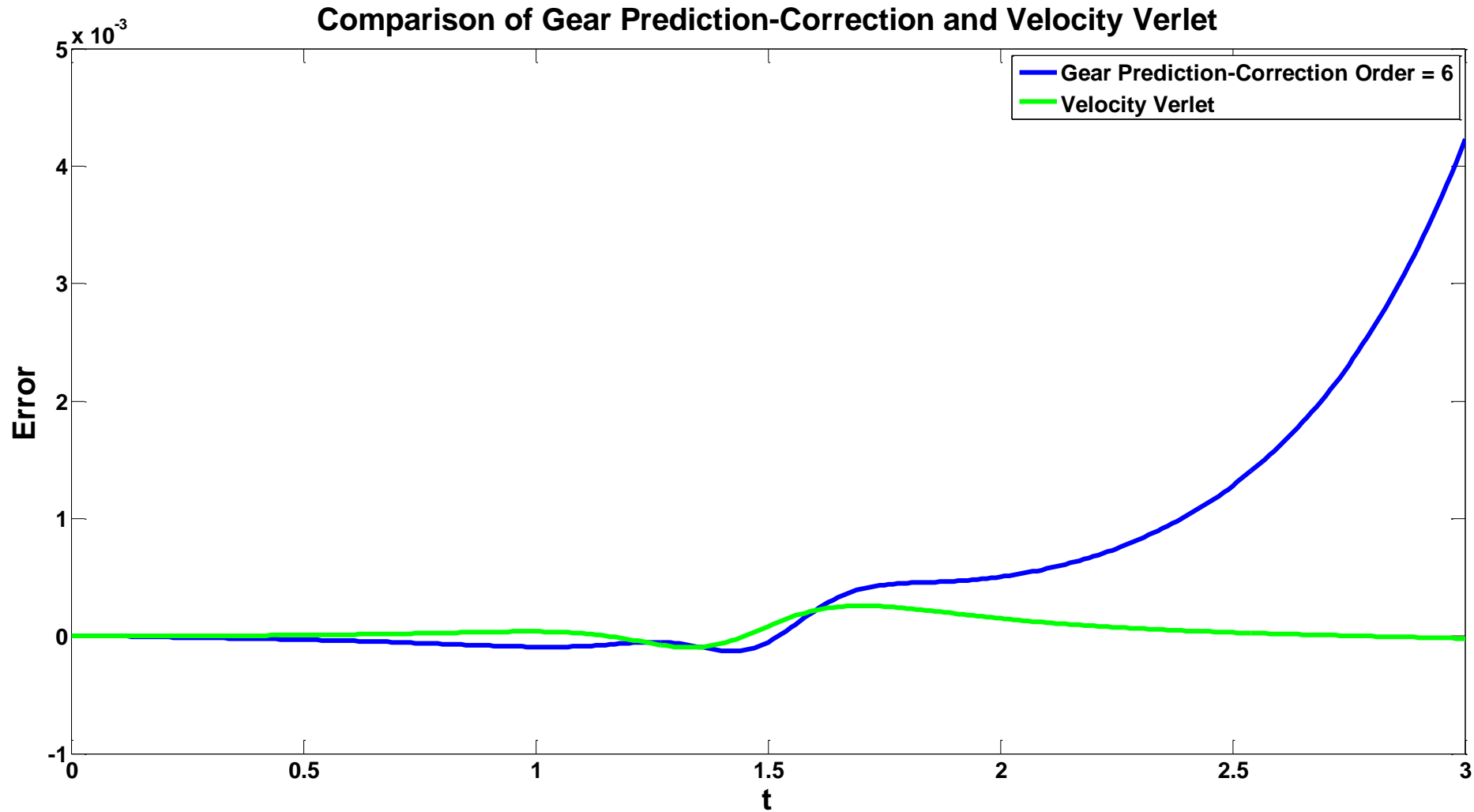
(a): Verlet

(b): Half-Step (Leapfrog)

(c): Velocity Verlet

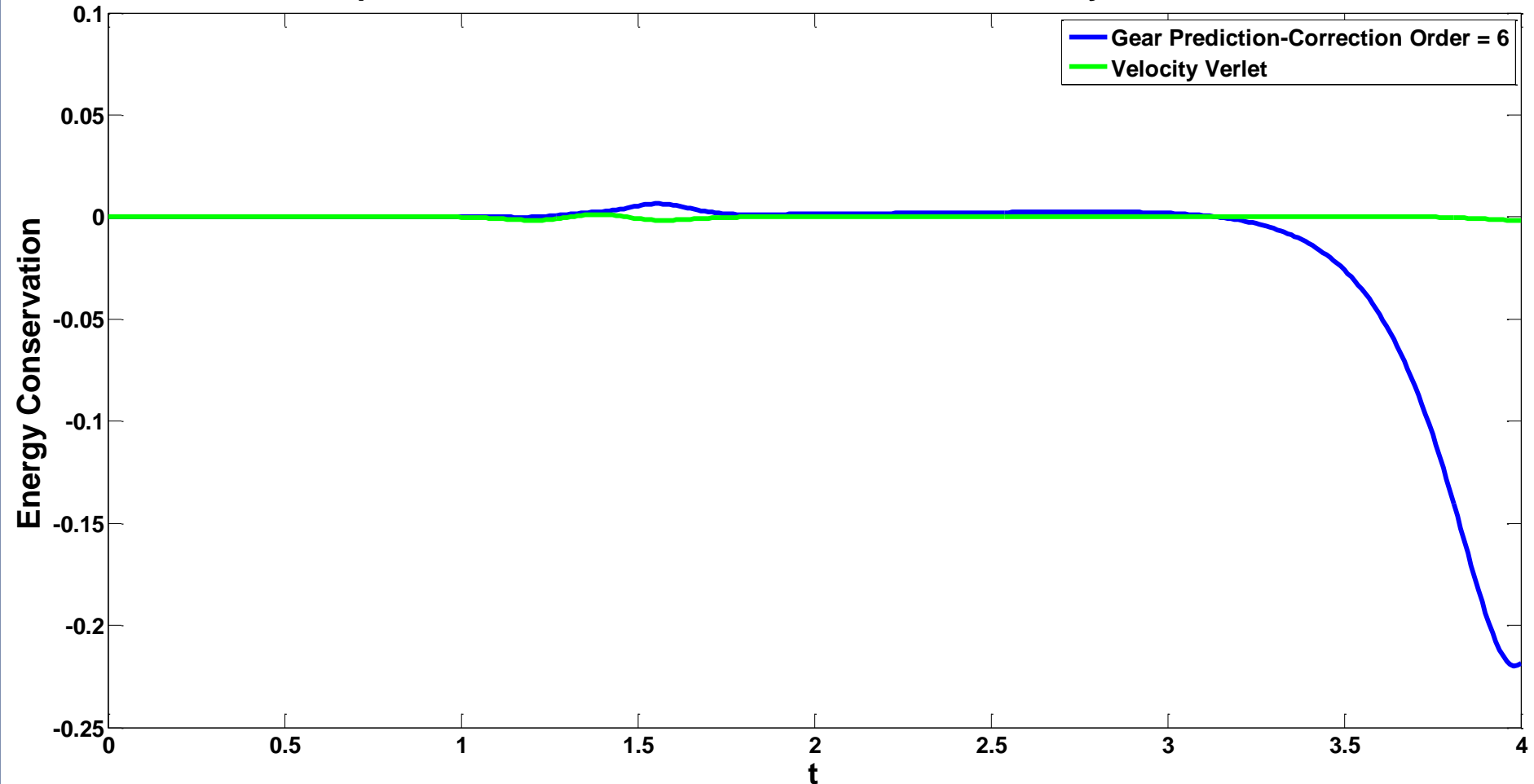


- حل یک مساله ساده حرکت یک بعدی یک ذره تحت شتاب $\ddot{x} = -5x^4 + 6x + 1$



• مقایسه پایستگی انرژی در دو روش

Comparison of Gear Prediction-Correction and Velocity Verlet Methods



مقایسه دو روش ورله سرعتی و پیش بینی-تصحیح

روش پیش بینی-تصحیح:

- ایراد اصلی روش پیش بینی تصحیح **دریافت در محاسبه بلند مدت انرژی سیستم** است.
- نوسانات محلی موجود در انرژی سیستم را خوب نشان می دهد.
- با میدانهای نیرویی وابسته به سرعت می تواند استفاده گردد.
- در زمان استفاده از الگوریتمهای دارای چندین گام زمانی به آسانی قابل پیاده سازی است.
- اگر از بسط تیلوری مرتبه ی ۶ استفاده کنیم به $18N$ خانه حافظه نیازمند است در حالی که در الگوریتم ورله به $9N$ خانه حافظه نیازمندیم.

روش ورله سرعتی:

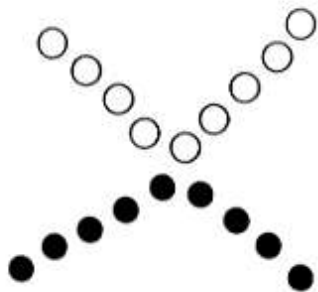
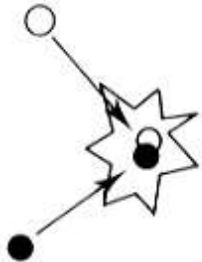
- پایستگی انرژی آن در بلند مدت مناسب است.
- افزایش گام زمانی منجر به نتایج اشتباه در نوسانات محلی انرژی می گردد.
- وقتی نیروها به سرعت وابسته اند براحتی قابل استفاده نیست.

انتخاب گام زمانی

- گام زمانی خیلی کوچک: نمی توان مساله واقعی را حل کرد زیرا برای رسیدن به این مقصود زمان شبیه سازی بایستی خیلی زیاد شود. خطا بسیار کم است.



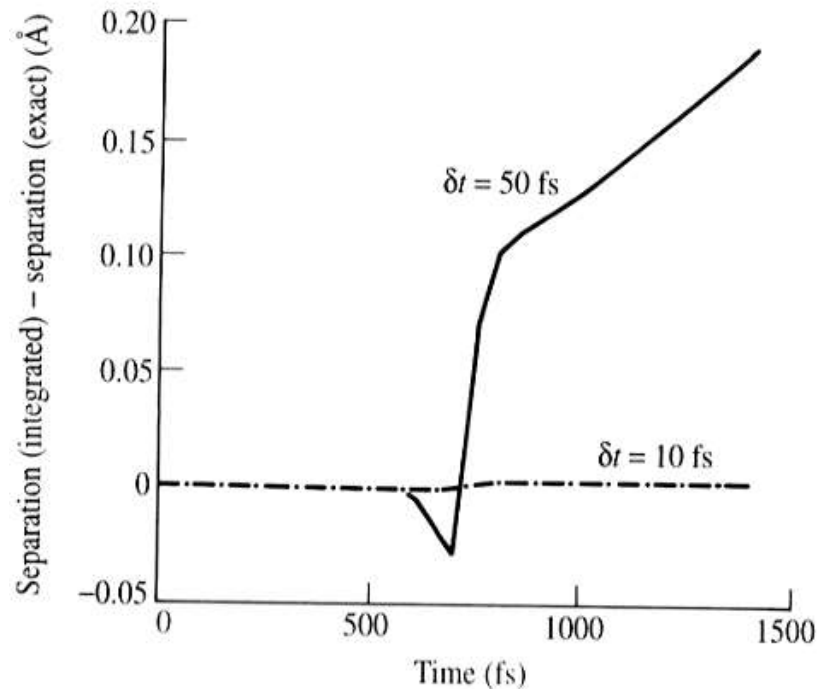
- گام زمانی خیلی بزرگ: به علت بزرگ در نظر گرفتن گام زمانی برخورد و برهم کنش های ذرات دچار خطای زیادی می گردد. سرعت بسیار بالاست.



- گام زمانی مناسب: خطا نسبتا کم و سرعت نسبتا بالا

مثال: اثر گام زمانی در شبیه سازی برخورد ذرات آرگون

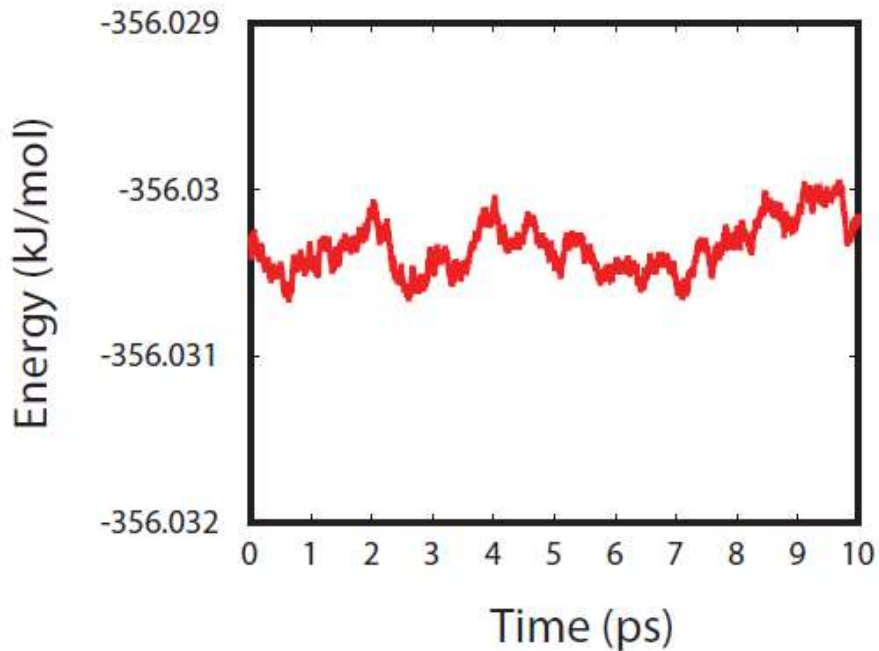
وقتی که ذرات نزدیک برخورد هستند نیروها به طور ناگهانی افزایش شدیدی دارند. خطاهای ایجاد شده در این مراحل باعث ایجاد خطا در کل شبیه سازی می گردد.



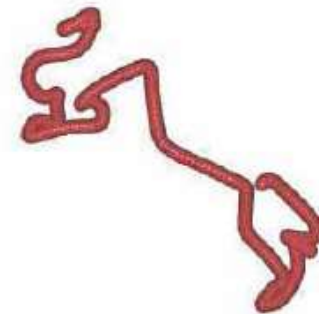
با کوچک کردن گام زمانی می توان برهم کنش ذرات را با دقت مناسب شبیه سازی نمود.



بررسی اثر گام زمانی و مقایسه دو روش ورله سرعتی و روش پیش بینی-تصحیح برای شبیه سازی سیستم ذرات آرگون با پتانسیل لnard-جونز



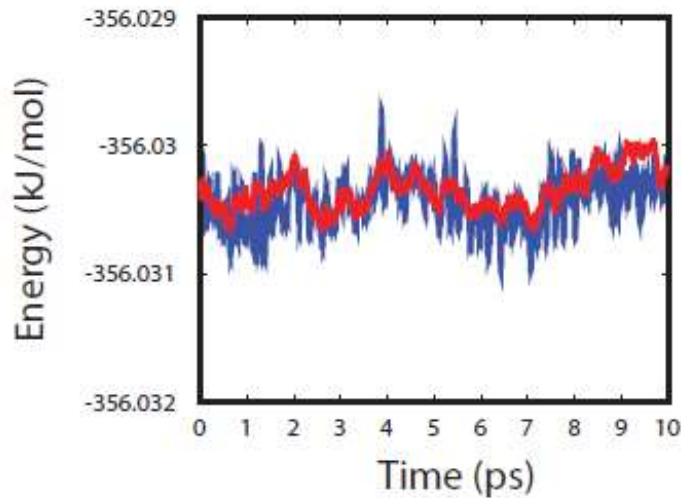
Total energy as a function of time



"Exact" trajectory of one argon atom

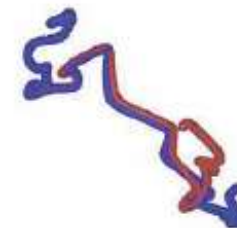
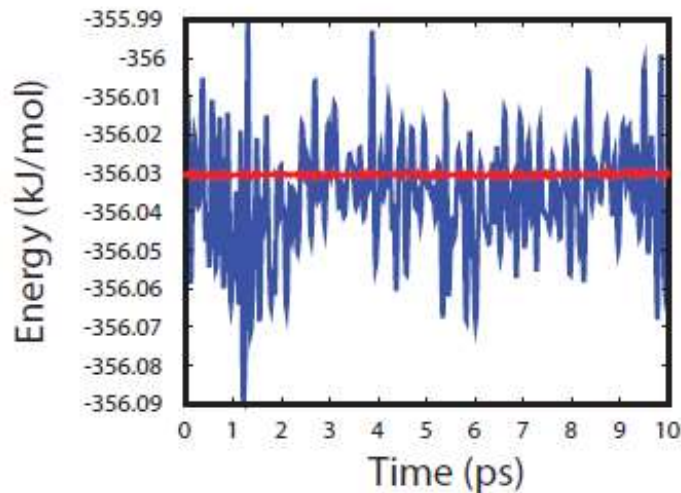
► Velocity Verlet Integrator

$\Delta t = 1 \text{ fs}$ (blue)



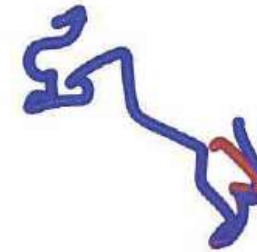
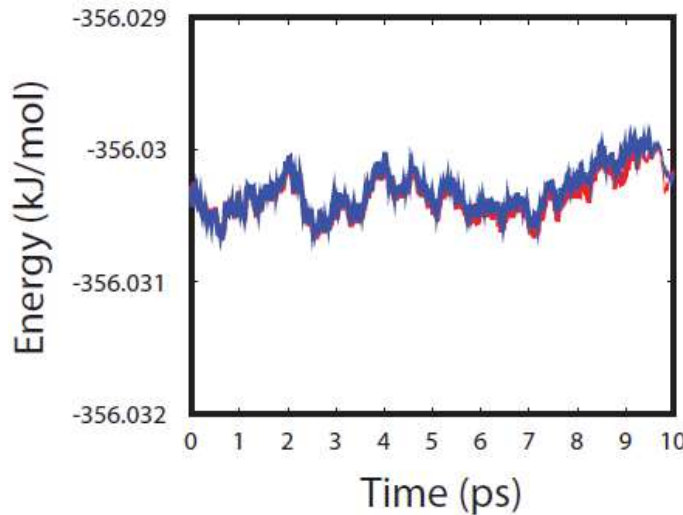
► Velocity Verlet Integrator

$\Delta t = 10 \text{ fs}$ (blue)



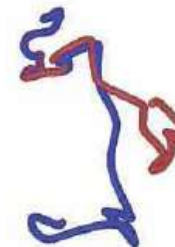
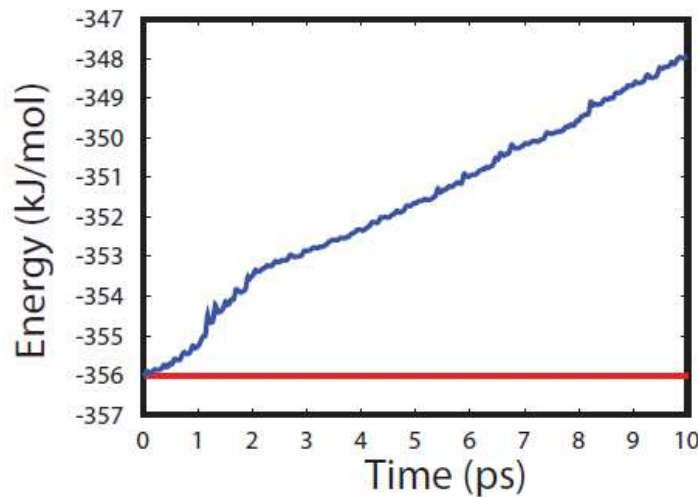
► Gear Predictor-Corrector Method

$\Delta t = 1$ fs (blue)



► Gear Predictor-Corrector Method

$\Delta t = 10$ fs (blue)



معیارهای کلی برای انتخاب گام زمانی

- برای **سیستمهای همیلتونی** پایستگی انرژی سیستم بایستی برقرار باشد. **ولی اگر گام زمانی زیاد باشد در انرژی سیستم دریافت مشاهده خواهد شد.**

- گام زمانی بایستی طوری باشد که تغییر در مکان ذره در یک گام کم باشد. **به عنوان یک قانون سر انگشتی اتمها نبایستی در هر گام بیش از یک بیستم ($1/20$) فاصله نزدیکترین همسایه ی خود حرکت کنند.** برای داشتن مقدار حدودی سرعت ذرات که منجر به حرکت آنها در هر گام می شود از رابطه زیر می توان استفاده نمود:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

- هنگام شبیه سازی مولکولهای منعطف یک راهنما آن است که گام زمانی بایستی **تقریبا یک دهم کوچکترین زمان تناوب حرکت اتمهای سیستم باشد.**

- در مولکولهای انعطاف پذیر، بالاترین فرکانس ارتعاشی مربوط به کشش پیوندها، **به ویژه پیوندهای شامل اتم های هیدروژن** است. دوره تناوب ارتعاش یک پیوند C-H تقریبا برابر با ۱۰ فمتو ثانیه است.



