دانشکده مهندسی مکانیک

فصل دوم: پتانسیلهای بین اتمی و میدانهای نیرو

دینامیک مولکولی

ارائه: حسین نجات

نیمسال دوم ۱۳۹۷

رئوس مطالب

- مقدمه
- پتانسیلهای بین اتمی
- مکانیک مولکولی
- نیروهای الکترو استاتیکی و نیروهای واندر والسی
- پتانسیلهای استفاده شده برای فلزات
- پتانسیل های استفاده شده برای ساختارهای کربنی
- پتانسیل های استفاده شده برای سیلیکون
- پتانسیل ReaxFF

مقدمه

- اکثر سیستمهایی که در مقیاس نانو هستند **حداقل از چند صد اتم** تشکیل شده اند. این سیستمها به قدری بزرگ هستند که نمی توان آنها را بر اساس روشهای مکانیک کوانتومی مدلسازی کرد. روشهای مکانیک کوانتومی با الکترونهای موجود در یک سیستم سر و کار دارند لذا حتی اگر ما تعدادی از الکترونها را هم در نظر نگیریم (روش های نیمه-تجربی)، هنوز هم تعداد زیادی ذره بایستی مورد بررسی قرار گیرد که شبیه سازی چنین سیستمهایی را بسیار زمان گیر می نماید.

- **روشهایی که با پتانسیل های بین اتمی** سر و کار دارند و به عنوان روشهای **دینامیک مولکولی** شهرت دارند از **حرکت الکترونها صرف نظر می نمایند** و انرژی سیستم را **صرفا بر اساس مکان هسته اتمها** بیان می کنند. بنابراین **بهترین روش برای مدلسازی سیستمهایی با تعداد اتم بالا روشهای دینامیک مولکولی** است. اگرچه این روش در بسیاری از موارد رفتار سیستم را با دقت مکانیک کوانتومی مدلسازی می نماید ولی **قادر به محاسبه خواصی که وابسته به مکان الکترونها می باشد نیست.**

مکانیک کوانتومی: معادله شرودینگر و ایده دوبروی

- در مکانیک کوانتومی، معادله شرودینگر یک معادله دیفرانسیل پاره ای است که توصیف می نماید چگونه حالات کوانتومی یک سیستم فیزیکی با زمان تغییر می نمایند. این معادله دیفرانسیل **تابع موج سیستم** را توصیف می نمایند:

Time-dependent Schrödinger equation

(general)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$$

- حل معادلات شرودینگر **خاصیت موجی بودن ذره** و **کوانتیزه بودن سطوح انرژی** را پیش بینی می نماید.

- ایده اصلی دوبروی گسترش نظریه مطرح شده در مورد نور و فوتون (خاصیت ذره‌ای نور) توسط انیشتین در سال ۱۹۰۵ به اینکه ذرات نیز می‌توانند به صورت موج منتشر شوند (خاصیت موجی ذره) است.
- برای هر ذره از ماده به جرم **m** وسرعت **v** که با موج واقعی در ارتباط است معادله مربوط به حرکت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

رابطه دوبروی(دی بروگلی Louis de Broglie)

- در واقع دوبروی **طول موج کوانتومی هر ذره** را به صورت تابعی از مومنتوم آن بیان نمود:

$$\lambda p = h \text{ or } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

$h = 6.626 \times 10^{-34}$ *J s* is the Plank's constant,

m is the mass of the particle

E is kinetic energy of the particle

- **اثرات کوانتومی وقتی اهمیت پیدا می کنند که طول موج λ بزرگتر از فاصله بین ذرات گردد.**
- **جایگزینی معادله ی شرودینگر برای هسته ی اتم ها با معادلات کلاسیک نیوتن وقتی توجیه می شود که طول موج دوبروی خیلی کوچکتر از فواصل بین اتمی گردد.**
- برای حرکت گرمایی ناشی از دما، طول موج گرمایی دوبروی برابر است با

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

استفاده از معادله نیوتن به جای معادله شرودینگر؟

- با توجه به اندازه ثابت پلانک، برای دمای ۳۰۰ کلوین داریم:

For T = *300 K*, we have **λ_{th} = *1 Å* for a H atom**
λ_{th} = *0.19 Å* for a Si atom
λ_{th} = *0.16 Å* for an Ar atom
λ_{th} = *0.07 Å* for a Au atom

- **فواصل بین اتمی در مواد مختلف حدودا بین یک تا ۵ آنگستروم است.** لذا:
  - **طبیعت موجی الکترون بیشتر از طبیعت ذره ای آن است بنابراین حرکت الکترون ها را نمی توان با مکانیک کلاسیک نیوتنی تقریب زد.**
  - **برای تمام اتمها به جز سبک ترین آنها نظیر هیدروژن H و هلیم He، در دمای خیلی بالا می توان اتمها را به صورت ذرات نقطه ای لحاظ کرد و از مکانیک کلاسیک نیوتنی برای توصیف حرکت آنها بهره برد.**
- در دینامیک مولکولی کلاسیک معادله شرودینگر را با معادله نیوتن جایگزین می نماییم. این شرط با فرض اینکه طول موج گرمایی دوبروی خیلی کمتر از کوچکترین فواصل اتمی باشد برقرار است. **(این شرط برای تمام اتمها به جز اتمهای خیلی سبک توجیه دارد و این فرض به خصوص در دماهای بالا صحت دارد).**

تقریب Born-Oppenheimer

- در روشهای دینامیک مولکولی و مونت کارلو حرکت اتمها و مولکولها بر اساس نیروی تبادل شده بین آنها بدست می آید. نیروهای وارد شده به هر اتم در یک سیستم اتمی به تابع پتانسیل آن سیستم بستگی دارد. تابع پتانسیل یک سیستم N ذره ای $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ توصیف می کند که چگونه انرژی پتانسیل این سیستم از ذرات، به مکان اتمها $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N$ وابسته است.