- جدول انتخاب گام زمانی مناسب برای شبیه سازی های دینامیک مولکولی

System	Types of motion present	Suggested time step (s)
Atoms	Translation	10^{-14}
Rigid molecules	Translation and rotation	5×10^{-15}
Flexible molecules, rigid bonds	Translation, rotation, torsion	2×10^{-15}
Flexible molecules, flexible bonds	Translation, rotation, torsion, vibration	10^{-15} or 5×10^{-16}

- یک راهکار برای اینکه بتوانیم طول گام زمانی را افزایش دهیم این است که **برخی از درجات آزادی مربوط به ارتعاش حرکات فرکانس بالا را مقید کنیم**. مثلاً خیلی از مواقع برای شبیه سازی پروتئین ها پیوندهای بین اتم های هیدروژن با سایر اتمها را **صلب** در نظر گرفته و به این ترتیب گام زمانی را می توانیم افزایش دهیم.
- برای سیستمهای دارای **اتمهای سبکتر، دماهای بالاتر و پتانسیل های با سختی معادل بالاتر** گام زمانی را کوچکتر نمایید.
- یک راهکار مطمئن برای اینکه مطمئن شویم که آیا طول گام زمانی انتخاب شده صحیح است این است که با کوچک کردن گام زمانی از مقدار مورد نظر تغییری در خواص سیستم مشاهده نشود.



زمان لازم برای بررسی برخی دینامیک ها در بیومولکول ها

Internal motion	Timescale [s]
Light-atom bond stretch	10^{-14}
Double-bond stretch	2×10^{-14}
Light-atom angle bend	2×10^{-14}
Heavy-atom bond stretch	3×10^{-14}
Heavy-atom angle bend	5×10^{-14}
Global DNA twisting	10^{-12}
Sugar pucker (nucleic acids)	$10^{-12} - 10^{-9}$
Surface-sidechain rotation (proteins)	$10^{-11} - 10^{-10}$
Collective subgroup motion (e.g. hinge bending, allosteric transitions)	$10^{-11} - 10^{-7}$
Global DNA bending	$10^{-10} - 10^{-7}$
Site-juxtaposition (superhelical DNA)	$10^{-6} - 10^0$
Interior-sidechain rotation (proteins)	$10^{-4} - 10^0$
Protein folding	$10^{-5} - 10^1$

روش گام زمانی چند گانه

- برای **شبیه سازی یک فرآیند طولانی** استفاده از **یک گام زمانی کوچک** امکان پذیر نیست، زیرا در صورت استفاده از گام زمانی کوچک تنها بخشی از فضای فاز ذرات سیستم جستجو می شود.
- **یک راهکار** برای حل کردن چنین پیچیدگی هایی **استفاده از گام زمانی چند گانه** است.
- یکی از روشهای گام زمانی چندگانه **روش r-RESPA** است که در آن نیروهای موجود در سیستم بر اساس آهنگ تغییرات نیرو با زمان به چند گروه تقسیم می شوند. هر چه در یک گروه آهنگ زمانی تغییرات نیرو بیشتر باشد گام زمانی کوچکتر است.
- به عنوان مثال فرض کنید **۴ گام زمانی** متفاوت داشته باشیم که **کوچکترین گام زمانی مربوط به مدل کردن جملات کشش پیوندی**، گام زمانی دوم برای مدلسازی جملات خمش زاویه ای و پیچش ها، گام زمانی سوم برای مدلسازی برهم کنش های ناپیوندی کوتاه برد، و گام زمانی چهارم برای مدلسازی برهم کنش های ناپیوندی بلند برد است.

$$\delta t_2 = n_1 \delta t_1; \quad \delta t_3 = n_1 n_2 \delta t_1; \quad \delta t_4 = n_1 n_2 n_3 \delta t_1$$

- تبدیل مساله به گام زمانی ۴گانه با روش انتگرال گیری ورله سرعتی به صورت زیر پیاده می شود:

```

Calculate forces-1 (i.e.  $\mathbf{a}_1(t)$ )
Calculate forces-2 (i.e.  $\mathbf{a}_2(t)$ )
Calculate forces-3 (i.e.  $\mathbf{a}_3(t)$ )
Calculate forces-4 (i.e.  $\mathbf{a}_4(t)$ )
do step = 1,  $N_{\text{steps}}$ 
   $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}n_1n_2n_3\delta t_1\mathbf{a}_4$ 
  do  $i_3 = 1, n_3$ 
     $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}n_1n_2\delta t_1\mathbf{a}_3$ 
    do  $i_2 = 1, n_2$ 
       $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}n_1\delta t_1\mathbf{a}_2$ 
      do  $i_1 = 1, n_1$ 
         $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}\delta t_1\mathbf{a}_1$ 
         $\mathbf{r} = \mathbf{r} + \delta t_1\mathbf{v}$ 
        calculate forces-1 (i.e.  $\mathbf{a}_1$ )
         $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}\delta t_1\mathbf{a}_1$ 
      enddo
      calculate forces-2 (i.e.  $\mathbf{a}_2$ )
       $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}n_1\delta t_1\mathbf{a}_2$ 
    enddo
    calculate forces-3 (i.e.  $\mathbf{a}_3$ )
     $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}n_1n_2\delta t_1\mathbf{a}_3$ 
  enddo
  calculate forces-4 (i.e.  $\mathbf{a}_4$ )
   $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{1}{2}n_1n_2n_3\delta t_1\mathbf{a}_4$ 
enddo
    
```

از روش r-RESPA برای شبیه سازی انواع مختلفی از سیستم ها، شامل **مولکولهای آلی، ذرات فولرین، و پروتئین ها** استفاده شده است و توانسته است بسته به اندازه سیستم، زمان محاسبات را نسبت به روش ورله سرعتی استاندارد، تا ۲۰-۴۰ برابر کاهش دهد، بدون آن که کاهش قابل توجهی در دقت نتایج ایجاد نماید.



شروع و اجرای شبیه سازی های دینامیک مولکولی

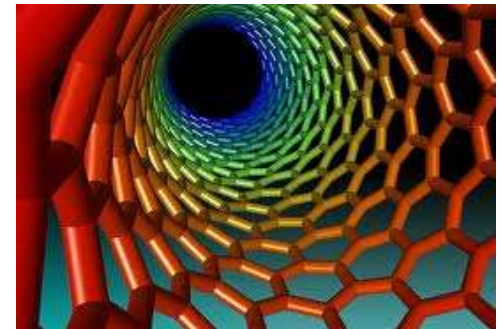
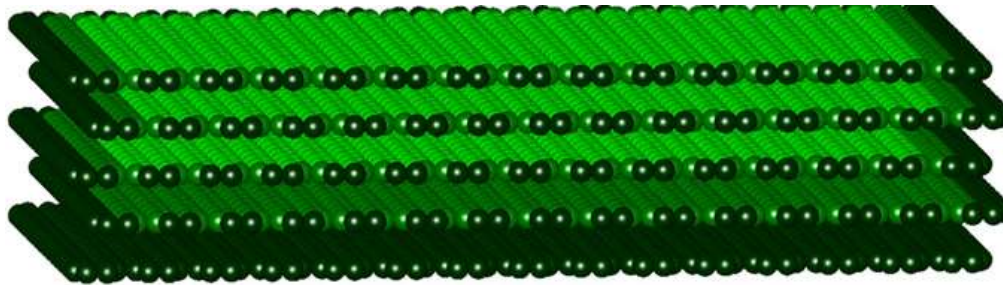
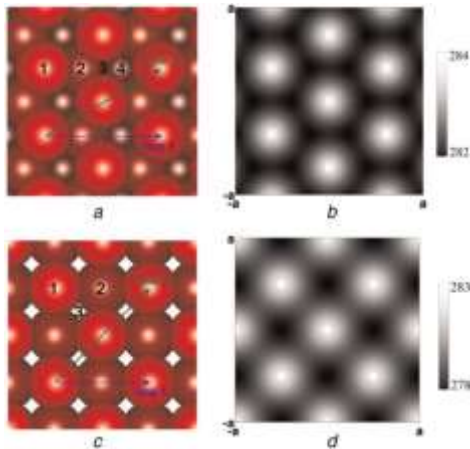
- ایجاد پیکربندی اولیه برای سیستم
- انتخاب مدل انرژی برای توصیف برهم کنشهای بین اجزای مختلف سیستم
- کمینه سازی انرژی به منظور از بین بردن محل های پر انرژی در سیستم
- انتخاب سرعت اولیه و به تعادل رسانی سیستم
- ادامه شبیه سازی و انتگرال گیری و ثبت مکان و سرعت ذرات
- تجزیه و تحلیل نتایج شبیه سازی



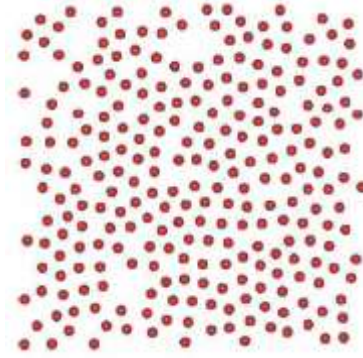
ایجاد پیکربندی اولیه برای سیستم

- بسته به اینکه ساختار مورد شبیه سازی شامل چه اجزایی است چیدمان اولیه سیستم متفاوت است. سه نوع اصلی چیدمان داریم:

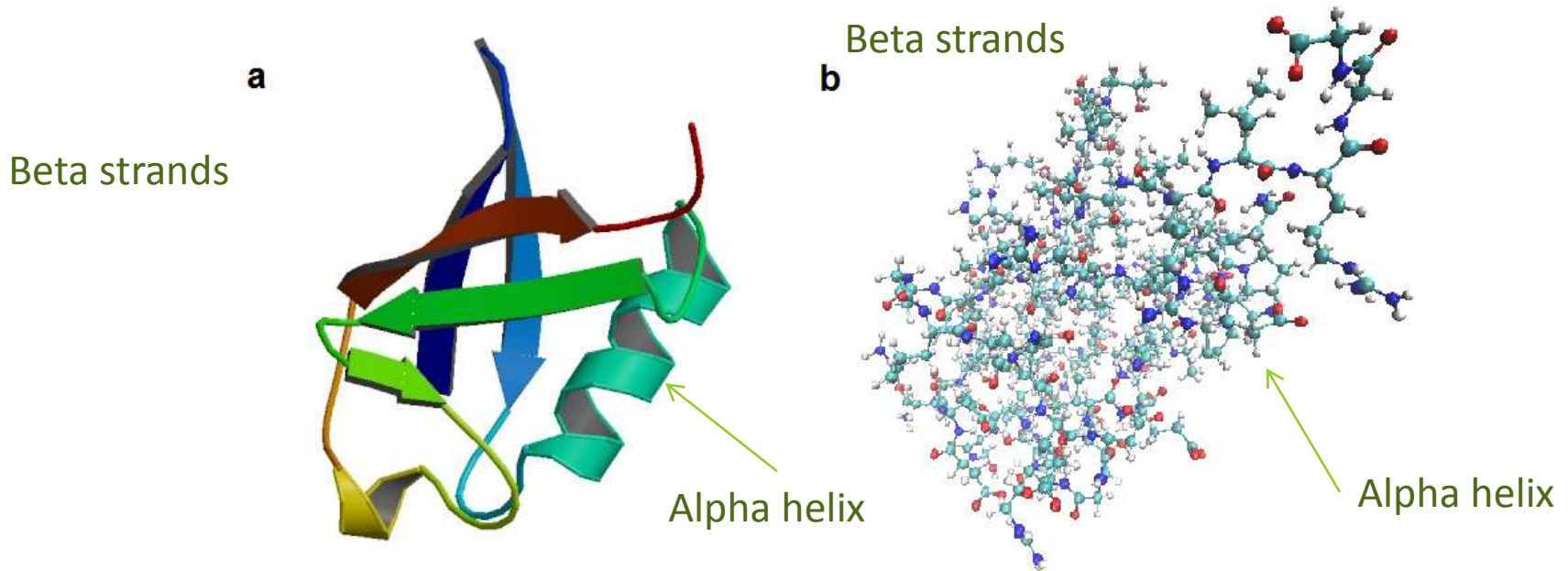
۱- جامد با ساختار شبکه ای مشخص (فلزات: SC، BCC، FCC یا ساختار کربنی: نانوتیوب، فولرین، گرافن، الماس، یا ساختار سیلیکونی یا ساختارهای ترکیبی اکسیدی و ...)



۲- گاز یا مایع : چیدمان اتم ها و مولکولها بسته به دما و چگالی معمولا به صورت اتفاقی



۳- ساختارهای بیومولکولی، کربو هیدراتها و سایر مواد آلی: ساختارهای این مواد با روشهای تجربی (کریستالوگرافی اشعه X یا NMR) مشخص و از طریق فایل‌های PDB در دسترس هستند.



نمونه ی کد فرترن برای ایجاد ساختار FCC

```
Num = 1
```

```
do k = 1 ,(2 * Subs_Deps + 1)
```

```
  do i = 1 ,(2 * Subs_Cols + 1)
```

```
    temp = mod((i + k),2)
```

```
    do j = 1 ,(Subs_Rows + 1 - temp)
```

```
      atom(Num).X = a_subs / 2 * (i - 1 - Subs_Cols) + xoff_subs
```

```
      atom(Num).Z = a_subs / 2 * (k - 1 - Subs_Deps) + zoff_subs
```

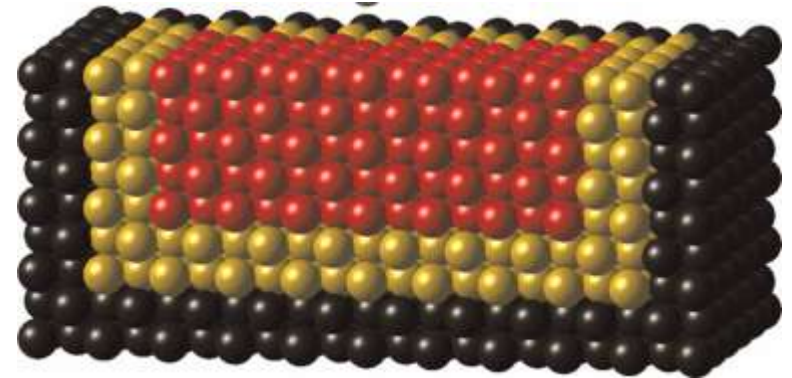
```
      atom(Num).Y = a_subs * (j - 1) + a_subs / 2 * temp + yoff_subs
```

```
      Num = Num + 1
```

```
    end do
```

```
  end do
```

```
end do
```

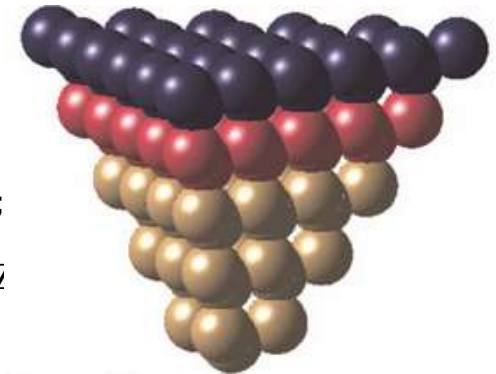


نمونه ای از کد فرتن برای ایجاد ساختار الماسی

```
ddc=0.433012701892219*3.568 ; cof1=0.942809041582063; cof2=0.816496580927726
```

```
cof3=0.471404520791032; cof4=1.22474487139159
```

```
atom(1).X=0;          atom(1).Y=0;          atom(1).Z=0;
atom(2).X=0;          atom(2).Y=ddc/3.0;      atom(2).Z=ddc*cof1;
atom(3).X=ddc*cof2;   atom(3).Y=atom(2).Y;   atom(3).Z=-ddc*cof3;
atom(4).X=-atom(3).X; atom(4).Y=atom(2).Y;   atom(4).Z=atom(3).Z
```



```
do k = 1,120 !363
```

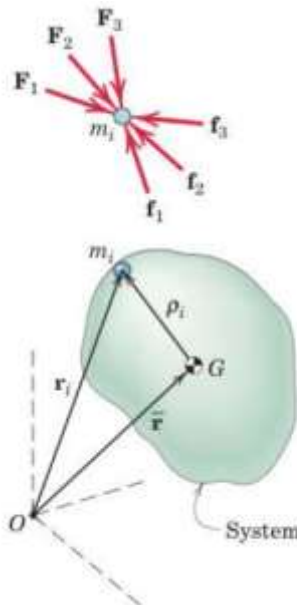
```
  i = 4*k+1;    temp1=(k-1)/3.0;    j = floor(temp1);
  atom(i).X=atom(k+j+1).X;    atom(i).Y=atom(k+j+1).Y+ddc;    atom(i).Z=atom(k+j+1).Z;
  atom(i+1).X=atom(i).X+atom(2).X;    atom(i+1).Y=atom(i).Y+atom(2).Y;    atom(i+1).Z=atom(i).Z+atom(2).Z;
  atom(i+2).X=atom(i).X+atom(3).X;    atom(i+2).Y=atom(i).Y+atom(3).Y;    atom(i+2).Z=atom(i).Z+atom(3).Z;
  atom(i+3).X=atom(i).X+atom(4).X;    atom(i+3).Y=atom(i).Y+atom(4).Y;    atom(i+3).Z=atom(i).Z+atom(4).Z;
```

```
end do
```