- فرض بر این است که **الکترونها بسیار سریعتر از هسته ها خود را با مکان های جدید منطبق می نمایند** (تقریب Born-Oppenheimer).

- نیروهای وارد شده به هر ذره در شبیه سازیهای دینامیک مولکولی برابر است با:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}$$

استفاده از تابع پتانسیل در همیلتونی سیستم

- گاهی اوقات برای استخراج معادلات حرکت از همیلتونین سیستم استفاده می شود. می توان همیلتونین H سیستمی از N اتم را به صورت مجموع توابع انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل برای مجموعه ای از مختصات تعمیم یافته $\mathbf{q}_i$ و اندازه حرکت های $\mathbf{p}_i$ هر اتم i نوشت:

$$\mathbf{q}^N = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \cdots, \mathbf{q}_N)$$

$$\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots, \mathbf{p}_N) \qquad H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{q}^N)$$

مختصات تعمیم یافته $\mathbf{q}^N$ می تواند فقط مجموعه ای از مختصات دکارتی $\mathbf{r}_i$ اتمها یا هسته های سیستم باشد. اما گاهی نیز سودمند است که مولکولها را به صورت اجسامی صلب در نظر بگیریم. در این حالت $\mathbf{q}^N$ مجموعه ای از مختصات دکارتی مرکز جرم مولکولها و همچنین مجموعه ای از متغیرهای $\mathbf{\Omega}_i$ که جهتگیری های مولکول را مشخص می کنند می باشد. در هر صورت $\mathbf{p}^N$ علامت مجموعه مناسبی از اندازه حرکت های مزدوج با $\mathbf{q}^N$ خواهد بود.

انرژی جنبشی مجموعه اتمها عبارت است از:

$$K = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)$$

نحوه تعیین تابع پتانسیل برای یک سیستم خاص

- **روش اول:** معمولا یک فرمی را برای تابع پتانسیل در نظر می گیرند و آنگاه پارامترها را طوری انتخاب می کنند که نتایج آزمایشات تجربی را پیش بینی نماید. مثلا پارامترهای یک تابع پتانسیل را طوری تغییر می دهند تا **دمای ذوب، انرژی تبخیر، رفتار دینامیکی کیفی** و ... توسط شبیه سازیهای دینامیک مولکولی به صورت صحیح برآورد گردد. توابع پتانسیل بدست آمده از این روش را **توابع پتانسیل تجربی** می نامند (**مانند لنارد-جونز، مورس، بورن-مایر**).

- **روش دوم:** در این روش برای **مکان ثابت اتمها تابع موج الکترونیکی را محاسبه** می نمایند. که البته برای سیستمهای با تعداد اتم زیاد سخت است. با انجام تقریباتی در این روش می توان **توابع نیمه تجربی** بدست آمده از مکانیک کوانتومی را بدست آورد (**مانند پتانسیل EAM، ترسوف**)

- **روش سوم:** استفاده مستقیم از محاسبات ساختار الکترونی مکانیک کوانتومی برای محاسبه نیروها در شبیه سازی های دینامیک مولکولی آغازین یا همان دینامیک مولکولی ab-initio (**مانند روش Car-Parrinello**)

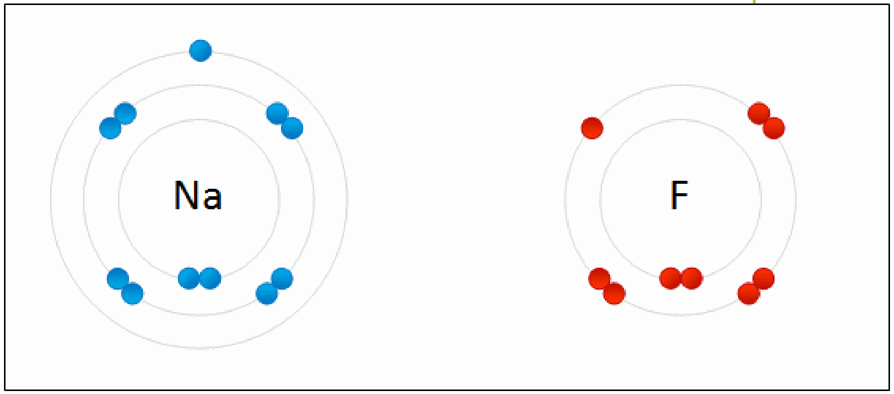
مزایای استفاده از پتاسیلهای بین اتمی

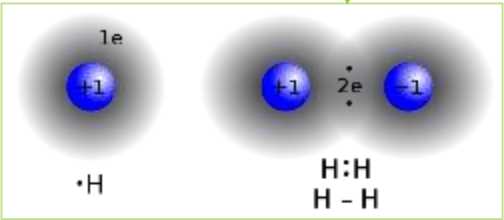
- وقتی که توابع پتانسیل برای شبیه سازی دینامیک مولکولی استفاده شوند، مزایای زیر در شبیه سازی انجام شده وجود خواهند داشت:
  - **دقت (Accuracy): این شبیه سازی ها با دقت مناسبی بسیاری از خواص سیستم نظیر حرکت اتمها، تبادلات نیرویی، خواص فیزیکی نظیر دما و فشار، مودهای حرکتی، و ... را شبیه سازی می نمایند.**
  - **قابلیت انتقال (Transferability): برای کاربردهای زیادی می توانند استفاده شوند گرچه پارامترهای پتانسیل برای فیت کردن این خواص بدست نیامده باشند.**
  - **سرعت محاسبات (Computational Speed): هنگام استفاده از پتانسیلهای ساده، سرعت محاسبات بسیار زیاد است و می توان از شبیه سازیها برای طراحی بسیاری از ابزارهای در مقیاس نانو و پیش بینی رفتار بسیاری از سیستم ها استفاده نمود.**

- هر پتانسیل در جایی کاربرد دارد و بسته به اینکه شما دقت می خواهید یا سرعت می توانید از پتانسیلهای مربوطه استفاده نمایید.

انواع پیوندهای مولکولی-اتمی

- انواع پیوندها
  - باندهای درون مولکولی (قوی)
    - باندهای کووالانسی
    - باندهای فلزی
    - باندهای یونی
  - باندهای بین مولکولی (ضعیف)
    - تبادلات وان در والسی
    - تبادلات الکترو استاتیکی
    - باندهای هیدروژنی و باندهای غیرکووالانسی دیگر





کلاسهای مختلف پتانسیل برای باندهای درون مولکولی

- سیستمهای دارای پیوندهای کووالانسی:
  - پتانسیلهای مکانیک مولکولی عمدتا برای سیستمهای زیستی (روشهای میدان نیرو مانند MM2 ، AMBER، CHARMM، GROMACS)
  - پتانسیل مرتبه باند برای Si، Ge، C (Tersoff)
  - پتانسیلهایی برای فرمهای مختلف کربن و هیدرو کربن ها (Bernner و Airebo)
  - پتانسیل چند-جسمی وابسته به زاویه برای سیلیکون Si (Stillinger-Weber)

- سیستمهای فلزی:
  - پتانسیل EAM
  - پتانسیل فینیس-سینکلر
  - پتانسیل Sutton-Chen و پتانسیل Rafiee-Tabar-Sutton
  - پتانسیلهای چندین اتمی برای فلزات BCC

- سیستمهای با پیوند یونی:
  - پتانسیل این سیستم ها مجموع ترمهای پتانسیل الکترواستاتیک و تبادلات کوتاه برد. این تبادلات کوتاه برد دارای سه شکل اصلی زیر هستند:
    - پتانسیل بوکینگهام Buckingham
    - پتانسیل بورن-هاگینز-مایر **Born-Huggins-Meyer**
    - مورس Morse

کلاسهای مختلف پتانسیل برای باندهای بین مولکولی

- **تبادلات وان در والسی:**
  - پتانسیل لنارد-جونز
  - اشکال دیگر پتانسیل های بین مولکولی

- **تبادلات الکترواستاتیکی:**
  - مدل پتانسیل الکترواستاتیک بین دو ذره باردار
  - بسط چند قطبی مرکزی
  - مدلهای دی الکتریک حلال

- **باند هیدروژنی:**

این باند بین یک اتم الکترونگاتیو و یک اتم هیدروژن متصل به اکسیژن، فلور یا نیتروژن ایجاد می شود. باند هیدروژنی بین مولکولی است که منجر به نقطه جوش بالا در آب می گردد.

مقایسه ی انرژی تفکیک در چند پیوند مختلف

- نیروی پیوندی داخل مولکولی بسیار قویتر از نیروی وارد شده بین اتمهای دو مولکول مختلف است.

Bond type	Dissociation energy (kcal/mol)
Covalent	400
Hydrogen bonds	12–16
Dipole–dipole	0.5–2
London (van der Waals) Forces	<1

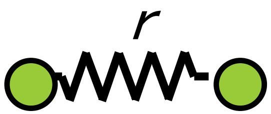
مکانیک مولکولی

- در مکانیک مولکولی **یک مدل ریاضی** برای سیستم مورد نظر (اتم، مولکول، ...) ساخته می شود. در چنین مدلهایی، یک **مولکول را به صورت مجموعه ای از گلوله ها (که نشان دهنده اتمها هستند) و فنرها (که نشان دهنده پیوندها هستند)** نمایش می دهند.
- در توسعه روشهای مکانیک مولکولی **شلایر و آلینگر** نقش کلیدی داشته اند. آلینگر و همکاران وی مجموعه میدانهای نیرویی را با عنوان MM (شامل MM1، MM2، MM3 و MM4) توسعه داده اند که به طور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرد.
- در میدانهای نیرویی استفاده شده در مدلسازی مولکولی دو بخش اساسی (یا به شکل جزئی تر چهار بخش اساسی) وجود دارد:

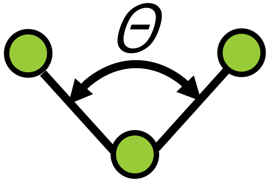
$$U = \sum_{bonds} U_{tension} + \sum_{angles} U_{bending} + \sum_{dihedral} U_{torsion} + \sum_{pairs} U_{nonbonded}$$

بخش درون مولکولی (پیوندی) — کشش پیوندی — خمش زاویه ای — بخش پیچشی — بر هم کنش غیر پیوندی بین دو مولکول

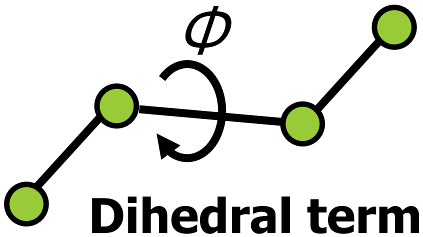
شکل کلی میدان نیرویی در مکانیک مولکولی



Bond stretching term



Angle bending term



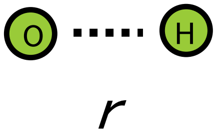
Dihedral term

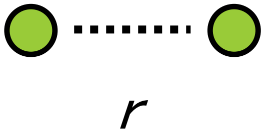
$$V_{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} \frac{K_b}{2}(r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{K_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{K_\varphi}{2}\left[1 + \cos(n\varphi - \gamma)\right]$$