شبیه سازی مولکولهای صلب

- در شبیه سازی رفتار برخی از سیستمهای مولکولی، ارتعاشات پیوندها و زوایای درون مولکولی در مقابل حرکت انتقالی و دورانی کل مولکول ناچیز است و از طرف دیگر با فرکانس بسیار بالاتری رخ می دهد.
- در شبیه سازی این سیستم ها می توان فرض نمود که مولکول ها صلب هستند و گام زمانی شبیه سازی را تا حد زیادی می توان افزایش داد.
- زمانی که یک مولکول صلب فرض شود مستقل از اینکه از چند اتم تشکیل شده است می توان آن را مانند یک جسم صلب با ۶ درجه آزادی شامل سه درجه آزادی انتقالی و سه درجه آزادی دورانی در نظر گرفت.
- معادله حرکت انتقالی یک سیستم: برای یک سیستم از ذرات رابطه نیرو عبارت است از:

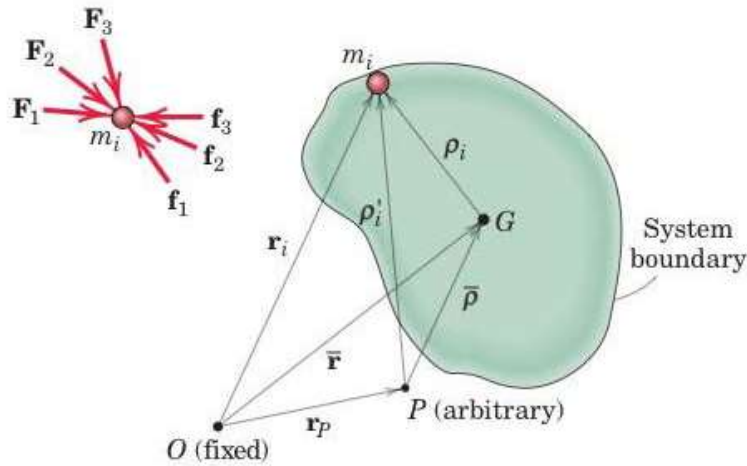


$$\Sigma \mathbf{F} + \Sigma \mathbf{f} = \Sigma m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad m \ddot{\mathbf{r}} = \Sigma m_i \ddot{\mathbf{r}}_i$$

$$\Sigma \mathbf{F} = m \ddot{\mathbf{r}} \quad \text{or} \quad \Sigma \mathbf{F} = m \bar{\mathbf{a}}$$

- معادله بالا، فرم تعمیم یافته قانون دوم نیوتن برای حرکت یک سیستم جرمی است. این قانون بیان می کند که برآیند تمام نیروهای خارجی وارد بر ذرات یک سیستم برابر است با جرم کل سیستم ضربدر شتاب مرکز جرم سیستم.

- **معادله حرکت دورانی یک سیستم:** مومنتوم زاویه ای سیستم حول یک نقطه O ، ثابت در دستگاه نیوتنی یا لخت، به عنوان مجموع برداری مومنتومهای خطی همه ذرات سیستم حول نقطه O می باشد. یعنی داریم:



$$\mathbf{H}_O = \Sigma(\mathbf{r}_i \times m_i \mathbf{v}_i)$$

$$\dot{\mathbf{H}}_O = \Sigma(\dot{\mathbf{r}}_i \times m_i \mathbf{v}_i) + \Sigma(\mathbf{r}_i \times m_i \dot{\mathbf{v}}_i)$$

$$\Sigma(\mathbf{r}_i \times m_i \dot{\mathbf{v}}_i) = \Sigma(\mathbf{r}_i \times m_i \mathbf{a}_i) = \Sigma(\mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_i) = \Sigma \mathbf{M}_O$$

$$\Sigma \mathbf{M}_O = \dot{\mathbf{H}}_O$$

- **حول مرکز جرم G:** مومنتوم زاویه ای یک سیستم جرمی حول مرکز جرم G برابر است با مجموع ممانهای مومنتوم خطی تمام ذرات حول نقطه G :

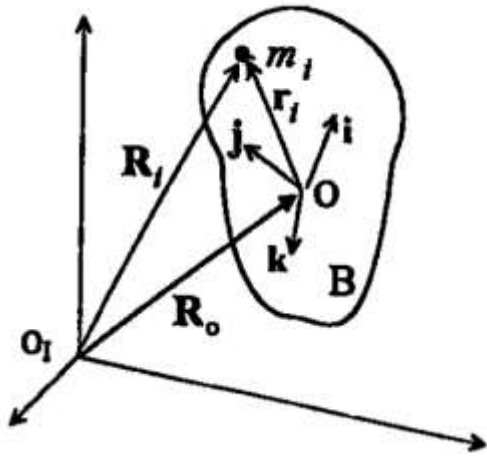
$$\mathbf{H}_G = \Sigma \rho_i \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i$$

$$\dot{\mathbf{H}}_G = \Sigma \dot{\rho}_i \times m_i (\dot{\mathbf{r}} + \dot{\rho}_i) + \Sigma \rho_i \times m_i \ddot{\mathbf{r}}_i$$

$$\Sigma \rho_i \times (\mathbf{F}_i + \mathbf{f}_i) = \Sigma \rho_i \times \mathbf{F}_i + \Sigma \rho_i \times \mathbf{f}_i = \Sigma \mathbf{M}_G$$

$$\Sigma \mathbf{M}_G = \dot{\mathbf{H}}_G$$

- معادله حرکت دورانی **یک جسم صلب**: اگر مومنوم زاویه ای یک جسم صلب نسبت به مرکز جرم جسم را بر حسب سرعت مرکز جرم و سرعت نسبی سایر نقاط جسم نسبت به مرکز جرم بنویسیم داریم:



$$\mathbf{h}_i = \mathbf{r}_i \times m_i (\dot{\mathbf{R}}_0 + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) = -\mathbf{v}_0 \times m_i \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i \times m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i).$$

$$\mathbf{h} = \sum_{m_i} -\mathbf{v}_0 \times m_i \mathbf{r}_i + \sum_{m_i} \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) m_i = -\mathbf{v}_0 \times \sum_{m_i} m_i \mathbf{r}_i + \sum_{m_i} \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) m_i.$$

$$\mathbf{h} = \sum_{m_i} \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) m_i.$$

- حال می توان بردار نسبی را در یک دستگاه محلی متصل به صورت زیر نوشت:

$$\mathbf{h} = \mathbf{i} \left[\omega_x \sum_{m_i} (y_i^2 + z_i^2) m_i - \omega_y \sum_{m_i} y_i x_i m_i - \omega_z \sum_{m_i} x_i z_i m_i \right] + \mathbf{j} \left[\omega_y \sum_{m_i} (x_i^2 + z_i^2) m_i - \omega_x \sum_{m_i} x_i y_i m_i - \omega_z \sum_{m_i} y_i z_i m_i \right] + \mathbf{k} \left[\omega_z \sum_{m_i} (x_i^2 + y_i^2) m_i - \omega_x \sum_{m_i} x_i z_i m_i - \omega_y \sum_{m_i} y_i z_i m_i \right].$$

$$\Rightarrow \mathbf{h} = \begin{bmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix} = [\mathbf{I}] \boldsymbol{\omega}.$$

- معادلات اوایلر برای جسم صلب عبارتند از:

$$\mathbf{M} = \dot{\mathbf{h}}_1 = \dot{\mathbf{h}}_B + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{h}.$$

- سینماتیک دوران (استفاده از زوایای اویلر):

$\psi \rightarrow \theta \rightarrow \phi$ order of rotation $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$

$$[\mathbf{A}_{\psi\theta\phi}] = [\mathbf{A}_\phi][\mathbf{A}_\theta][\mathbf{A}_\psi]$$

$$[\mathbf{A}_{321}] = [\mathbf{A}_{\psi\theta\phi}] = \begin{bmatrix} c\theta c\psi & c\theta s\psi & -s\theta \\ -c\phi s\psi + s\phi s\theta c\psi & c\phi c\psi + s\phi s\theta s\psi & s\phi c\theta \\ s\phi s\psi + c\phi s\theta c\psi & -s\phi c\psi + c\phi s\theta s\psi & c\phi c\theta \end{bmatrix}$$

- سرعت زاویه ای بر حسب چرخش حول محورهای مختصات متصل به بدنه عبارت است از:

$$\begin{bmatrix} p \\ q \\ r \end{bmatrix} = \omega_{BR} = [\mathbf{A}_\phi][\mathbf{A}_\theta][\mathbf{A}_\psi] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{bmatrix} + [\mathbf{A}_\phi][\mathbf{A}_\theta] \begin{bmatrix} 0 \\ \dot{\theta} \\ 0 \end{bmatrix} + [\mathbf{A}_\phi] \begin{bmatrix} \dot{\phi} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

$$\begin{aligned} p &= \dot{\phi} - \dot{\psi} \sin(\theta), \\ q &= \dot{\theta} \cos(\phi) + \dot{\psi} \cos(\theta) \sin(\phi), \\ r &= \dot{\psi} \cos(\theta) \cos(\phi) - \dot{\theta} \sin(\phi). \end{aligned}$$

- برای تعیین آهنگ تغییرات زوایای اویلر می توان از معکوس روابط بالا به صورت زیر استفاده نمود:

$$\begin{aligned} \dot{\phi} &= p + [q \sin(\phi) + r \cos(\phi)] \tan(\theta), \\ \dot{\theta} &= q \cos(\phi) - r \sin(\phi), \\ \dot{\psi} &= [q \sin(\phi) + r \cos(\phi)] \sec(\theta). \end{aligned}$$

- به علت سینگولاریتی معادلات سینماتیکی بر حسب زوایای اوایلر بهتر است به جای زوایای اوایلر از کواترنیون ها

استفاده گردد:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{q} = \frac{1}{2}[\Omega']\mathbf{q}, \quad [\Omega'] = \begin{bmatrix} 0 & \omega_z & -\omega_y & \omega_x \\ -\omega_z & 0 & \omega_x & \omega_y \\ \omega_y & -\omega_x & 0 & \omega_z \\ -\omega_x & -\omega_y & -\omega_z & 0 \end{bmatrix}.$$

$$q_1 = e_1 \sin(\alpha/2),$$

$$q_2 = e_2 \sin(\alpha/2),$$

$$q_3 = e_3 \sin(\alpha/2),$$

$$q_4 = \cos(\alpha/2).$$

$$q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2 = 1, \quad |\mathbf{q}| = 1.$$

$$[\mathbf{A}(\mathbf{q})] = \begin{bmatrix} q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 + q_4^2 & 2(q_1q_2 + q_3q_4) & 2(q_1q_3 - q_2q_4) \\ 2(q_1q_2 - q_3q_4) & -q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 + q_4^2 & 2(q_2q_3 + q_1q_4) \\ 2(q_1q_3 + q_2q_4) & 2(q_2q_3 - q_1q_4) & -q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 + q_4^2 \end{bmatrix}.$$

$$q_4 = \pm 0.5 \sqrt{1 + a_{11} + a_{22} + a_{33}},$$

$$q_1 = 0.25(a_{23} - a_{32})/q_4,$$

$$q_2 = 0.25(a_{31} - a_{13})/q_4,$$

$$q_3 = 0.25(a_{12} - a_{21})/q_4.$$

دینامیک مقید

- در مولکولهای چند اتمی علاوه بر کشش پیوندی باید **حرکات خمشی و پیچشی** نیز در نظر گرفته شود. **فرکانس حرکات پیچشی** معمولاً بسیار کمتر از کشش پیوند هاست.
- این حرکات در **مولکولهای آلی با زنجیره بلند** نقش مهمی دارند و **تاثیر زیادی در پیکربندی پلیمر دارند**. نمی توان از این اثرات صرف نظر نمود و در نظر گرفتن مولکولها به صورت واحدهای صلب غیر واقعی است. اما همچنان می توان فرض نمود که طول پیوندها ثابت است.
- لذا هدف ما شبیه سازی یک سیستم است که دارای برخی از قیدها می باشد یا به عبارتی با یک سیستم مقید روبرو هستیم. با توجه به اینکه دینامیک سریع ارتعاشات پیوندی را مقید نموده ایم می توان گام زمانی بزرگتری را برای انتگرال گیری در نظر گرفت.
- هر قید در واقع یک درجه آزادی از سیستم را کاهش می دهد. و انرژی جنبشی سیستم برابر است با:

$$\text{Kinetic Energy} = \frac{1}{2} (3N - N_c) k_B T$$

- **قیدهای روی طول پیوند یا خمش زاویه ای هولونومیک می باشند** زیرا بر حسب مختصات تعمیم یافته به صورت زیر قابل بیان هستند:

$$f_j(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t) = 0, \quad 1 \leq j \leq m$$

- با مشتق گیری از قیدهای بالا داریم:

$$\frac{\partial f_j}{\partial x_1} \dot{x}_1 + \frac{\partial f_j}{\partial y_1} \dot{y}_1 + \frac{\partial f_j}{\partial z_1} \dot{z}_1 + \dots + \frac{\partial f_j}{\partial x_N} \dot{x}_N + \frac{\partial f_j}{\partial y_N} \dot{y}_N + \frac{\partial f_j}{\partial z_N} \dot{z}_N = -\frac{\partial f_j}{\partial t}, \quad 1 \leq j \leq m$$

$$\Rightarrow [a]_{m \times 3N} [\dot{x}_1 \quad \dot{y}_1 \quad \dot{z}_1 \quad \dots \quad \dot{x}_N \quad \dot{y}_N \quad \dot{z}_N]^T = \{b\}_{m \times 1}$$

- در این حالت معادلات حرکت بر حسب لاگرانژین سیستم برابر است با:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = Q_i + [a_{1i} \quad a_{2i} \quad \dots \quad a_{mi}] \lambda_i \quad \leftarrow \text{ضرایب لاگرانژ}$$

نیروهای تعمیم یافته



- **حالت ساده** ای را در نظر بگیرید که در آن **تنها باند بین دو اتم** ثابت در نظر گرفته شود. این قید را می

$$\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = r_{12}^2 - d^2$$

توان به صورت زیر در نظر گرفت

- روش دیگری که می توان این قید را در معادلات لحاظ کرد به صورت زیر است:

$$U'(\mathbf{r}^N) = U(\mathbf{r}^N) + \lambda\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- نیروی روی اتم شماره ۱ برابر خواهد بود با

$$\begin{aligned} \mathbf{f}'_1 &= -\frac{\partial U'(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_1} \\ &= -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_1} - \lambda \frac{d}{d\mathbf{r}_1} (r_{12}^2 - d^2) \\ &= \mathbf{f}_1 + 2\lambda(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

- برای اتم شماره ۲ داریم:

$$\mathbf{f}'_2 = \mathbf{f}_2 + 2\lambda(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

- معادله حرکت برای اتم شماره ۱ برابر است با:

$$\frac{d^2\mathbf{r}_1}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}'_1}{m_1}$$

- با استفاده از الگوریتم ورله داریم:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1(\delta t) &= 2\mathbf{r}_1(0) - \mathbf{r}_1(-\delta t) + \frac{\mathbf{f}'_1}{m_1} \delta t^2 \\ &= 2\mathbf{r}_1(0) - \mathbf{r}_1(-\delta t) + \frac{\mathbf{f}_1}{m_1} \delta t^2 + \frac{2\lambda}{m_1} [\mathbf{r}_1(0) - \mathbf{r}_2(0)] \delta t^2 \\ &= \hat{\mathbf{r}}_1(\delta t) + \frac{2\lambda}{m_1} [\mathbf{r}_1(0) - \mathbf{r}_2(0)] \delta t^2 \end{aligned}$$

- در اینجا $\hat{\mathbf{r}}_1(\delta t)$ بیانگر مکان ذره است اگر که نیروی قیدی لحاظ نمی شد. برای تعیین مقدار مناسب ضریب لاگرانژ λ از رابطه ی زیر استفاده می نماییم:

$$|\mathbf{r}_1(\delta t) - \mathbf{r}_2(\delta t)|^2 = d^2$$

$$\left| \hat{\mathbf{r}}_1(\delta t) + \frac{2\lambda}{m_1} [\mathbf{r}_1(0) - \mathbf{r}_2(0)] \delta t^2 - \hat{\mathbf{r}}_2(\delta t) - \frac{2\lambda}{m_2} [\mathbf{r}_2(0) - \mathbf{r}_1(0)] \delta t^2 \right|^2 = d^2$$

$$\left| \hat{\mathbf{r}}_1(\delta t) - \hat{\mathbf{r}}_2(\delta t) + \frac{4\lambda}{m_1} [\mathbf{r}_1(0) - \mathbf{r}_2(0)] \delta t^2 \right|^2 = d^2$$



- حال به مساله حالت کلی با تعداد ذرات و قیدهای زیاد برگردیم. فرض کنید n تا قید هولونومیک به صورت زیر داریم:

$$\sigma_k(t) := \|\mathbf{x}_{k\alpha}(t) - \mathbf{x}_{k\beta}(t)\|^2 - d_k^2 = 0, \quad k = 1 \dots n$$

positions of the two particles involved in the k th constraint

- اگر انرژی پتانسیل سیستم را با V نمایش دهیم در این صورت معادله حرکت ذرات سیستم عبارتند از:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_i(t)}{\partial t^2} m_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \left[V(\mathbf{x}_i(t)) + \sum_{k=1}^n \lambda_k \sigma_k(t) \right], \quad i = 1 \dots N.$$

- با انتگرال گیری از دو طرف رابطه بالا داریم:

$$\mathbf{x}_i(t + \Delta t) = \hat{\mathbf{x}}_i(t + \Delta t) + \sum_{k=1}^n \lambda_k \frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \mathbf{x}_i} (\Delta t)^2 m_i^{-1}, \quad i = 1 \dots N$$

the unconstrained (or uncorrected) position of the i th particle after integrating the unconstrained equations of motion.