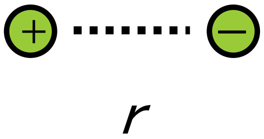
$$+ \sum_{\text{Hbonds}} \left(\frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}}\right) + \sum_{\substack{\text{van der Waals} \\ i,j \text{ pairs}}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{6}}\right) + \sum_{\substack{\text{electrostatic} \\ i,j \text{ pairs}}} \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}$$

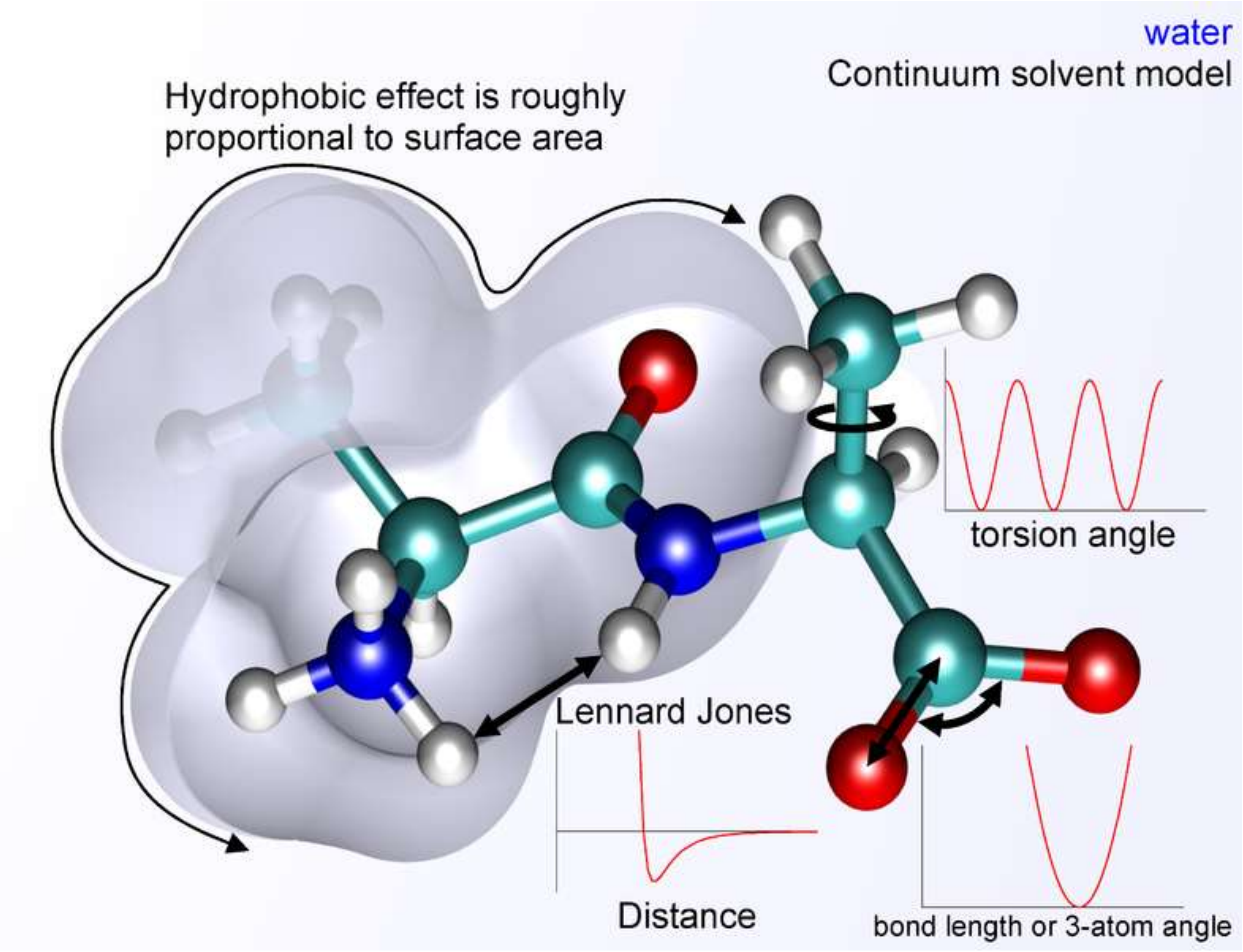
The most time demanding part.