- ضرایب لاگرانژ بایستی چنان تعیین شوند که قید در لحظه ی بعد ارضاء گردد:

$$\sigma_k(t + \Delta t) := \|\mathbf{x}_{k\alpha}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{k\beta}(t + \Delta t)\|^2 - d_k^2 = 0.$$

- بنابراین بایستی همزمان n تا معادله ی غیر خطی زیر حل شوند تا n مجهول λ_k تعیین شوند:

$$\sigma_j(t + \Delta t) := \left\| \hat{\mathbf{x}}_{j\alpha}(t + \Delta t) - \hat{\mathbf{x}}_{j\beta}(t + \Delta t) + \sum_{k=1}^n \lambda_k (\Delta t)^2 \left[\frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \mathbf{x}_{j\alpha}} m_{j\alpha}^{-1} - \frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \mathbf{x}_{j\beta}} m_{j\beta}^{-1} \right] \right\|^2 - d_j^2 = 0, \quad j = 1 \dots n$$

- برای حل این معادلات از روش نیوتن-رافسون استفاده می شود:

$$\underline{\lambda}^{(l+1)} \leftarrow \underline{\lambda}^{(l)} - \mathbf{J}_\sigma^{-1} \underline{\sigma}(t + \Delta t)$$

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_n} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \sigma_n}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_n}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_n}{\partial \lambda_n} \end{pmatrix}$$

where \mathbf{J}_σ is the **Jacobian** of the equations σ_k



- به جای برزورسانی و تکرار جهت تعیین λ می توان با فرض $\underline{\lambda}^{(0)} = \mathbf{0}$ شروع نمود که باعث سادگی عبارات ظاهر شده در $\sigma_k(t)$ و $\frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \lambda_j}$ می شود.
- در این حالت داریم:

$$J_{ij} = \left. \frac{\partial \sigma_j}{\partial \lambda_i} \right|_{\lambda=0} = 2 [\hat{x}_{j\alpha} - \hat{x}_{j\beta}] \left[\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_{j\alpha}} m_{j\alpha}^{-1} - \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_{j\beta}} m_{j\beta}^{-1} \right]$$

- بنابراین برزورسانی λ به صورت زیر خواهد شد:

$$\lambda_j = -\mathbf{J}^{-1} \left[\|\hat{\mathbf{x}}_{j\alpha}(t + \Delta t) - \hat{\mathbf{x}}_{j\beta}(t + \Delta t)\|^2 - d_j^2 \right]$$

- بعد از هر بار تکرار، محل های ذرات در حالت غیر مقید به صورت زیر برزورسانی می شود

$$\hat{\mathbf{x}}_i(t + \Delta t) \leftarrow \hat{\mathbf{x}}_i(t + \Delta t) + \sum_{k=1}^n \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{x}_i}$$

- کافی است دوباره $\underline{\lambda} = \mathbf{0}$ فرض شده و این فرآیند تکرار شود تا اینکه جواب معادلات قید $\sigma_k(t + \Delta t)$ با دقت مشخصی به صفر همگرا شود.



الگوریتم SHAKE

• الگوریتم SHAKE [Ryckaert, Ciccotti, & Berendsen, 1977] یک **فرآیند عددی طراحی**

شده برای حل ضرایب لاگرانژ در هر گام زمانی در شبیه سازی های دینامیک مولکولی است. این روش از

یک الگوریتم تکراری به صورت زیر استفاده می نماید:

۱- همه باندهای صلب را لحاظ نمایید.

۲- برای تعیین ضریب لاگرانژ باند i ، یعنی λ_i فرض کنید که سایر مقادیر λ ها ثابت هستند.

۳- به مرحله ۱ بر گردید و فرآیند را تکرار کنید تا تغییرات همه ی مقادیر λ از یک حد tol مشخص کوچکتر شود.

۴- در الگوریتم شیک از روش گوس-سایدل برای حل دستگاه معادله استفاده می شود.

$$\lambda_k \leftarrow \frac{\sigma_k(t)}{\partial \sigma_k(t) / \partial \lambda_k},$$

for all $k = 1 \dots n$ iteratively until the constraint equations $\sigma_k(t + \Delta t)$ are solved to a given tolerance.

$$\mathbf{x}_{k\alpha} \leftarrow \mathbf{x}_{k\alpha} + \lambda_k \frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \mathbf{x}_{k\alpha}},$$

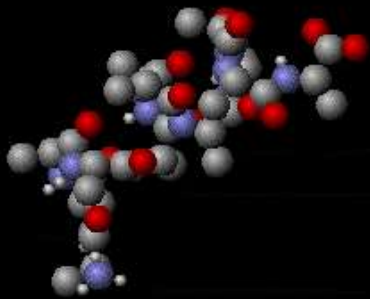
۵- الگوریتم SHAKE برای استفاده با انتگرال گیر ورله طراحی شد در حالیکه الگوریتم RATTLE [Andersen 1983]

برای استفاده با انتگرال گیر ورله سرعتی طراحی شد.



قضیه همپاری انرژی Equipartition theorem

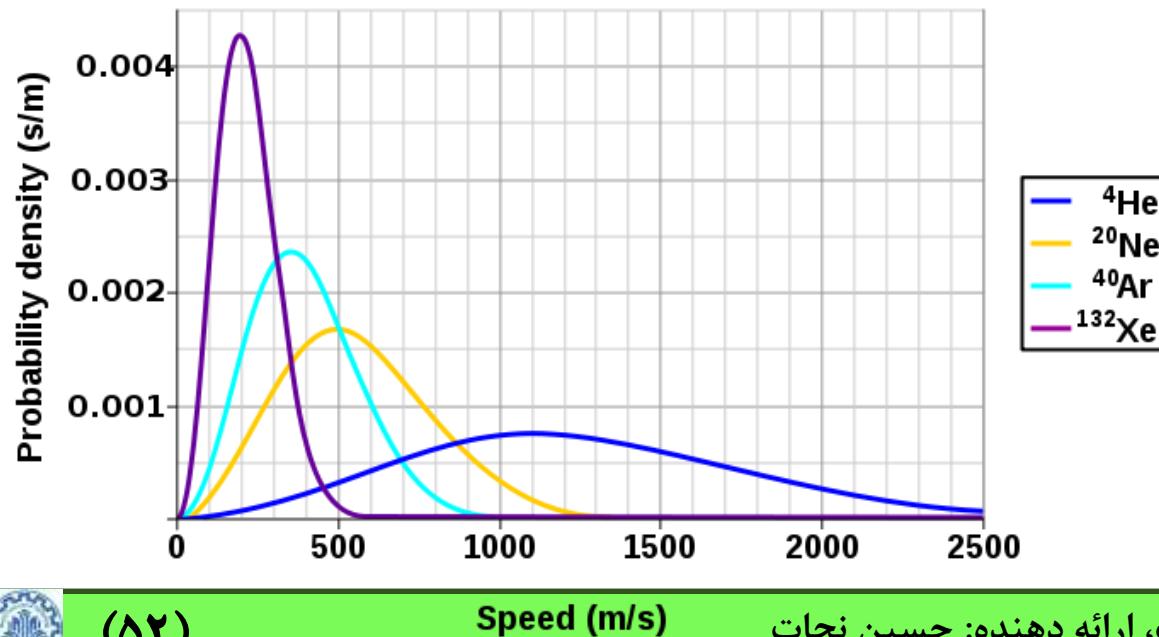
- در مکانیک آماری کلاسیک، قضیه همپاری یک فرمول کلی است که دمای یک سیستم را به متوسط انرژی آن سیستم مرتبط می سازد.
- ایده اصلی این قضیه این است که در تعادل دمایی، انرژی به صورت یکسانی در فرمهای مختلف آن توزیع می شود. به عنوان نمونه انرژی جنبشی متوسط برای هر درجه آزادی در حرکت انتقالی برای یک مولکول بایستی برابر با انرژی جنبشی برای حرکات دورانی آن باشد.
- قضیه همپاری انرژی پیش بینی های کمی انجام می دهد. به عنوان نمونه این قضیه مقادیر متوسط مولفه های انرژی نظیر انرژی جنبشی یک ذره یا انرژی متوسط یک فنر انفرادی را می دهد. برای مثال این قضیه می گوید که برای یک اتم در گاز ایده آل تک اتمی انرژی جنبشی متوسط $(3/2)k_B T$ در تعادل گرمایی خواهد بود. به طور کلی در تعادل گرمایی این قضیه برای هر سیستم کلاسیک برقرار است مستقل از اینکه چه مقدار سیستم پیچیده است.



مفهوم همپاری انرژی و مثالهای ساده

- کلمه **equipartition** به معنی **تقسیم مساوی** است. مفهوم اصلی این قضیه این است که در تعادل گرمایی، کل انرژی جنبشی یک سیستم **به صورت مساوی بین تمامی قسمتهای مستقل آن تقسیم می شود**.
- بر اساس این قضیه برای **گازهای نوبل** در تعادل گرمایی، در دمای T ، انرژی جنبشی انتقالی $(3/2)k_B T$ است. به عنوان یک نتیجه چون انرژی جنبشی $1/2(\text{mass})(\text{velocity})^2$ است **اتم های سنگین تر زنون سرعت کمتری نسبت به اتمهای هلیوم در دمای یکسان دارند**.

Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



قضیه همپاری انرژی می گوید که هر درجه آزادی (نظیر یک مولفه مکان یا سرعت ذره) که به صورت توان دوم در انرژی ظاهر می شود دارای انرژی متوسط $1/2 k_B T$ است بنابراین به اندازه $1/2 k_B$ در ظرفیت گرمایی نقش دارد.



انرژی انتقالی و گازهای ایده آل

- انرژی جنبشی یک ذره به جرم m و سرعت v برابر است با

$$H_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m|\mathbf{v}|^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2),$$

- منظور از H همیلتونین است. از آنجایی که انرژی جنبشی مجموع توان دوم سرعتها است، بر اساس قضیه همپاری انرژی هر مولفه سرعت $1/2k_B T$ به انرژی جنبشی متوسط در تعادل گرمایی می افزاید.

- برای انرژی جنبشی کل یک گاز با N اتم، کل انرژی جنبشی برابر با $(3/2) N k_B T$ خواهد بود. بنابراین ظرفیت گرمایی یک مول از چنین گازی برابر با $(3/2) N_A k_B = (3/2) R$ است که N_A عدد آووگادرو و R ثابت گازهاست.

- از آنجایی که $R \approx 2 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ، قضیه پارش انرژی پیش بینی می کند که ظرفیت گرمایی مولار یک گاز ایده آل تقریبا $3 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ است. که آزمایشات تجربی هم این موضوع را تایید می نماید.

- متوسط انرژی جنبشی، محاسبه ی مربع میانگین ریشه سرعت v_{rms} برای ذرات را فراهم می نماید:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

- در اینجا $M = N_a m$ جرم یک مول از ماده است.

انرژی دورانی

- به طور مشابه با انرژی انتقالی، اگر یک مولکولی با ممان اینرسی های اصلی I_1 , I_2 and I_3 داشته باشیم، انرژی جنبشی دورانی برای این مولکول برابر است با:

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2),$$

- در اینجا ω_1 , ω_2 , and ω_3 مولفه های سرعت زاویه ای در راستای محورهای اصلی مختصات هستند.

- قضیه همپاری انرژی بیان می کند که متوسط انرژی دورانی هر مولکول $(3/2)k_B T$ و با استفاده از این رابطه می توان سرعت زاویه ای مولکول را تعیین نمود:

$$\omega_{i\text{rms}} = \sqrt{\frac{k_B T}{I_i}}$$

- این چرخ زدن یا tumbling مولکولهای صلب (دوران های رندم مولکولها در محلول) نقش مهمی در آسایش آنها دارد (که توسط NMR قابل مشاهده است).



انرژی پتانسیل و نوسانگرهای هارمونیک

- قضیه همپاری انرژی به **انرژی پتانسیل** نیز همانند انرژی جنبشی قابل اعمال است.

- از جمله مثالهای مهم **نوسانگرهای هارمونیک** است که دارای انرژی پتانسیل مرتبه دوم هستند:

$$H_{\text{pot}} = \frac{1}{2}aq^2,$$

- در اینجا a سختی فنر و q انحراف از تعادل است. از طرف دیگر اگر سیستم یک بعدی با جرم m داشته

$$H_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m},$$

باشیم داریم:

- ترکیب جملات بالا انرژی کل را بدست می دهد:

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{pot}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}aq^2.$$

- قضیه پارش انرژی بیان می نماید که در تعادل گرمایی، انرژی متوسط برابر است با:

$$\langle H \rangle = \langle H_{\text{kin}} \rangle + \langle H_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T = k_B T,$$

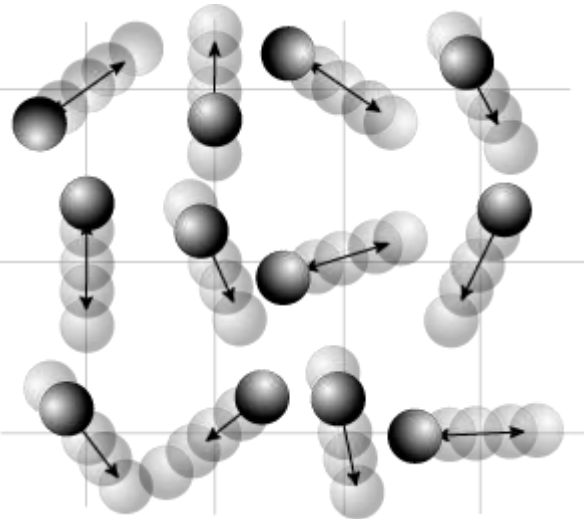
- بنابراین چنین نوسانگری به اندازه k_B ظرفیت گرمایی را افزایش می دهد.



ظرفیت گرمایی ویژه جامدات

- یکی از کاربردهای مهم قضیه همپاری انرژی برای **تعیین ظرفیت گرمایی در یک جامد کریستالی** است.

- هر اتم در یک جامد می تواند در سه جهت مستقل نوسان نماید بنابراین می توان فرض کرد که جامد از $3N$ نوسانگر هارمونیک ساده مستقل تشکیل شده است.



- بنابراین انتظار می رود که ظرفیت گرمایی یک جامد $3Nk_B$ باشد و ظرفیت گرمایی مولار یک جامد $3R \approx 6 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ بدست آید.

- این رابطه دقیق نیست و با نتایج تجربی همخوانی ندارد و توسط انیشتن و دبای اصلاح شده تا اثرات کوانتومی نیز لحاظ شود.

رابطه ی کلی قضیه همپاری انرژی

- کلی ترین فرم قضیه همپاری انرژی می گوید که تحت شرایط مناسب برای یک سیستم فیزیکی با تابع همیلتونین انرژی H و با p درجه آزادی و با مختصات تعمیم یافته x_i در تعادل گرمایی داریم:

$$\left\langle x_m \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle = \delta_{mn} k_B T.$$

Kronecker delta

- علامت $\langle \rangle$ متوسط هنگرد روی **فضای فاز** را بیان می کند که در **شرایط ارگودیسیتی** با **انتگرال زمانی** یک سیستم زمانی برابر است.
- قضیه کلی همپاری انرژی هم در هنگردهای میکروکانونی (جایی که انرژی ثابت است) و هم در هنگردهای کانونی (جایی که سیستم با یک حمام حرارتی تبادل انرژی دارد) برقرار است.

• فرمول کلی صفحه قبل معادل با دو ترم زیر است:

$$\left\langle x_n \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle = k_B T \quad \text{for all } n$$

$$\left\langle x_m \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle = 0 \quad \text{for all } m \neq n. \quad (*)$$

• اگر یک درجه آزادی x_n فقط به صورت $a_n x_n^2$ در همیلتونین H ظاهر شود آنگاه فرمول اول دلالت می کند

$$k_B T = \left\langle x_n \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle = 2 \langle a_n x_n^2 \rangle, \quad \text{که}$$

• که دو برابر متوسط انرژی همیلتونین است. اگر برای یک درجه آزادی انرژی به صورت $a_n x_n^s$ باشد عدد ۲ در رابطه بالا با s جایگزین می شود.

• درجات آزادی x_n همان مختصات های تعمیم یافته q_k و مومنتوم تعمیم یافته p_k نظیر آنها هستند.

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = \left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T.$$

• با استفاده از مکانیک همیلتونی داریم:

$$\left\langle p_k \frac{dq_k}{dt} \right\rangle = - \left\langle q_k \frac{dp_k}{dt} \right\rangle = k_B T.$$

- به طور مشابه با استفاده از فرمول دوم رابطه (*) می توان نشان داد که

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = 0 \quad \text{for all } j, k$$

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = 0 \quad \text{for all } j \neq k.$$

- ارتباط با قضیه ویریال:

- قضیه همپاری کلی، یک بسطی از قضیه ویریال است که بیان می کند

$$\left\langle \sum_k q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = \left\langle \sum_k p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = \left\langle \sum_k p_k \frac{dq_k}{dt} \right\rangle = - \left\langle \sum_k q_k \frac{dp_k}{dt} \right\rangle,$$

- دو تفاوت وجود دارد: یکی اینکه رابطه بالا **متوسط مجموع** را بیان می کند نه برای هر ترم به تنهایی، و دومی اینکه **قضیه ویریال ارتباطی با دما برقرار نمی نماید**. تفاوت دیگر این است که قضیه ویریال از متوسط روی زمان استفاده می کند و قضیه همپاری انرژی متوسط را روی فضای فاز بدست می آورد.



کاربرد قضیه همپاری انرژی (گازهای ایده آل)

- گازهای ایده آل یک کاربرد مهم از قضیه پارش انرژی هستند. داریم:

$$\begin{aligned}\langle H^{\text{kin}} \rangle &= \frac{1}{2m} \langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\left\langle p_x \frac{\partial H^{\text{kin}}}{\partial p_x} \right\rangle + \left\langle p_y \frac{\partial H^{\text{kin}}}{\partial p_y} \right\rangle + \left\langle p_z \frac{\partial H^{\text{kin}}}{\partial p_z} \right\rangle \right) = \frac{3}{2} k_B T\end{aligned}$$

- رابطه ی بالا متوسط انرژی جنبشی هر ذره را بیان می نماید.

- اگر $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ و $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ بردار مکان و مومنتوم یک ذره گاز را نشان دهند و \mathbf{F} برآیند

نیروی وارد بر آن ذره باشد داریم

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{q} \cdot \mathbf{F} \rangle &= \left\langle q_x \frac{dp_x}{dt} \right\rangle + \left\langle q_y \frac{dp_y}{dt} \right\rangle + \left\langle q_z \frac{dp_z}{dt} \right\rangle \\ &= - \left\langle q_x \frac{\partial H}{\partial q_x} \right\rangle - \left\langle q_y \frac{\partial H}{\partial q_y} \right\rangle - \left\langle q_z \frac{\partial H}{\partial q_z} \right\rangle = -3k_B T,\end{aligned}$$

- با جمع زدن روی تمامی ذرات داریم:
- $$3Nk_B T = - \left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k \cdot \mathbf{F}_k \right\rangle.$$



- در یک گاز ایده آل، نیروی برآیند وارد شده روی سیستم نیروی اعمال شده توسط دیواره های ظرف است که توسط فشار گاز بدست می آید:

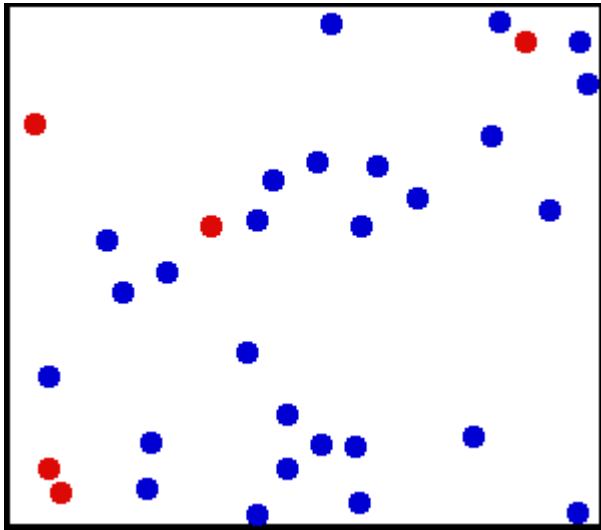
$$-\left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k \cdot \mathbf{F}_k \right\rangle = P \oint_{\text{surface}} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{S},$$

- در این رابطه $d\mathbf{S}$ یک المان سطحی بی نهایت کوچک است که در طول دیواره های ظرف لحاظ شده است. با استفاده از قضیه دیورژانس داریم:

$$P \oint_{\text{surface}} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{S} = P \int_{\text{volume}} (\nabla \cdot \mathbf{q}) dV = 3PV,$$

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = \frac{\partial q_x}{\partial q_x} + \frac{\partial q_y}{\partial q_y} + \frac{\partial q_z}{\partial q_z} = 3,$$

- در اینجا dV المان حجمی ظرف و V حجم کل ظرف است.



- در نهایت خواهیم داشت

$$3Nk_B T = - \left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{q}_k \cdot \mathbf{F}_k \right\rangle = 3PV,$$

- بنابراین برای گاز ایده آل خواهیم داشت:

$$PV = Nk_B T = nRT,$$

- در اینجا $n = N/N_A$ تعداد مولهای گاز و $R = N_A k_B$ ثابت گازها است.

کاربرد قضیه همپاری انرژی (گازهای دواتمی Diatomic gases)

- گازی دو اتمی با دو جرم m_1 و m_2 در نظر بگیرید که با بانندی با سختی a به هم متصل شده اند. انرژی

$$H = \frac{|\mathbf{p}_1|^2}{2m_1} + \frac{|\mathbf{p}_2|^2}{2m_2} + \frac{1}{2}aq^2,$$

سیستم برابر است با:

- هر ترم آزادی یک انرژی مرتبه ی دوم دارد بنابراین $1/2k_B T$ به اندازه به انرژی کل و $1/2k_B$ به ظرفیت گرمایی اضافه می نماید. بنابراین ظرفیت گرمایی یک گاز با N مولکول دو اتمی به اندازه $7N \cdot 1/2k_B$ خواهد بود.

- ظرفیت گرمایی یک مول از یک گاز دو اتمی $(7/2)N_A k_B = (7/2)R$ خواهد بود بنابراین ظرفیت گرمایی مولار پیش بینی شده $7 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ خواهد بود.

- در حالیکه مقدار تجربی ظرفیت گرمایی مولار بدست آمده برای گازهای دواتمی $5 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ است (که در دماهای خیلی پایین به $3 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ می رسد).

- دلیل اختلاف بین این دو مقدار به علت اثرات کوانتومی و تئوری کوانتوم ماده است.



کاربرد قضیه همپاری انرژی (گازهای غیر ایده آل)

- در گازهای ایده آل **تبادل ذرات تنها از طریق برخورد** صورت می پذیرد.
- در یک گاز غیرایده آل ذرات از طریق نیروهای پایستار با پتانسیل $U(r)$ که وابسته به فاصله بین دو ذره است با هم اندرکنش نیرویی دارند.
- با ساده سازی می توان فرض کرد که نسبت به یک ذره مورد نظر اتمهای دیگر در یک توزیع متقارن کروی پخش شده اند. تابع چگالی توزیع $g(r)$ است و چگالی احتمال یافتن یک ذره در فاصله r از ذره مورد مطالعه $4\pi r^2 \rho g(r)$ است که $\rho = N/V$ چگالی متوسط گاز است. **میانگین انرژی پتانسیل به علت تبادل ذره مورد نظر با بقیه ذرات برابر است با:**

$$\langle h_{\text{pot}} \rangle = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho U(r) g(r) dr.$$
- بنابراین متوسط انرژی پتانسیل برای کل گاز برابر است با:
$$\langle H_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{2} N \langle h_{\text{pot}} \rangle$$
- در اینجا N تعداد کل ذرات گاز است و ضریب $1/2$ به علت این است که مجموع روی کل هر ذره را دو بار در نظر می گیرد.



- با جمع کردن انرژی های پتانسیل و جنبشی و اعمال قضیه پارش انرژی داریم:

$$H = \langle H_{\text{kin}} \rangle + \langle H_{\text{pot}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi N \rho \int_0^{\infty} r^2 U(r) g(r) dr.$$

- و مشابه با قبل می توان رابطه ای برای فشار به صورت زیر یافت:

$$3Nk_B T = 3PV + 2\pi N \rho \int_0^{\infty} r^3 U'(r) g(r) dr.$$

کاربرد قضیه همپاری انرژی (نوسانگرهای غیرهارمونیک)

- فرض کنید یک نوسانگر غیرهارمونیک داریم که در آن انرژی پتانسیل از مرتبه ی دوم (نسبت به مختصات های تعمیم یافته) نیست.

• برای سادگی فرض نمایید که تابع پتانسیل فرم زیر را دارد:

$$H_{\text{pot}} = Cq^s,$$

- طبق قضیه پارش انرژی داریم:

$$k_B T = \left\langle q \frac{\partial H_{\text{pot}}}{\partial q} \right\rangle = \langle q \cdot sCq^{s-1} \rangle = \langle sCq^s \rangle = s \langle H_{\text{pot}} \rangle.$$

- بنابراین متوسط انرژی پتانسیل برابر است با $k_B T/s$.

$$H_{\text{pot}} = \sum_{n=2}^{\infty} C_n q^n$$

- در حالت کلی تر برای یک پتانسیل کلی داریم

- بنابراین داریم:

$$k_B T = \left\langle q \frac{\partial H_{\text{pot}}}{\partial q} \right\rangle = \sum_{n=2}^{\infty} \langle q \cdot nC_n q^{n-1} \rangle = \sum_{n=2}^{\infty} nC_n \langle q^n \rangle.$$

$$\langle H_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T - \sum_{n=3}^{\infty} \left(\frac{n-2}{2} \right) C_n \langle q^n \rangle$$



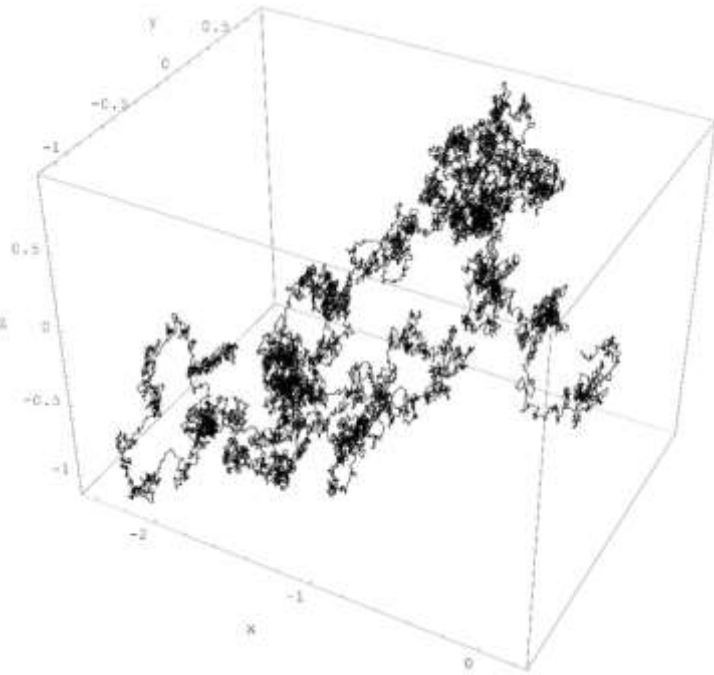
کاربرد قضیه همپاری انرژی (حرکت براونی)

- قضیه همپاری انرژی می تواند از معادله لنجورین استفاده نماید تا رفتار ذره در حرکت براونی را استخراج کند.

- بر طبق این معادله حرکت ذره ای به جرم m و با سرعت v توسط قانون دوم نیوتن قابل استخراج است:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m}\mathbf{F} = -\frac{\mathbf{v}}{\tau} + \frac{1}{m}\mathbf{F}_{\text{rnd}},$$

- در اینجا \mathbf{F}_{rnd} یک نیروی تصادفی است که برخورد تصادفی یک ذره با مولکولهای اطراف خود را نشان می دهد و ثابت زمانی τ نیروی درگ که با حرکت ذره مخالفت می نماید را نمایش می دهد. معمولا نیروی درگ را با $\mathbf{F}_{\text{drag}} = -\gamma\mathbf{v}$ نمایش می دهند بنابراین ثابت زمانی τ برابر است با m/γ



- با ضرب نقطه ای معادله لنجوین در بردار \mathbf{r} و متوسط گیری آن داریم:

$$\left\langle \mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right\rangle + \frac{1}{\tau} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} \rangle = 0 \quad (*)$$

- در حرکت براونی چون نیروی تصادفی \mathbf{F}_{rnd} با مکان \mathbf{r} همبستگی ندارد، متوسط ضرب آنها صفر شده

است. با استفاده از روابط ریاضی زیر داریم:

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) = \frac{d}{dt} (r^2) = 2 (\mathbf{r} \cdot \mathbf{v})$$

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) = v^2 + \mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt},$$

- بنابراین معادله (*) به معادله زیر تبدیل می شود:

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle = \frac{6}{m} k_B T, \quad (**)$$

- برای نوشتن بخش سمت راست رابطه بالا از قضیه همپاری انرژی استفاده کرده ایم:

$$\langle H_{\text{kin}} \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

- اگر از معادله دیفرانسیل (***) عبارت $\langle r^2 \rangle$ را به صورت دقیق حل نماییم داریم:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6k_B T \tau^2}{m} \left(e^{-t/\tau} - 1 + \frac{t}{\tau} \right).$$

- برای زمان های کوچک $t \ll \tau$ ذره مانند یک ذره آزاد حرکت می نماید. با استفاده از بسط تیلور تابع نمایی داریم:

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{m} t^2 = \langle v^2 \rangle t^2.$$

- برای زمان های بزرگ $t \gg \tau$ ، جمله ثابت و نمایی قابل صرف نظر شدن هستند و داریم:

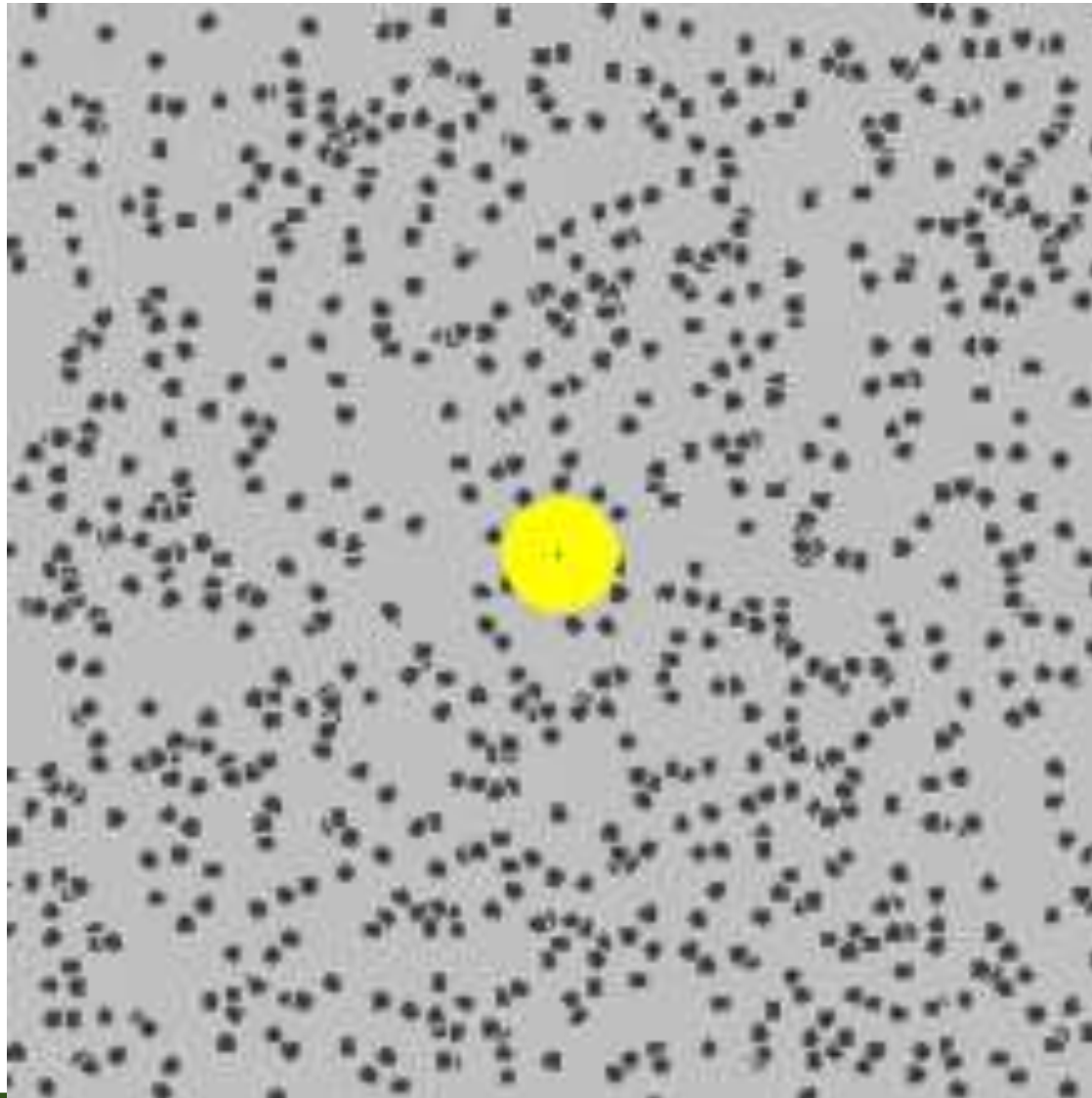
$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{6k_B T \tau}{m} t = \frac{6k_B T t}{\gamma}.$$

- این حرکت فرآیند پخش یا diffusion ذره در زمان را نشان می دهد. در رابطه بالا ضریب نفوذ را نشان می دهد.
- $D = \frac{k_B T \tau}{m} = \frac{k_B T}{\gamma}$
- Einstein relation**

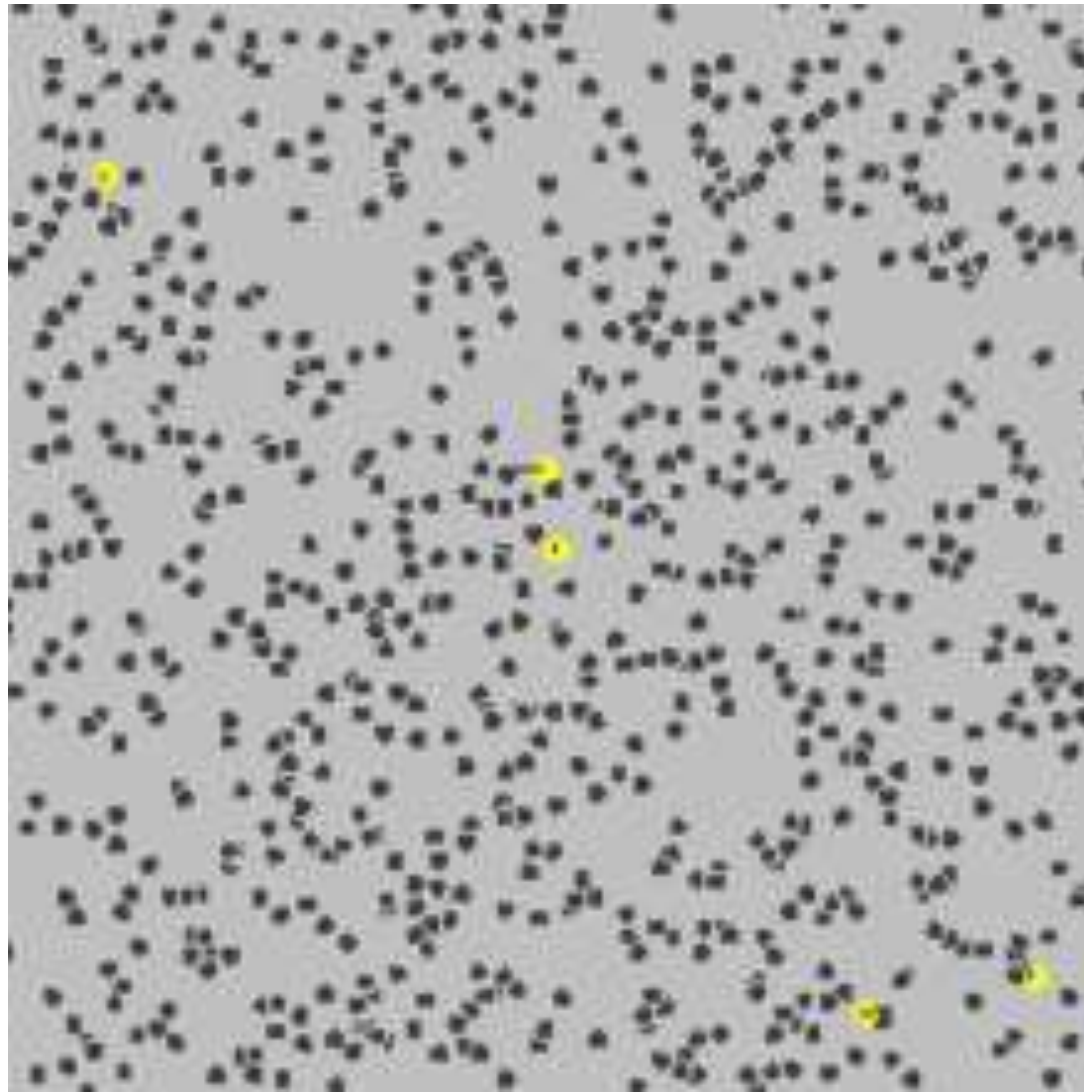
- برای پخش دورانی مولکولهای صلب نیز می توان رابطه ی مشابهی استخراج نمود.