H-bonding term | **Van der Waals term** | **Electrostatic term**

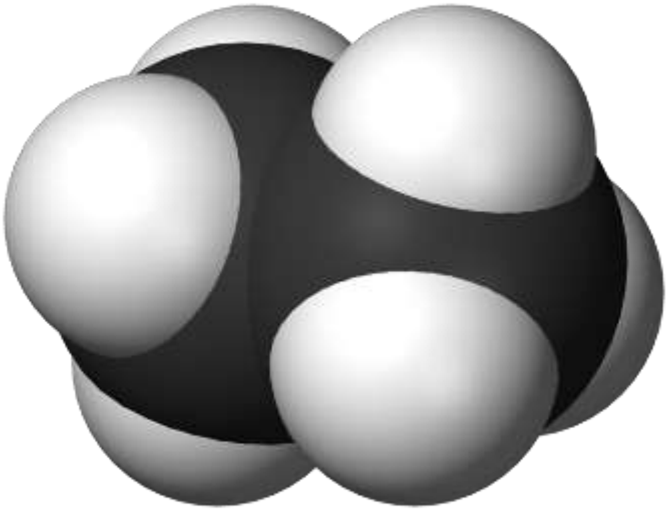


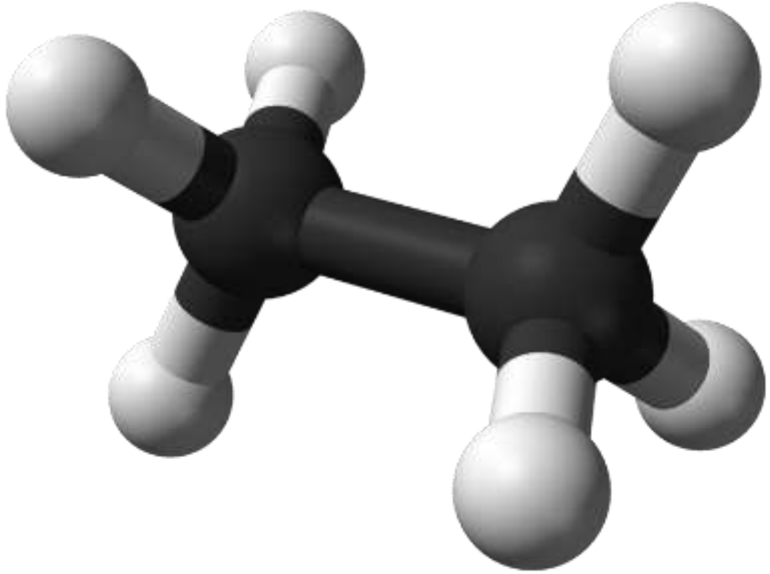




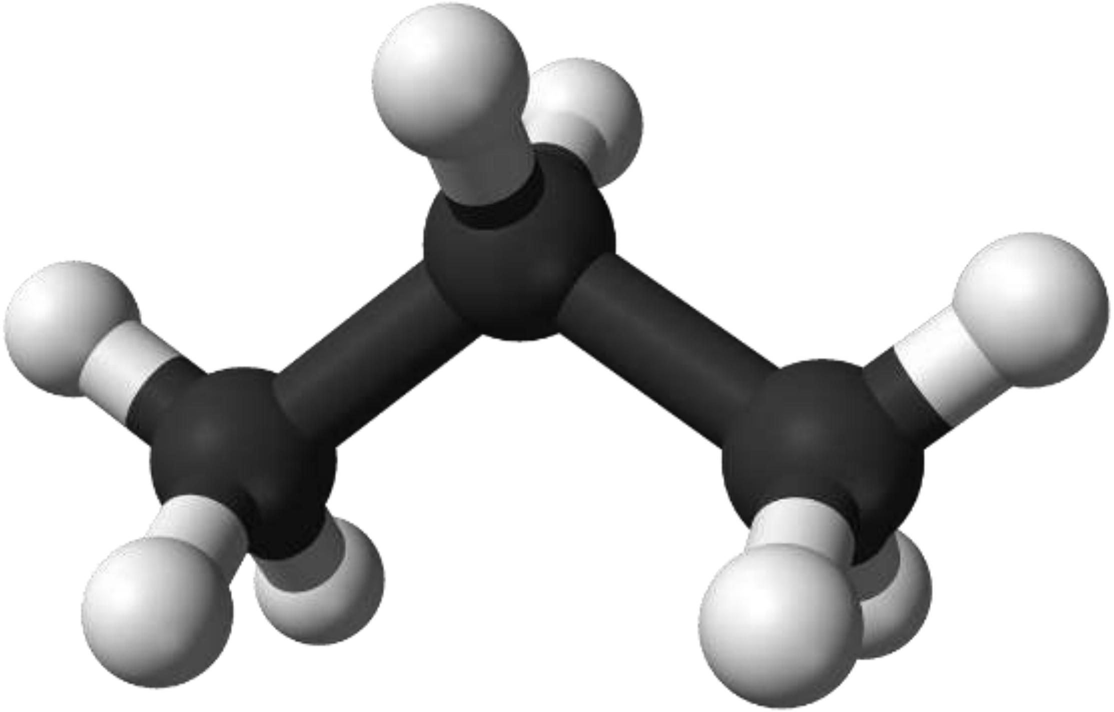

water
Continuum solvent model
Hydrophobic effect is roughly proportional to surface area
torsion angle
Lennard Jones
Distance
bond length or 3-atom angle

- مثال: مولکول اتان C_2H_6 را در نظر بگیرید. تعداد جملات کشش پیوندی، خمش زاویه ای، پیچش زاویه ای، و تعداد جملات غیر پیوندی وان در والسی و الکترو استاتیکی را بیابید.





- مثال: مولکول پروپان را در نظر بگیرید. تعداد جملات کشش پیوندی، خمش زاویه ای، پیچش زاویه ای، تعداد جملات غیر پیوندی وان در والسی و الکترو استاتیکی را بیابید.



- ۱۰ جمله کشش پیوندی، ۱۸ جمله زاویه خمشی، ۱۸ جمله زاویه پیچشی، ۲۷ جمله ناپیوندی (الکترواستاتیکی و وان در والسی)
- برای مولکول کوچکی مثل پروپان بایستی در مجموع ۷۳ جمله انرژی بایستی محاسبه شوند.

ویژگی مشترک میدان های نیرو

- **قابلیت انتقال شکل تابعی و پارامترها** یک ویژگی با اهمیت برای میدانهای نیرو است.
- **میدانهای نیرو تجربی هستند**. هیچ شکل واقعی برای یک میدان نیرو وجود ندارد.
- شکلهای تابعی که معمولا در میدانهای نیرویی مکانیک مولکولی استفاده می شود اغلب **توافقی بین دقت و کارایی محاسباتی** برقرار می کند.
- در محاسبات مکانیک مولکولی و تعیین ضرایب میدانهای نیرو از مفهوم **گونه اتمی** استفاده می شود. **گونه اتمی چیزی بیش از عدد اتمی است و معمولا شامل اطلاعاتی درباره هیبریداسیون و گاهی محیط اتم نیز است.** زاویه θ_0 در یک اتم کربن چهار وجهی ۱۰۹/۵ درجه است در حالیکه برای یک اتم کربن مثلثی این زاویه ۱۲۰ درجه است.
- برای اتم کربن sp^2 گرچه هیبریداسیون یکسان است بسته به اتمهای متصل به آن ممکن است گونه اتمی ۲، ۳ ، ۳۸، ۵۰ یا ۵۷ (در میدان نیرویی MM2) باشد.
- میدان نیرویی MM2 دارای ۷۲ گونه اتمی مختلف هستند. هر قدر تعداد گونه های اتمی یک میدان بیشتر باشد در واقع آن میدان قابلیت مدلسازی سیستمهای مولکولی با دقت بیشتری را داراست.

Table 2.1 MM2(91) atom types

Type	Symbol	Description	Type	Symbol	Description
1	C	sp^3-carbon	28	H	enol or amide
2	C	sp^2-carbon, alkene	48	H	ammonium
3	C	sp^2-carbon, carbonyl, imine	36	D	deuterium
4	C	sp-carbon	20	lp	lone pair
22	C	cyclopropane	15	S	sulfide (R_2S)
29	C·	radical	16	S+	sulfonium (R_3S^+)
30	C+	carbocation	17	S	sulfoxide (R_2SO)
38	C	sp^2-carbon, cyclopropene	18	S	sulfone (R_2SO_2)
50	C	sp^2-carbon, aromatic	42	S	sp^2-sulfur, thiophene
56	C	sp^3-carbon, cyclobutane	11	F	fluoride
57	C	sp^2-carbon, cyclobutene	12	Cl	chloride
58	C	carbonyl, cyclobutanone	13	Br	bromide
67	C	carbonyl, cyclopropanone	14	I	iodide
68	C	carbonyl, ketene	26	B	boron, trigonal
71	C	ketonium carbon	27	B	boron, tetrahedral
8	N	sp^3-nitrogen	19	Si	silane
9	N	sp^2-nitrogen, amide	25	P	phosphine (R_3P)
10	N	sp-nitrogen	60	P	phosphor, pentavalent
37	N	azo or pyridine (–N=)	51	He	helium
39	N+	sp^3-nitrogen, ammonium (R_4N^+)	52	Ne	neon
40	N	sp^2-nitrogen, pyrrole	53	Ar	argon
43	N	azoxy (–N=N–O)	54	Kr	krypton
45	N	azide, central atom	55	Xe	xenon
46	N	nitro ($-NO_2$)	31	Ge	germanium
72	N	imine, oxime (=N–)	32	Sn	tin
6	O	sp^3-oxygen	33	Pb	lead (R_4Pb)
7	O	sp^2-oxygen, carbonyl	34	Se	selenium
41	O	sp^2-oxygen, furan	35	Te	tellurium
47	O^-	carboxylate	59	Mg	magnesium
49	O	epoxy	61	Fe	iron(II)
69	O	amine oxide	62	Fe	iron(III)
70	O	ketonium oxygen	63	Ni	nickel(II)
5	H	hydrogen, except on N or O	64	Ni	nickel(III)
21	H	alcohol (OH)	65	Co	cobalt (II)
23	H	amine (NH)	66	Co	cobalt (III)
24	H	carboxyl (COOH)			

Note that special atom types are defined for carbon atoms involved in small rings, like cyclopropane and cyclobutane. The reason for this will be discussed in Section 2.2.2.

انواع میدان های نیرویی متداول

- میدان نیرویی **AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement)**

خانواده ای از میدانهای نیرویی برای بیومولکولها است که توسط گروه کلمن در دانشگاه کالیفرنیا، سانفرانسیسکو توسعه یافت.

- میدان های نیرویی MM2, MM3, MM4 توسعه داده شده توسط آلینگر برای محدوده وسیعی از اتمها
- میدان نیرویی **CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics)**

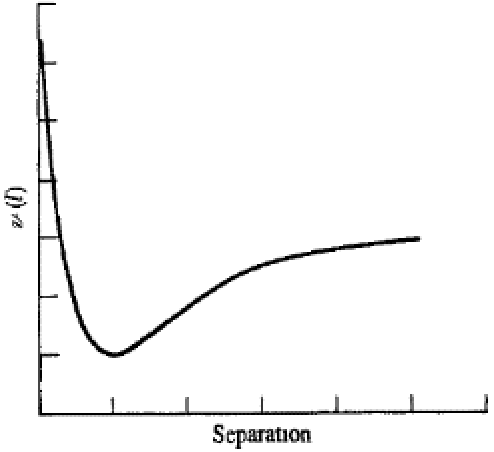
CHARMM19: برای مدل اتم واحد

CHARMM22: برای مدل تمام اتم پروتئین ها، دارای پتانسیل TIP3P برای آب

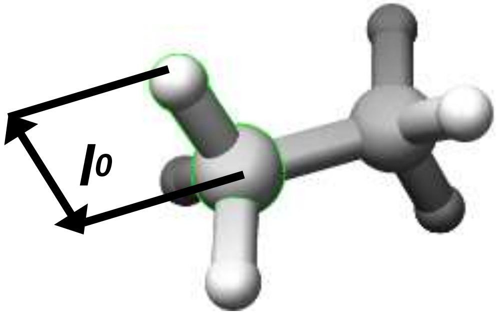
CHARMM27: برای DNA، RNA و lipid

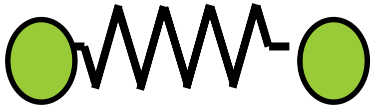
و بسیاری از میدانهای نیرویی دیگر شامل Sybyl, Dreiding, UFF, MMFF، GROMOS

کشش پیوندی



- منحنی انرژی پتانسیل برای یک پیوند نمونه هنگامی که کشیده می شود در شکل زیر نشان داده شده است.