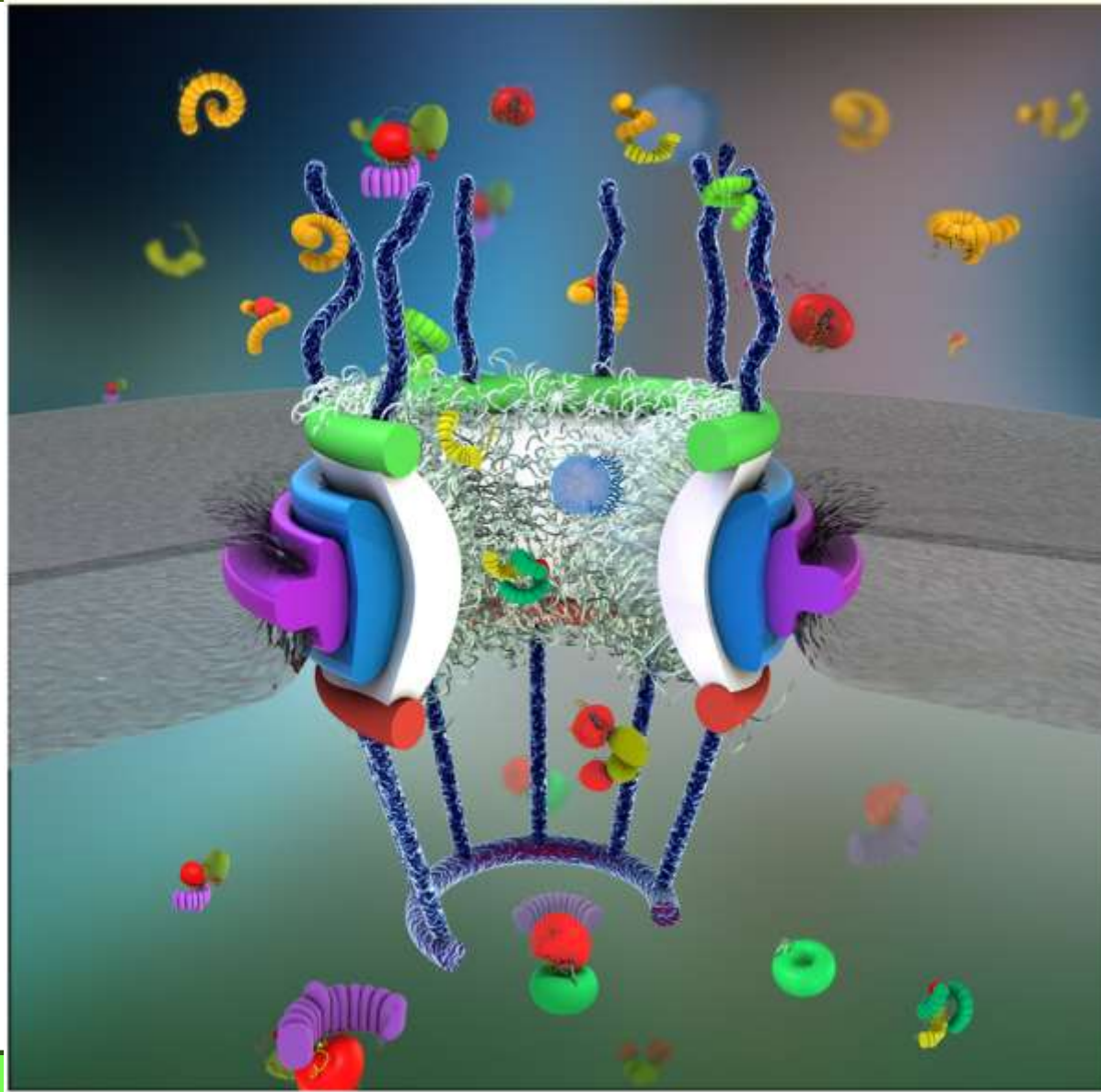
انیمیشن حرکت پروانی یک ذره بزرگ (ذره غبار) در اثر برخورد با ذرات ریز (مولکولهای) گاز



انیمیشن حرکت پروانی پنج ذره در برخورد با ۸۰۰ ذره سیال



نمونه ای از حرکت براونی: عبور مواد از NPC



رابطه ی بین انرژی جنبشی و توزیع ماکسول-بولتزمان

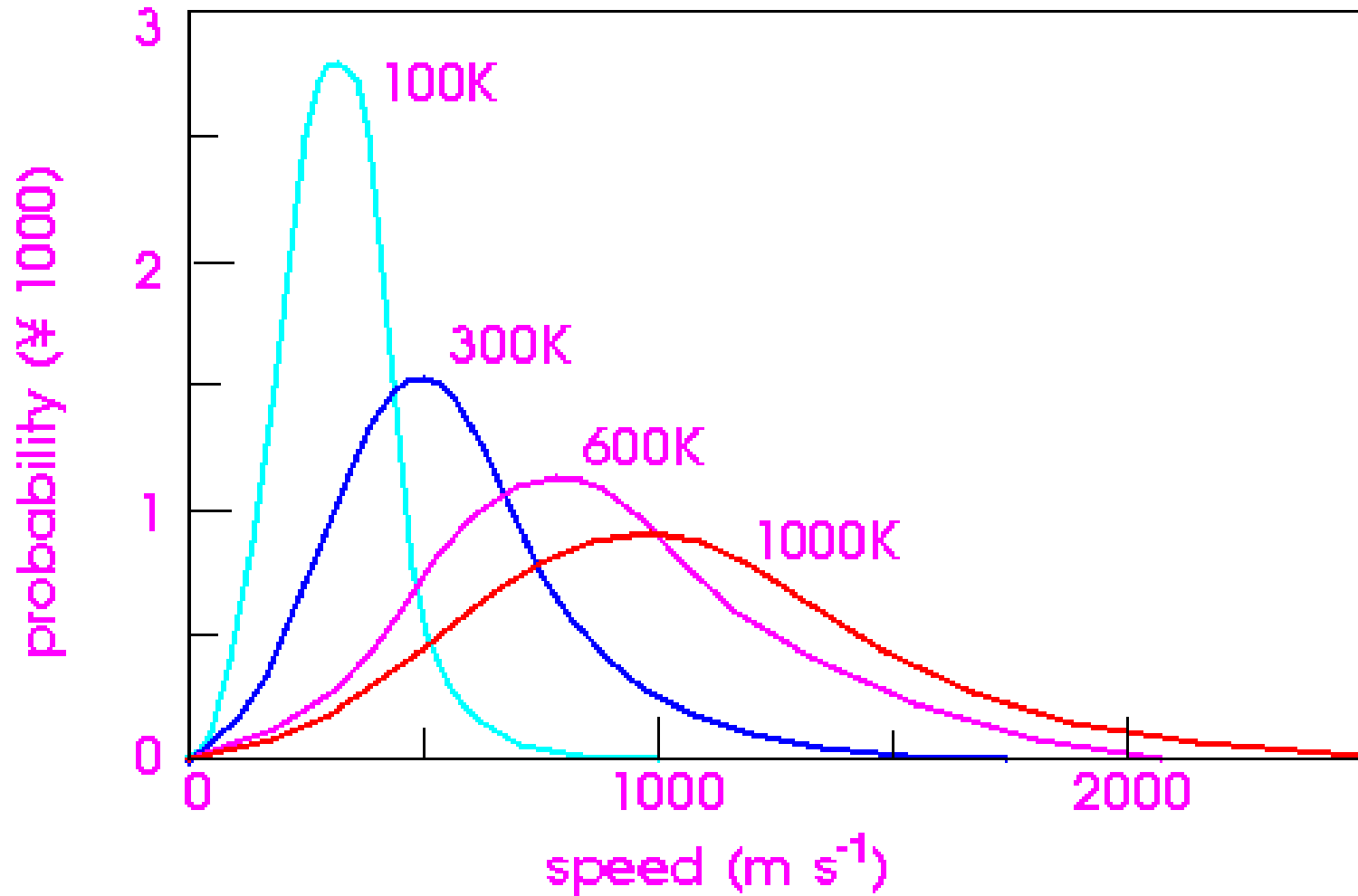
- قضیه همپاری انرژی بیان می کند که در یک سیستم فیزیکی در تعادل دمایی هر ذره یک انرژی جنبشی متوسط یکسانی به اندازه $(3/2)k_B T$ دارد.
- **توزیع سرعت** برای ذرات سیستم با **تابع احتمال ماکسول-بولتزمان** به صورت زیر داده می شود:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right)$$

- رابطه بالا تابع احتمال توزیع سرعت ذره ای به جرم m را که دارای اندازه ی سرعت v است را نشان می دهد و داریم:

$$\langle H_{\text{kin}} \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v) dv = \frac{3}{2}k_B T,$$

- احتمال سرعت ذرات آب در دماهای مختلف



- محتمل ترین سرعت maximum (or most probable) speed مطابق با توزیع داده شده برابر است

$$v_{mp} = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{با}$$

- به علت اینکه توزیع سرعت مطلق ذرات (نه سرعت در راستای هر بعد) توزیع متقارنی ندارد، سرعت متوسط

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{mp} \quad \text{این توزیع برابر است با:}$$

- جدول زیر مقادیر محتمل ترین سرعت و متوسط سرعت را برای ذراتی با جرم 12gr/mol نشان می دهد.

T (K)	v_{mp} (m/s)	$\langle v \rangle$ (m/s)
300	645	728
1000	1180	1330

ایجاد سرعت های اولیه در شبیه سازی های دینامیک مولکولی

- سرعت های اولیه ذرات را می توان از یک توزیع ماکسول-بولتزمن در دمای مورد نظر ایجاد نمود:

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right]$$

- معادله توزیع ماکسول-بولتزمن احتمال اینکه در دمای T مولفه ی x سرعت اتم i با جرم m_i برابر با v_{ix} باشد را پیش بینی می نماید.

- **توزیع ماکسول-بولتزمن یک توزیع گاوسی** است که می توان آن را با استفاده از یک تولید کننده اعداد تصادفی به دست آورد.

- احتمال تولید یک عدد از یک توزیع گاوسی با میانگین $\langle x \rangle$ و واریانس $\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ با عبارت زیر

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] \quad \text{برابر است:}$$

- می توان سرعت های اولیه را از یک توزیع یکنواخت نیز انتخاب کرد. در ابتدای شبیه سازی معمولا توزیع سرعت ماکسول-بولتزمن خیلی زود برقرار می شود.



مرحله به تعادل رسانی Equilibrium

- اصولاً بر حسب پیکربندی اولیه سیستم از حالت تعادل دور است.
- در اکثر شبیه سازی ها، دو مرحله ی **به تعادل رساندن** و **تولید** وجود دارد.
- در ابتدا سیستم به تعادل می رسد و سپس نمونه برداری از سیستم (ذخیره مختصات، سرعت ها، انرژی و ...) صورت می پذیرد.
- **هدف از مرحله به تعادل رسانی** این است که سیستم بتواند از پیکربندی اولیه خود به **حالت آسایش** (Relaxation) برسد.
- این فرآیند بایستی تا زمانی که گروهی از خواص کنترلی پایدار شوند ادامه یابد.
- خواصی که معمولاً کنترل می شوند کمیتهای ترمودینامیکی نظیر انرژی، دما، فشار یا برخی موارد دیگر است.
- مقدار این کمیت ها در حین اجرای شبیه سازی دنبال می شود و موقعی که این کمیتهای به حد مناسب و پایداری رسیدند، مرحله به تعادل رسانی سیستم قطع و مرحله تولید آغاز می شود.



- در بسیاری از شبیه سازی های حالت مایع، چیدمان اتمها در حالت اولیه مشابه یک شبکه جامد است. بنابراین، قبل از آغاز مرحله تولید بایستی محقق شود که سیستم ذوب شده است. برای بررسی رسیدن به حالت مایع می توان از پارامترهای ترتیب، که معیاری از درجه ی نظم (یا بی نظمی) سیستم است استفاده نمود.

- در یک شبکه کریستالی جامد انتظار می رود که اتمها تقریبا در موقعیت خود باقی بمانند (نظم) ولی در یک مایع یا گاز، بر اساس تحرک زیاد اتمها، انتظار داریم بی نظمی انتقالی موجود باشد.

- یک روش برای اندازه گیری نظم انتقالی در سیستمی که در ابتدا در یک شبکه FCC قرار دارد، استفاده از پارامتر ترتیب ورله است:

$$\lambda = \frac{1}{3} [\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z]$$

$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{4\pi x_i}{a}\right)$$

- در این رابطه a طول لبه سلول واحد است. در ابتدا مقدار پارامتر ترتیب ۱ است ولی با پیشرفت شبیه سازی، پارامتر ترتیب به تدریج کاهش می یابد تا به مقدار صفر برسد و حول این مقدار نوسان نماید.



دینامیک مولکولی در دما و فشار ثابت

- در شرایطی که **هیچ کنترلی بر متغیرهای سیستم** انجام نشود، دینامیک مولکولی یک **هنگرد NVE ثابت** تولید می نماید. در این شرایط سیستم هیچ تبادل گرمایی با محیط اطراف ندارد و از محیط ایزوله شده است.
- دو هنگرد بسیار متداول که در مدلسازی سیستم های در مقیاس نانو کاربرد دارند، هنگرد دما ثابت **NVT** و هنگرد فشار/دما ثابت **NPT** هستند.
- مثلاً برای شبیه سازی باز شدن پروتئین ها یا تشکیل شیشه از شبیه سازی دینامیک مولکولی در دمای ثابت استفاده می شود.
- هنگرد یا **ensemble** مجموعه ای از سیستم های توصیف شده بوسیله تبادلات میکروسکوپی یکسان هستند که ویژگی ماکروسکوپی یکسانی (از جمله انرژی کل، حجم و تعداد مولهای یکسان) دارند.
- برای شبیه سازی غشای دولایه چربی اطراف سلولها از هنگرد فشار، و دما (و کشش سطحی) ثابت استفاده می شود.



هنگرد دمای ثابت

• به طور کلی، روش های کنترل دما به سه دسته تقسیم می شود:

– روشهایی که بر اساس **مقیاس کردن سرعت** ها عمل می کنند (**Velocity Scaling or**)

(مانند **ترموستات مقیاس سرعت** ایزوسینتیک و **ترموستات برندنسن** **(Constrained Berendsen)**)

– روشهایی که در آنها **نیروها یا سرعتهای کاتوره ای** به سیستم اضافه می شود (**Stochastic**)

(مانند **ترموستات اندرسن و ترموستات لنجوين** **(Langevin Method)**)

– روشهای مبتنی بر **سیستم توسعه یافته** (**Extended System**) (مانند **ترموستات نوز-هوور**)

(**Nose-Hoover thermostat**)

روش مقیدی: الف - مقیاس سرعت

- در روش مقیدی کل انرژی جنبشی سیستم مقید می گردد که از یک دمای مرجع بدست آید. این کار از طریق تجدید مقیاس کردن (Re-scaling) سرعت های اتمها در هر گام زمانی شبیه سازی انجام می گردد.
- به عبارتی دیگر در این ترموستات در هر گام زمانی، سرعت تمام ذرات در ضریب $\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T}}$ ضرب می شود که T_0 دمای لحظه ای سیستم و T_0 دمای مورد نظر است.
- البته می توان مقیاس کردن را در هر n گام زمانی انجام داد یا در صورت افزایش اختلاف دمای فعلی و دمای مطلوب از یک حد، این فرآیند را صورت داد.
- این روش منجر به اختلال زیادی در مسیرهای اتمی و دینامیک کلی سیستم می شود. و همچنین افت و خیزهای طبیعی موجود در سیستم کاملاً از بین می رود و یک هنگرد صحیح آماری به دست نمی آید.
- به دلیل این مشکلات از این روش برای مرحله تولید استفاده نمی شود اما برای گرم کردن یا سرد کردن سریع سیستم در شروع مراحل به تعادل رسانی مناسب است، زیرا انرژی بین درجات آزادی به سرعت تبادل می شود.



ب- ترموستات برندنسن

- این روش بر اساس کوپلینگ ضعیف سیستم با یک حمام گرمایی خارجی که دارای دمای ثابت مورد نظر است، کار می کند.
- این حمام به صورت یک منبع انرژی گرمایی عمل می کند و در هنگام لزوم، با سیستم تبادل گرمایی برقرار می سازد.

- سرعتها در هر گام مقیاس می شوند به طوری که سرعت تغییر دما با اختلاف دمای حمام و دمای لحظه ای سیستم متناسب باشد:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_T} (T_0 - T)$$

دمای فعلی → T T_0 ← دمای مطلوب

- پارامتر τ_T نشان دهنده میزان جفت شدگی است که مقدار آن، شدت جفت شدن حمام و سیستم را تعیین می کند. به عبارت دیگر این پارامتر ثابت زمانی هم دما شدن سیستم اصلی و حمام گرمایی خارجی است.

- با این روش دمای سیستم به صورت نمایی تا دمای مورد نظر تغییر می کند. تغییر دما میان دو گام زمانی پی در پی

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau_T} (T_0 - T)$$

برابر است با:

- اگر سرعتها با ضریب λ مقیاس شوند تغییر انرژی جنبشی ناشی از این مقیاس کردن برابر است با:

$$\Delta E_{kin} = (\lambda^2 - 1)E_{kin} = (\lambda^2 - 1) \frac{3Nk_B T}{2} = \frac{3Nk_B \Delta T}{2}$$

- لذا ضریب مقیاس برابر خواهد بود با:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$$

- یا از روش دیگر داریم:

$$\lambda^2 = \frac{T_{new}}{T_{old}}$$

$$T_{new} - T_{old} = \Delta T = \frac{\delta t}{\tau_T} (T_0 - T_{old})$$

$$\Rightarrow T_{new} = T_{old} \left(1 - \frac{\delta t}{\tau_T} \right) + \frac{\delta t}{\tau_T} T_0 \quad \Rightarrow \frac{T_{new}}{T_{old}} = \left(1 - \frac{\delta t}{\tau_T} \right) + \frac{\delta t}{\tau_T} T_0 / T_{old}$$

$$\Rightarrow \lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T_{old}} - 1 \right)$$

- اگر τ_T بزرگ باشد، جفت شدگی ضعیف خواهد بود و در حالتی که پارامتر جفت شدگی با گام زمانی برابر باشد یعنی $\tau_T = \delta t$ ، این الگوریتم با روش ساده مقیاس کردن سرعت ها معادل است.
- در برخی موارد **مقادیری در حدود دهم پیکو ثانیه** برای گام زمانی ۱ فمتوثانیه مناسب است. البته مقدار مناسب آن بسته به مساله مورد بررسی متفاوت است.
- مزیت این روش این است که سیستم را به صورت ملایم تر (نمایی) به سمت دمای مطلوب هدایت می کند.
- این روش برای رساندن پیکربندی دور از تعادل به دمای مورد نظر بسیار مطلوب است ولی **هنگرد آماری صحیحی تولید نمی کند**. البته انحراف آن نسبت به روش اولیه مقیاس کردن سرعت، کوچک است.
- روش های مقیاس کردن ممکن است باعث توزیع نامناسب دما و اختلاف زیاد بین دمای نقاط مختلف سیستم گردد و ممکن است **سبب بروز پدیده حلال گرم، حل شونده سرد** گردد.



شیوه استوکاستیک

- در روش **برخوردهای کاتوره ای** که اولین بار توسط **اندرسن** پیشنهاد شد، در فاصله های زمانی مشخص، یک ذره به طور تصادفی انتخاب می شود و سرعت آن با سرعتی که به صورت تصادفی از توزیع ماکسول-بولتزمان انتخاب شده است جایگزین می شود. **این کار معادل قرار دادن سیستم در تماس با یک حمام گرمایی است که به صورت تصادفی ذرات گرمایی (Thermal Particles) آزاد می کنند که به اتمهای سیستم برخورد می کنند.**
- **در فاصله میان برخوردها، سیستم در انرژی ثابت شبیه سازی می شود.** بنابراین، اثر کلی این فرآیند، معادل مجموعه ای از شبیه سازی های کانونی کوچک است که هر یک با انرژی کمی متفاوت انجام می شوند.
- روش برخورد استوکاستیک یک مسیر هموار را تولید نمی کند.