- از بین توابعی که برای مدلسازی این منحنی پیشنهاد شده است **تابع پتانسیل مورس** دارای تطابق بهتری است.

$$v(l) = D_e\{1 - \exp[-a(l - l_0)]\}^2$$

در این رابطه D_e عمق حداقل انرژی پتانسیل است و $a = \omega\sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}$ که در این رابطه μ جرم کاهش یافته و ω فرکانس ارتعاشی پیوند است. رابطه ω با ثابت کششی پیوند یا k به صورت $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ است. در این روابط l_0 مقدار مرجع طول پیوند است.

ویژگی پتانسیل مورس

- معمولا در میدانهای نیروی مولکولی از **پتانسیل مورس** استفاده نمی شود:

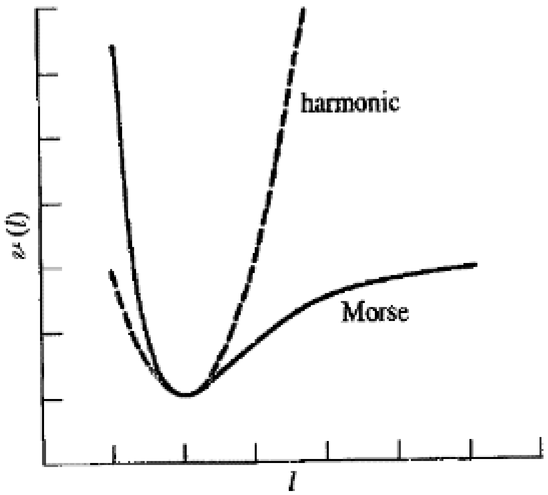
$$v(l) = D_e\{1 - \exp[-a(l - l_0)]\}^2$$

۱- زیرا از طرفی محاسبه ی آن با استفاده از رایانه وقت گیر است.

۲- برای تعریف هر پیوند به سه پارامتر نیاز دارد.

۳- در شبیه سازی های دینامیک مولکولی پیوندها به ندرت به میزان قابل توجهی از مقدار تعادلی خود منحرف می شوند، در حالیکه منحنی مورس محدوده وسیعی از رفتارها را از تعادل قوی تا تفکیک را در بر می گیرد.

- در نتیجه اغلب از توابع ساده تری برای مدلسازی انرژی پیوند استفاده می شود.



ساده ترین روش برای تقریب زدن منحنی انرژی استفاده از قانون هوک به صورت زیر است.

$$u(l)=\frac{k}{2}(l-l_0)^2$$

در عبارات بالا برای پارامتر l_0 از عبارت طول پیوند مرجع که گاهی طول طبیعی پیوند نامیده می شود استفاده شده است.

نیروی بین اتمهای متصل به هم در پیوند کوو الانسی بسیار قوی است و برای دور کردن اتمها از یکدیگر مقدار انرژی زیادی لازم داریم.

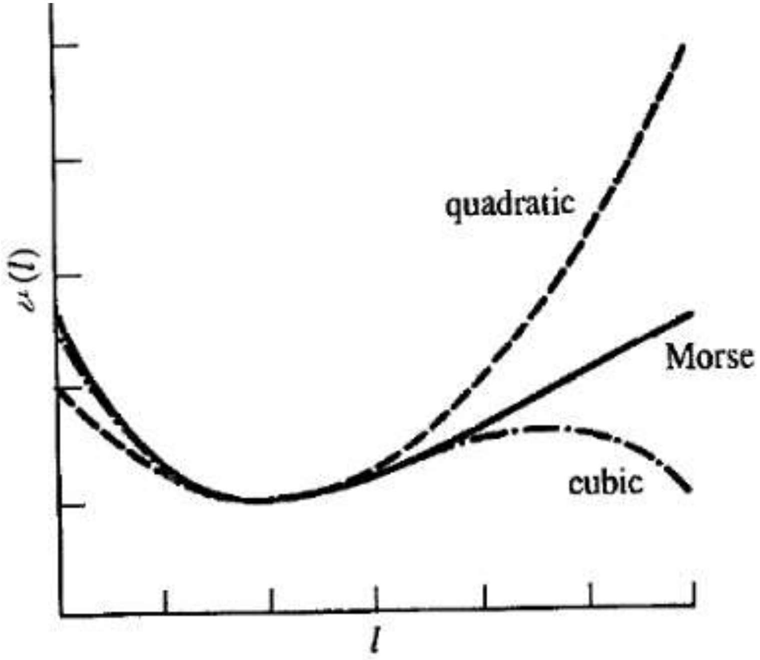
Bond	l_0 (Å)	k (kcal mol^{-1} Å^{-2})
Csp^3-Csp^3	1.523	317
Csp^3-Csp^2	1.497	317
$Csp^2=Csp^2$	1.337	690
$Csp^2=O$	1.208	777
Csp^3-Nsp^3	1.438	367
C–N (amide)	1 345	719

رابطه هارمونیک هوک تخمین خوبی از انرژی در نزدیکی چاه پتانسیل می دهد. با دور شدن از نقطه تعادل، دقت این تابع کم می شود.