- اندرسن با محاسبه تغییر انرژی در طی برخورد نشان داد که **نرخ میانگین که یک ذره برخورد استوکاستیک** داشته باشد برابر است با: **رسانایی گرمایی**

$$v = \frac{2akV^{1/3}}{3k_B N} = \frac{2ak}{3k_B \rho^{1/3} N^{2/3}}$$

چگال عددی ذرات $\rho = N/V$

- اگر نرخ برخورد خیلی کوچک باشد بدان معناست که سیستم از یک توزیع انرژی کانونی نمونه برداری نمی کند و اگر نرخ برخوردها بیش از حد بالا باشد، الگوریتم کنترل دما بر سیستم چیره شده و سیستم نوسانهای مورد انتظار انرژی جنبشی را نشان نمی دهد.
- در این روش می توان **سرعت بیش از یک ذره** را تغییر داد و در صورتیکه تغییر همزمان سرعت تمام ذرات بخواهد صورت گیرد، بهتر است این کار در فاصله های زمانی طولانی انجام شود.
- باید بین برخوردهای فرعی که در آن ها برخورد تنها با یک یا چند ذره صورت می گیرد و برخوردهای اصلی که در آن سرعت تمام ذرات تحت تاثیر قرار می گیرد تمایز قائل شد.
- می توان از یک روش ترکیبی استفاده نمود که در آن برخوردهای فرعی با فاصله نسبتا کمتر و برخوردهای اصلی با فاصله های بیشتری اتفاق می افتد.



دینامیک لنجورین Langevin Dynamics

- یک سیستم مولکولی در جهان واقعی در محیط غیر خلا قرار دارد. وجود هوا و یا مولکولهای حلال منجر به یک اصطکاک می شود و برخوردهای ناگهانی، سیستم را پریشیده (perturb) می نماید.
- دینامیک لنجورین سعی می کند در دینامیک مولکولی اثرات فوق را اضافه نماید. همچنین دینامیک لنجورین با کنترل دما (شبیه ترموستات)، یک هنگرد کانونی را شبیه سازی می نماید.
- دینامیک لنجورین اثرات ویسکوزیته یک سیال را شبیه سازی می نماید. البته بایستی یادآوری کرد که این روش به صورت کامل حلال ضمنی را مدل نمی کند مثلا دینامیک لنجورین اثرات هیدرودینامیکی، الکترواستاتیکی و آبدوستی را مدلسازی نمی کند.

- برای یک سیستم از N ذره با جرم های M و مختصات X معادله دینامیک لنجورین عبارت است از:

$$M\ddot{X} = -\nabla U(X) - \gamma M\dot{X} + \sqrt{2\gamma k_B T M} R(t),$$

در این رابطه γ ضریب میرایی و $R(t)$ یک توزیع گوسی با میانگین صفر است.

پتانسیل بین اتمی →

روش های سیستم های گسترده Nose-Hoover Thermostat

- این شیوه اولین بار توسط اندرسن برای کنترل فشار یک دستگاه دینامیکی پیشنهاد شد. کاربرد آن برای کنترل دما توسط نوز (Nose) انجام گرفت.



- در این شیوه دستگاه فیزیکی توسط یک مخزن گرمایی احاطه می شود.

مخزن + دستگاه فیزیکی = دستگاه گسترش یافته

- در فرمول بندی نوز، عملکرد دستگاه مخزن به صورت یک درجه آزادی اضافی به دستگاه فیزیکی جفت می شود. این درجه آزادی همانند مخزن گرمایی برای ذرات حقیقی عمل می کند.
- انرژی می تواند به صورت دینامیکی از مخزن به سیستم و بر عکس جریان یابد. بنابراین مخزن دارای یک اینرسی گرمایی معین است و این روش به طور کلی مشابه کنترل حجم یک نمونه با استفاده از یک پیستون است.
- در روش نوز مخزن به صورت یک مختصه اضافی با علامت S نمایش داده می شود.

- انرژی پتانسیل مخزن برابر است با **تعداد درجات آزادی** **دمای مورد نظر** **تعداد درجات آزادی** سیستم فیزیکی

$$U_s = 3N k_B T \ln s = g k_B T \ln s$$

- انرژی جنبشی مخزن برابر است با

$$K_s = \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 = \frac{1}{2} \frac{p_s^2}{Q}$$

در این رابطه p_s **اندازه حرکت مزدوج** با S است. Q پارامتر اینرسی گرمایی است. می توان این اینرسی را برابر با جرم (فرضی) درجه آزادی اضافی در نظر گرفت. مقدار Q تعیین کننده میزان جفت شدگی بین مخزن و سیستم واقعی است. لذا بر افت و خیزهای انرژی و دما تاثیر می گذارد.

این **جفت نمودن دو دستگاه، قانون بقاء انرژی جداگانه را مختل** می سازد ولی قانون بقا انرژی برای دستگاه گسترش یافته هنوز صادق است.

ناشی از این جفت کردن دو دستگاه، اتم ها یا شتاب می گیرند و یا کاهش شتاب دارند. در نتیجه انرژی کل دستگاه حول مقدار میانگین خود (که برابر دمای مخزن است) افت و خیز دارد.



- در این حالت فرض می کنند که **زمان لازم برای تبدلات حرارتی در سیستم مجازی متفاوت از سیستم واقعی است:**

$$dt' = \frac{dt}{s} \quad \leftarrow \text{زمان مجازی} \quad \rightarrow \text{زمان واقعی}$$

- رابطه ی بین سرعت اتمها در سیستم واقعی و گسترش یافته به صورت زیر است:

$$\mathbf{v}'_i = s \mathbf{v}_i \quad \leftarrow \text{سرعت واقعی اتم } i \quad \rightarrow \text{سرعت مجازی اتم } i$$

- سایر روابط بین دو دستگاه عبارتند از:

$$q'_i = q_i, \quad p'_i = \frac{p_i}{s}$$

- همیلتونی دستگاه گسترده ی مجازی عبارت است از:

$$H^* = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s$$

- دو عبارت آخر در ارتباط با درجه آزادی اضافی معرفی شده اند. معادلات سیستم دینامیکی عبارتند از:

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H^*}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2} & \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H^*}{\partial q_i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i} \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial H^*}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} & \frac{dp_s}{dt} &= -\frac{\partial H^*}{\partial s} = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - g k_B T \right) / s \end{aligned} \quad (I)$$

• حال با استفاده از روابط (I) و هم چنین رابطه

$$\dot{p}_s = \frac{1}{s} p_s$$

روابط (I) را به روابط برای متغیرهای دستگاه فیزیکی تبدیل می نمایم:

$$\frac{dq_i'}{dt'} = s \frac{dq_i}{dt} = s \frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i s} = \frac{p_i'}{m_i}$$

$$\frac{dp_i'}{dt'} = s \frac{d}{dt} \left(\frac{p_i}{s} \right) = \frac{dp_i}{dt} - \frac{p_i}{s} \frac{ds}{dt} = - \frac{\partial \Phi}{\partial q_i'} - \frac{p_i'}{s} \frac{ds}{dt'}$$

(II)

$$\frac{ds'}{dt'} = s \frac{ds}{dt} = s \frac{ds}{dt} = s^2 \frac{p_s'}{Q}$$

$$\frac{dp_s'}{dt'} = s \frac{d}{dt} \left(\frac{p_s}{s} \right) = \frac{dp_s}{dt} - \frac{p_s}{s} \frac{ds}{dt} = \frac{\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i} - gk_B T}{s} - \frac{p_s'}{s} \frac{ds}{dt'}$$

- هوور (Hoover) یک متغیر جدید به نام **ضریب میرایی متغیر** را به صورت رابطه زیر تعریف نمود:

$$\xi(t') = \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = s \frac{p_s'}{Q}$$

- معادلات (II) با استفاده از این متغیر جدید به صورت زیر به دست می آیند:

$$\frac{dq_i'}{dt'} = \frac{p_i'}{m_i}$$

$$\frac{dp_i'}{dt'} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i'} - \xi p_i'$$

$$\frac{d\xi}{dt'} = \frac{\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i} - gk_B T}{Q}$$

- این معادلات به نام **معادلات ترموستات Nose-Hoover** شناخته شده اند. این معادلات دارای همان شکلی هستند که معادلات حرکت یک جسم که تحت اثر نیروی میرایی (البته میرایی متغیر) می باشد دارد.

Hoover, Phys. Rev. A 31 (1985) 1695; S. Nosé, J. Chem. Phys. 81 (1984) 511;
S. Nosé, Mol. Phys. 52 (1984) 255

ترموستات نوز-هوور در الگوریتم ورله سرعتی

- معادلات حرکت الگوریتم سرعت Verlet که قبلا ارائه داده شده بود، هنگامی که ترموستات Nose-Hoover به کار گرفته می شود به صورت زیر تغییر می نماید (چرا؟):

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + v_i(t)dt + \frac{1}{2} dt^2 \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - \xi(t)v_i(t) \right]$$

$$v_i(t + \frac{dt}{2}) = v_i(t) + \frac{dt}{2} \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - \xi(t)v_i(t) \right]$$

$$\xi(t + \frac{dt}{2}) = \xi(t) + \frac{dt}{2Q} \left[\sum_i^N m_i v_i^2(t) - gk_B T \right]$$

$$\xi(t + dt) = \xi(t + \frac{dt}{2}) + \frac{dt}{2Q} \left[\sum_i^N m_i v_i^2(t + \frac{dt}{2}) - gk_B T \right]$$

$$v_i(t + dt) = \frac{2}{2 + \xi(t + dt)dt} \left[dt \frac{F_i(t + dt)}{2m_i} + v_i(t + \frac{dt}{2}) \right]$$



- نکات مهم: ضریب میرایی ξ یک عدد ثابت نیست و می تواند مقادیر مثبت و منفی به خود بگیرد. اگر انرژی جنبشی بزرگ تر از $\frac{1}{2} gk_B T$ باشد، آن وقت $\frac{d\xi}{dt} > 0$ و در نتیجه ξ بزرگ می شود و مقدار بزرگتری به خود می گیرد. این بدان معناست که سرعت اتم ها کم می شود و سیستم سرد می گردد.
- اگر انرژی جنبشی کوچکتر از $\frac{1}{2} gk_B T$ باشد، آنوقت $\frac{d\xi}{dt} < 0$ و ξ کوچک شده و سیستم گرم می شود.
- لذا از این طریق انرژی جنبشی سیستم حول مقدار میانگین خود یعنی $\frac{1}{2} gk_B T$ افت و خیز می نماید.
- مقدار پارامتر اینرسی Q بوسیله رابطه زیر داده می شود:

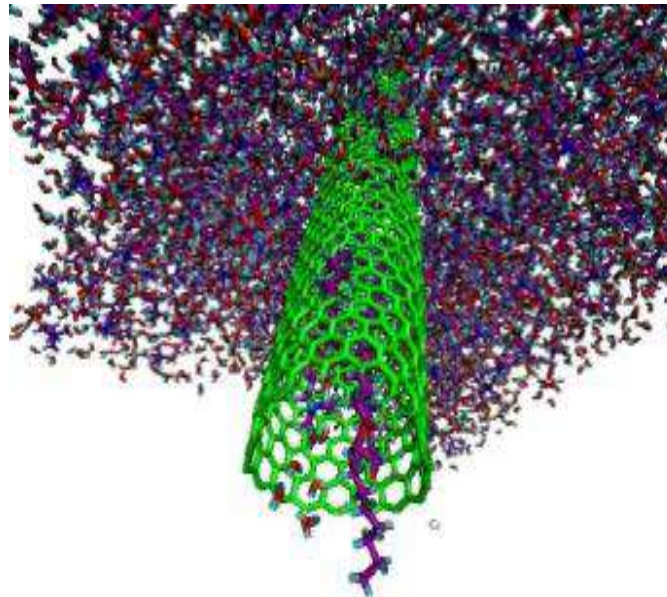
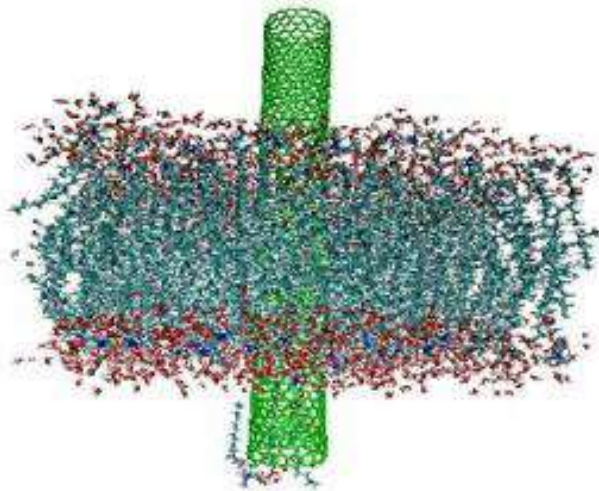
$$Q = gk_B T \tau^2$$

- در این رابطه τ زمان آسایش حمام حرارتی است که به صورت معمول، هم مرتبه با گام زمانی انتگرال گیری است. این پارامتر زمانی، سرعتی که با آن حمام حرارتی نوسانات گرمایی را دمپ می کند کنترل می نماید. مقادیر توصیه شده در مراجع برای این پارامتر زمانی، از حدود ۵ تا ۱۰۰ برابر گام زمانی انتگرال گیری است.



سیستم فشار ثابت

- در یک شبیه سازی دینامیک مولکولی ممکن است که علاوه بر دما، ثابت نگاه داشتن فشار سیستم نیز مورد نظر باشد.
- در واقع بسیاری از اندازه گیری های تجربی تحت تاثیر شرایط دما و فشار ثابت انجام می شود و در نتیجه شبیه سازی در هنگام هم دما- هم فشار به شرایط داده های تجربی نزدیک تر است.
- **مبنای محاسبه ی فشار در دینامیک مولکولی، قضیه ویریال است که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.**



نمونه ای از شبیه سازی در دما و فشار ثابت:
عبور نانو تیوب از غشای سلول جهت تزریق دارو

ویريال

- قضیه ویريال رابطه ای را برای متوسط زمانی انرژی جنبشی یک سیستم پایدار متشکل از N ذره که توسط نیروهای مختلف (داخلی و خارجی) وارد بر ذرات محدود شده است به صورت زیر ارائه می دهد:

$$2 \langle T \rangle = - \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle$$

- در این رابطه \mathbf{F}_k نیروهای وارد بر k امین ذره از سیستم را نشان می دهد و $\langle T \rangle$ متوسط انرژی جنبشی سیستم روی بازه زمانی است.

- اثبات: برای مجموعه ای از N ذره، ممان اینرسی اسکالر حول مبدا را می توان به صورت زیر تعریف نمود:

$$I = \sum_{k=1}^N m_k |\mathbf{r}_k|^2 = \sum_{k=1}^N m_k r_k^2$$

- در این رابطه m_k, \mathbf{r}_k بردار مکان و جرم ذره k ام را نشان می دهند. تعریف ویريال اسکالر G به صورت زیر

$$G = \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}_k \quad \text{است:}$$

- در این رابطه \mathbf{p}_k بردار مومنتوم ذره k ام است. با فرض اینکه جرم ذرات ثابت هستند، ویريال G برابر با نصف مشتق

$$\frac{1}{2} \frac{dI}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_k = \sum_{k=1}^N m_k \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} \cdot \mathbf{r}_k = \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}_k = G. \quad \text{زمانی ممان اینرسی خواهد بود.}$$



• از طرفی **مشتق زمانی ویريال** می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dt} &= \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \cdot \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} + \sum_{k=1}^N \frac{d\mathbf{p}_k}{dt} \cdot \mathbf{r}_k \\ &= \sum_{k=1}^N m_k \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \\ &= 2T + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k ,\end{aligned}$$

جایی که $\mathbf{F}_k = \frac{d\mathbf{p}_k}{dt}$ مجموع نیروی وارد بر ذره kام است و انرژی جنبشی برابر است با:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k v_k^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} .$$

اگر فرض کنیم نیرویی از خارج سیستم نداریم، نیروی کل وارد بر ذره kام برابر است با:

$$\mathbf{F}_k = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{jk}$$

لذا داریم:

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{jk} \cdot \mathbf{r}_k .$$

- با توجه به این که هیچ ذره ای به خود نیرو وارد نمی کند خواهیم داشت:

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k = \sum_{k=1}^N \sum_{j < k} \mathbf{F}_{jk} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j).$$

- با توجه به ارتباط نیروهای داخلی با انرژی پتانسیل داریم:

$$\mathbf{F}_{jk} = -\nabla_{\mathbf{r}_k} V = -\frac{dV}{dr} \left(\frac{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j}{r_{jk}} \right),$$

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k = \sum_{k=1}^N \sum_{j < k} \mathbf{F}_{jk} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j) = -\sum_{k=1}^N \sum_{j < k} \frac{dV}{dr} \frac{(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)^2}{r_{jk}} = -\sum_{k=1}^N \sum_{j < k} \frac{dV}{dr} r_{jk}.$$

$$\frac{dG}{dt} = 2T + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k = 2T - \sum_{k=1}^N \sum_{j < k} \frac{dV}{dr} r_{jk}.$$

- در حالتی که نیروهای خارجی نیز موجود هستند داریم:

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{F}_k = \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k \cdot (\mathbf{F}_k^{ext} + \mathbf{F}_k^{int}) = -3pV + \sum_{k=1}^N \sum_{j=k+1}^N r_{jk} \frac{dV}{dr}$$

حجم سلول شبیه سازی

• متوسط زمانی:

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{dG}{dt} dt = \frac{1}{\tau} \int_{G(0)}^{G(\tau)} dG = \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau},$$

لذا داریم:

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle_{\tau} = 2 \langle T \rangle_{\tau} + \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle_{\tau}.$$

• قضیه ویریال بیان می کند که اگر $\langle dG/dt \rangle_{\tau} = 0$ باشد، آنگاه داریم:

$$2 \langle T \rangle = - \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle$$

• حال چرا بایستی رابطه $\langle dG/dt \rangle_{\tau} = 0$ برقرار باشد؟

پاسخ: برای سیستم هایی که کرانه های آنها پایدار هستند (یعنی سیستم هایی که پارامترهای آن ها محدود هستند) این رابطه برقرار است. زیرا برای این سیستم ها **سرعتها و مختصات ذرات حد بالا و پایین** دارند و لذا ویریال محدود است و لذا متوسط زمانی آن با افزایش زمان به صفر میل می کند.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \left| \left\langle \frac{dG^{\text{bound}}}{dt} \right\rangle_{\tau} \right| = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left| \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau} \right| \leq \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{G_{\text{max}} - G_{\text{min}}}{\tau} = 0.$$

- با توجه به اینکه متوسط زمانی ویریا صفر است طبق قضیه ویریا داریم:

$$2\langle T \rangle + \left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{F}_k \right\rangle = 0$$

$$\Rightarrow 2\langle T \rangle - 3pv + \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{j=k+1}^N r_{kj} \frac{dV}{dr_{kj}} \right\rangle = 0$$

- حال با توجه به شکل تابع انرژی جنبشی برای سیستمی از ذرات، می توان فشار را به صورت زیر تعیین نمود:

$$3pv = 2\langle T \rangle + \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{j=k+1}^N r_{kj} \frac{dV}{dr_{kj}} \right\rangle = 2 \frac{3N}{2} k_B T + \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{j=k+1}^N r_{kj} \frac{dV}{dr_{kj}} \right\rangle$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{v} \left(Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{j=k+1}^N r_{kj} \frac{dV}{dr_{kj}} \right\rangle \right)$$

- در شبیه سازی دینامیک مولکولی نیروها طی انتگرال گیری محاسبه می شوند و در نتیجه برای بدست آوردن فشار محاسبات اضافی اندکی لازم است.



سیستم فشار ثابت (باروستات برندنس)

- بسیاری از روش های کنترل فشار مشابه روش های کنترل دما هستند. در **روش برندنس**، سیستم با یک حمام فشار جفت می شود. سرعت تغییر فشار برابر است با:

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (p_0 - p(t))$$

فشار واقعی فشار حمام پارامتر جفت شونده

- حال حجم جعبه شبیه سازی با یک ضریب λ مقیاس می شود که این معادل با تغییر مختصات اتمی با

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

ضریب تراکم پذیری
سیستم در دمای ثابت

$$\lambda = 1 - \kappa \frac{dt}{\tau_p} (p_0 - p)$$

$\lambda^{1/3}$ است. بنابراین:

$$\mathbf{r}'_i = \lambda^{1/3} \mathbf{r}_i$$

موقعیتهای جدید اتمها به صورت مقابل مقیاس می شوند:

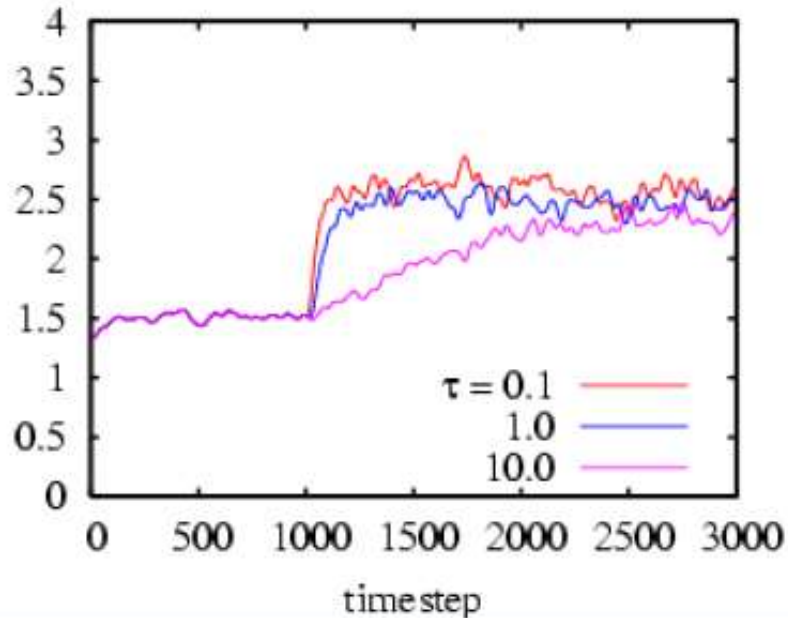
- اگر پارامتر جفت شونده به عنوان ضریب مناسبی از طول گام شبیه سازی لحاظ گردد در صورت عدم اطلاع از ضریب تراکم پذیری مشکلی پیش نمی آید.

- اگر این روش همراه با ترموستات دمایی برندنس استفاده شود، افت و خیزهای نسبتا واقعی در دما و فشار ایجاد می شود.

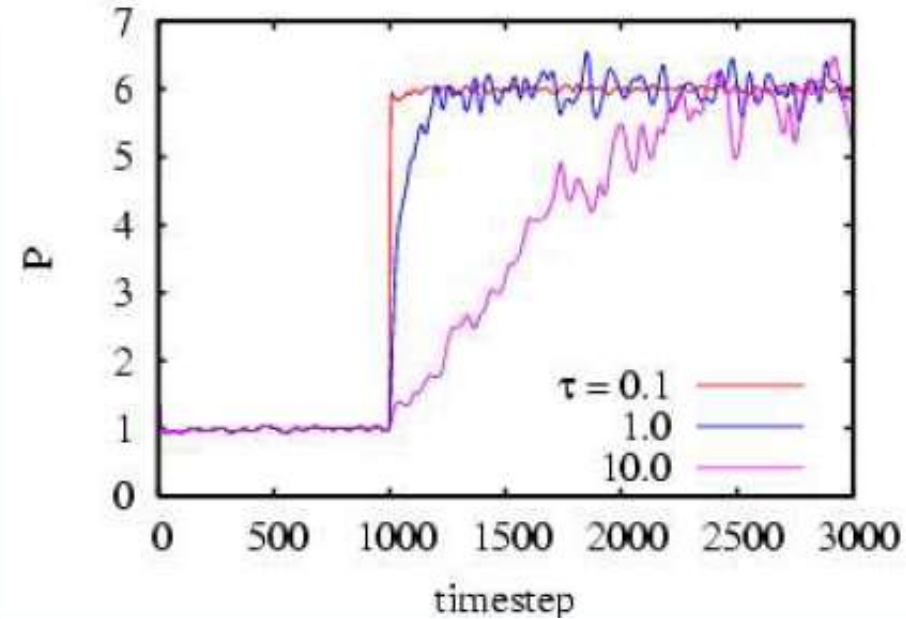


مثالی از ترموستات و باروستات برندنسن

Berendsen thermostat



Berendsen barostat



سیستم فشار ثابت (باروستات اندرسن)

- اندرسن روشی را برای ثابت نگه داشتن فشار ابداع کرد که در آن سیستم با یک مخزن خارجی جفت می شود. این جفت شدگی مشابه با عمل یک پیستون با جرم Q بر یک سیستم واقعی است.
- $$\ddot{\mathbf{s}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i V^{1/3}} - \frac{2 \dot{\mathbf{s}}_i \dot{V}}{3 V} \quad \ddot{V} = \frac{p(t) - p_0}{Q}$$
- مقدار کوچک پارامتر Q در باروستات اندرسن منجر به نوسانات زیاد در حجم شبیه سازی می شود و مقدار بزرگ آن منجر به تغییرات کند حجم شبیه سازی و دیر تنظیم شدن فشار می شود.
 - باروستات های Nosé-Hoover و Martyna-Tuckerman-Klein بر پایه باروستات اندرسن بنا شده اند.

H. C. Andersen. *Molecular dynamics at constant pressure and/ or temperature*. J. Chem. Phys. 72 (1980), 2384

W. G. Hoover. *Constant pressure equations of motion*. Phys. Rev. A 31 (1986), 1695

G. J. Martyna, D. J. Tobias and M. L. Klein. *Constant pressure molecular-dynamics algorithms* J. Chem. Phys. 101 (1994), 4177



جمع بندی: کدام باروستات و ترموستات

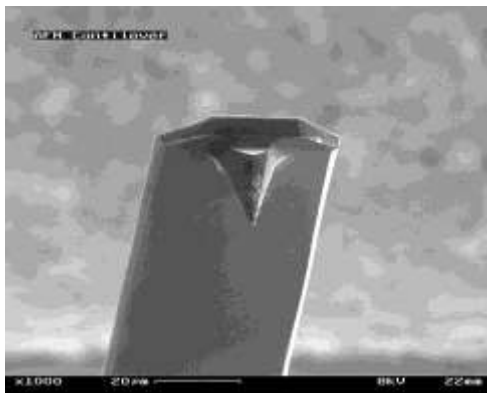
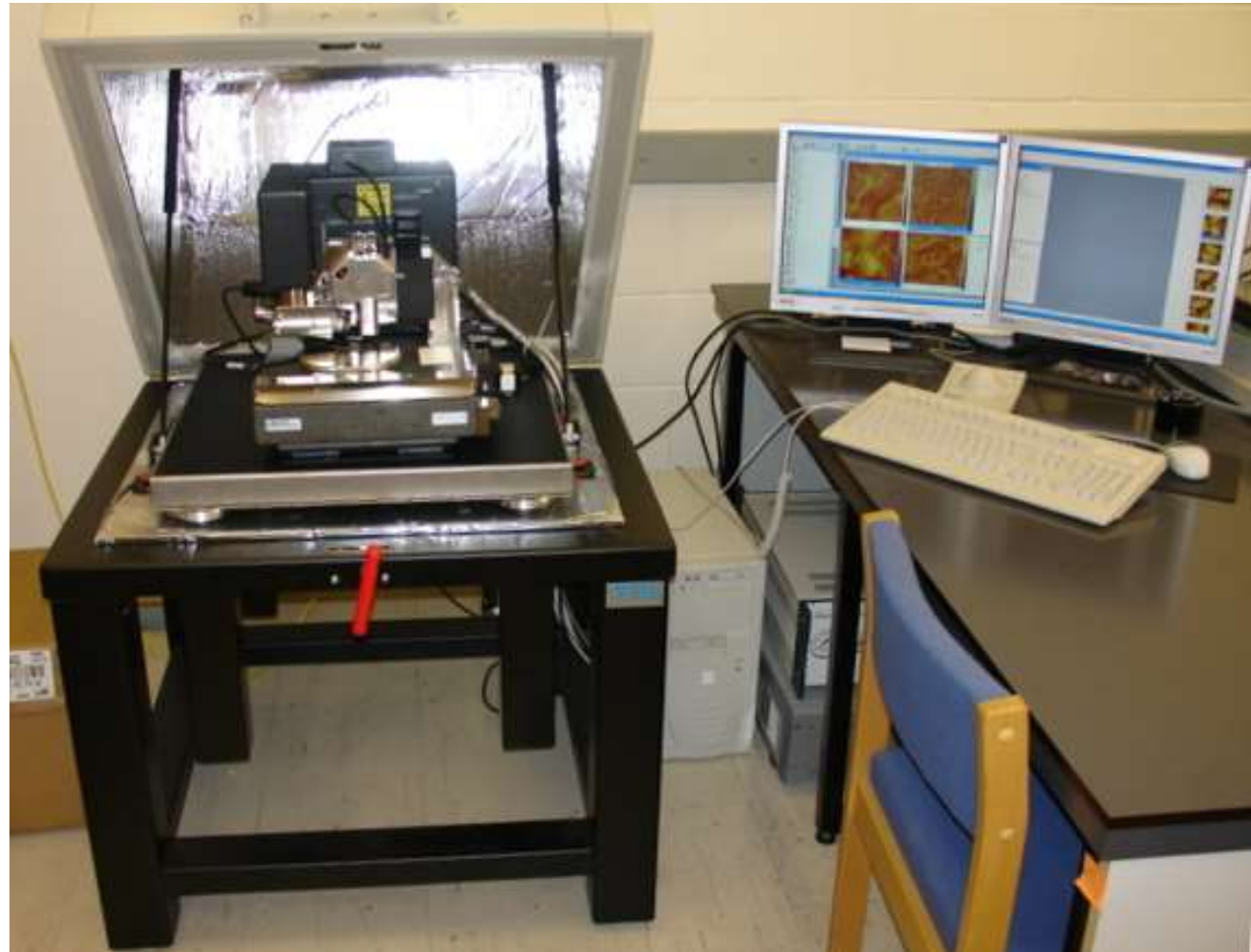
- از روشهای مقیاس کردن استفاده نکنید. این روشها نوسانات در دما و فشار را دمپ نموده و هنگرد آماری صحیح را نتیجه نمی دهد.
- برای شروع شبیه سازی و سریع رساندن به تعادل (کنترل فشار و دما)، ترموستات و باروستات برندنس ساده و خوب هستند. با این وجود آنها هنگرد آماری صحیح تولید نمی کنند.
- نرم افزارهای مختلف از ترموستات و باروستات های زیر استفاده می کنند:
 - NAMD: ترموستات لنجوین، باروستات پیستون لنجوین نوز-هوور
 - LAMMPS: ترموستات های لنجوین و نوز-هوور، باروستات برندنس، باروستات نوز-هوور
 - GROMACS: ترموستات نوز-هوور و برندنس، باروستات برندنس
 - AMBER: ترموستات و باروستات برندنس



نمونه هایی از شبیه سازی دینامیک ملکولی



تصویربرداری بوسیله AFM



مقدمه

➤ Principles of AFM

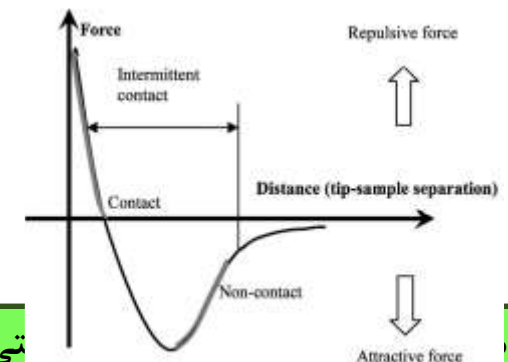
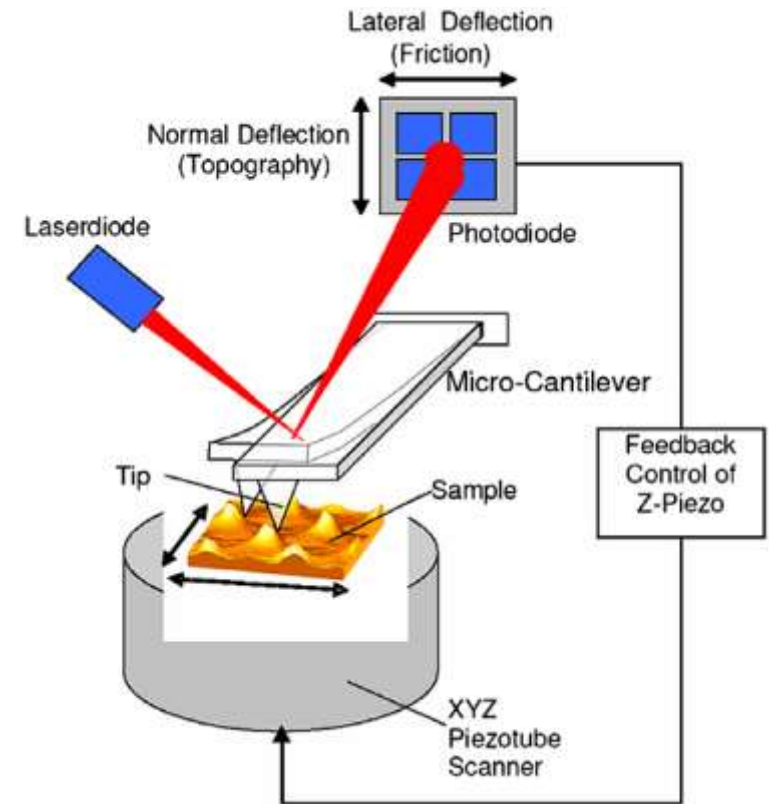
A sharp probe is scanned over the surface of interest.

The probe explores the repulsive and attractive forces which exist between the probe and the sample surface.

Interactions between the tip and the surface being used to produce a very high resolution image of the sample

Being able to take measurements in air or fluid environments

Typical imaging modes: (i) contact mode, (ii) non-contact mode, and (iii) tapping mode.

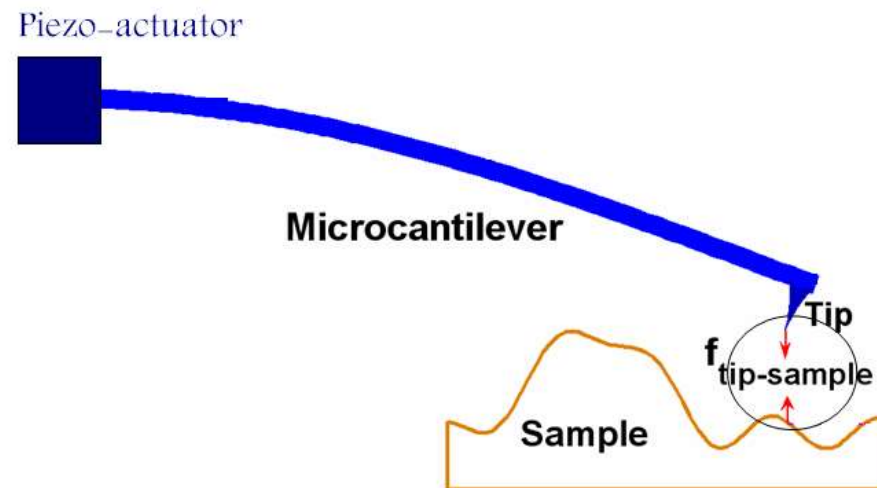


روشهای مدلسازی AFM

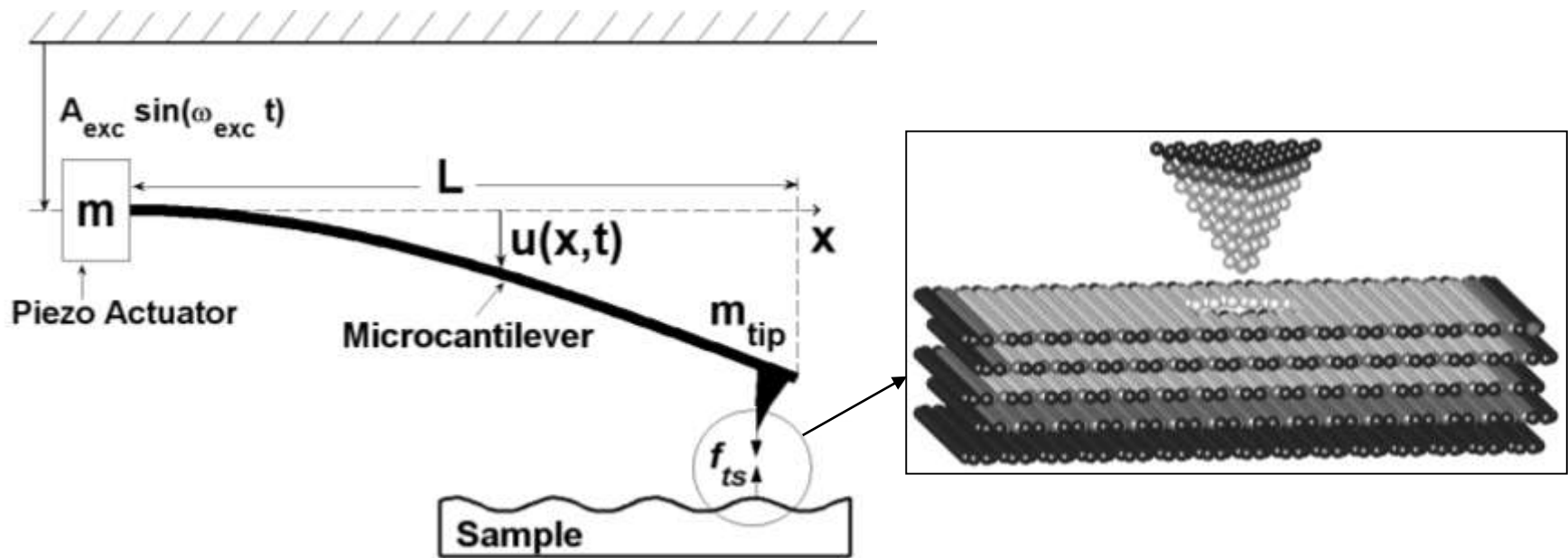
➤ AFM Modelling Approaches

The AFM operation is principally governed by:

1. The cantilever dynamics
2. The tip-sample interactions



مدلسازی مجموعه AFM



مدلسازی تبادلات نیرویی به کمک دینامیک مولکولی