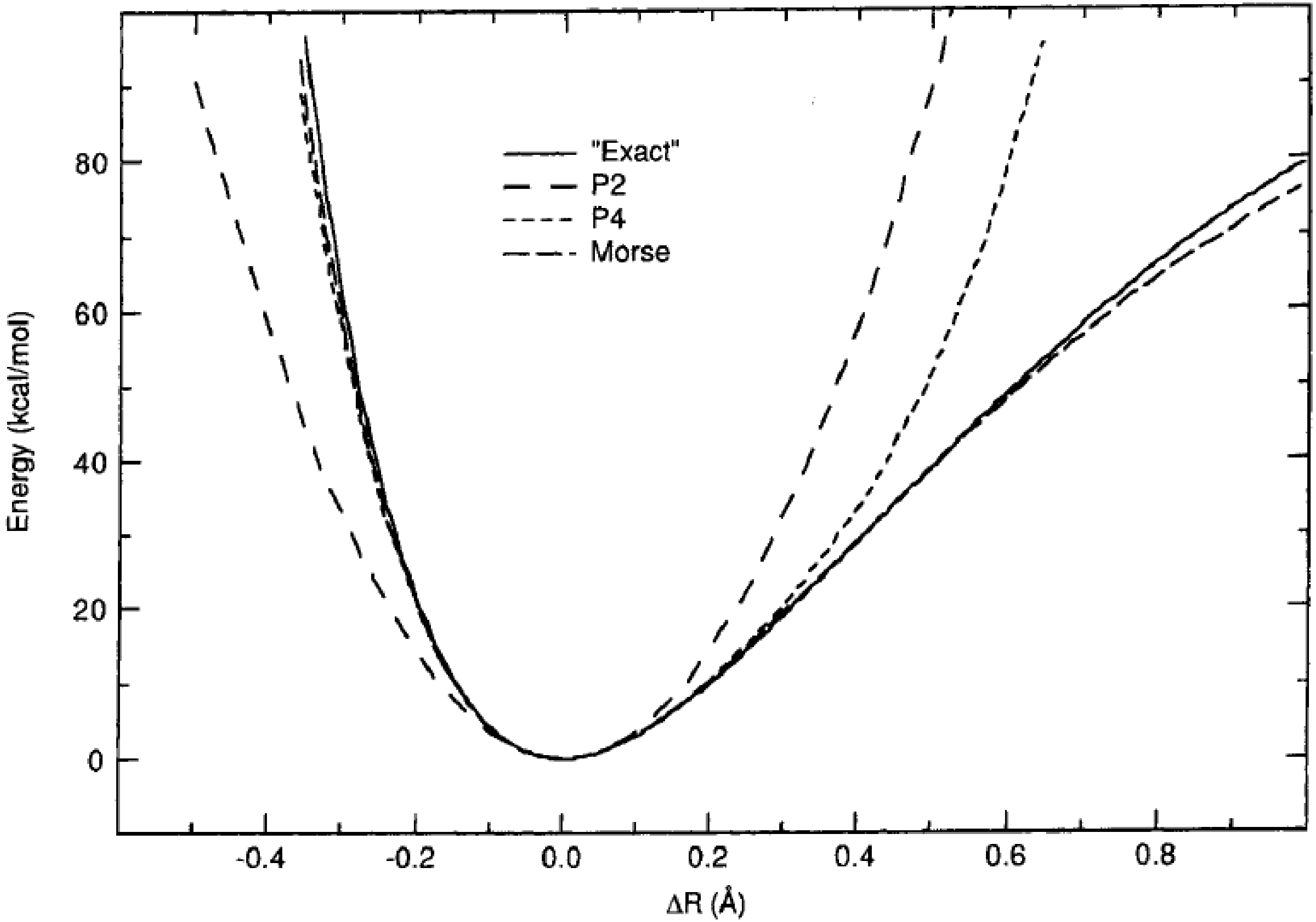
برای بر طرف نمودن این عیب می توان جملات مکعبی یا مراتب بالاتر را به تابع پتانسیل اضافه نمود.

$$v(l) = \frac{k}{2}(l - l_0)^2[1 - k'(l - l_0) - k''(l - l_0)^2 - k'''(l - l_0)^3 \ldots]$$

البته **استفاده از جمله مکعبی و صرف نظر از جملات مراتب بالاتر یک نقطه تعادلی مصنوعی به سیستم اضافه می کند** که کاملا نتایج اشتباهی به دنبال دارد (میدان نیروی **MM2**). برای بر طرف کردن این عیب کافی جمله مرتبه چهارم نیز لحاظ شود (میدان نیروی **MM3**).

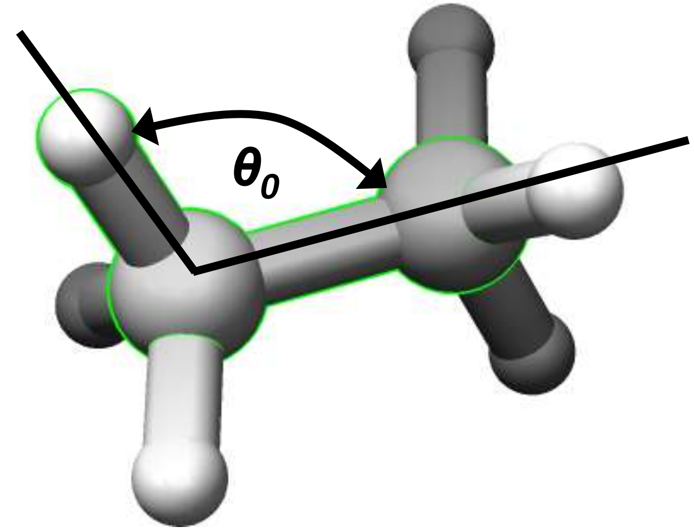


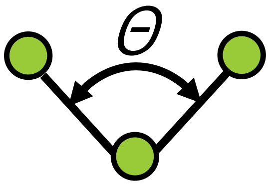
انرژی کشش برای متان



خمش زاویه ای

- انحراف زاویه ها نسبت به مقدار مرجع شان نیز معمولا با استفاده از یک پتانسیل قانون هوک یا هارمونیک توصیف می شود.





$$u(\theta)=\frac{k}{2}(\theta-\theta_0)^2$$

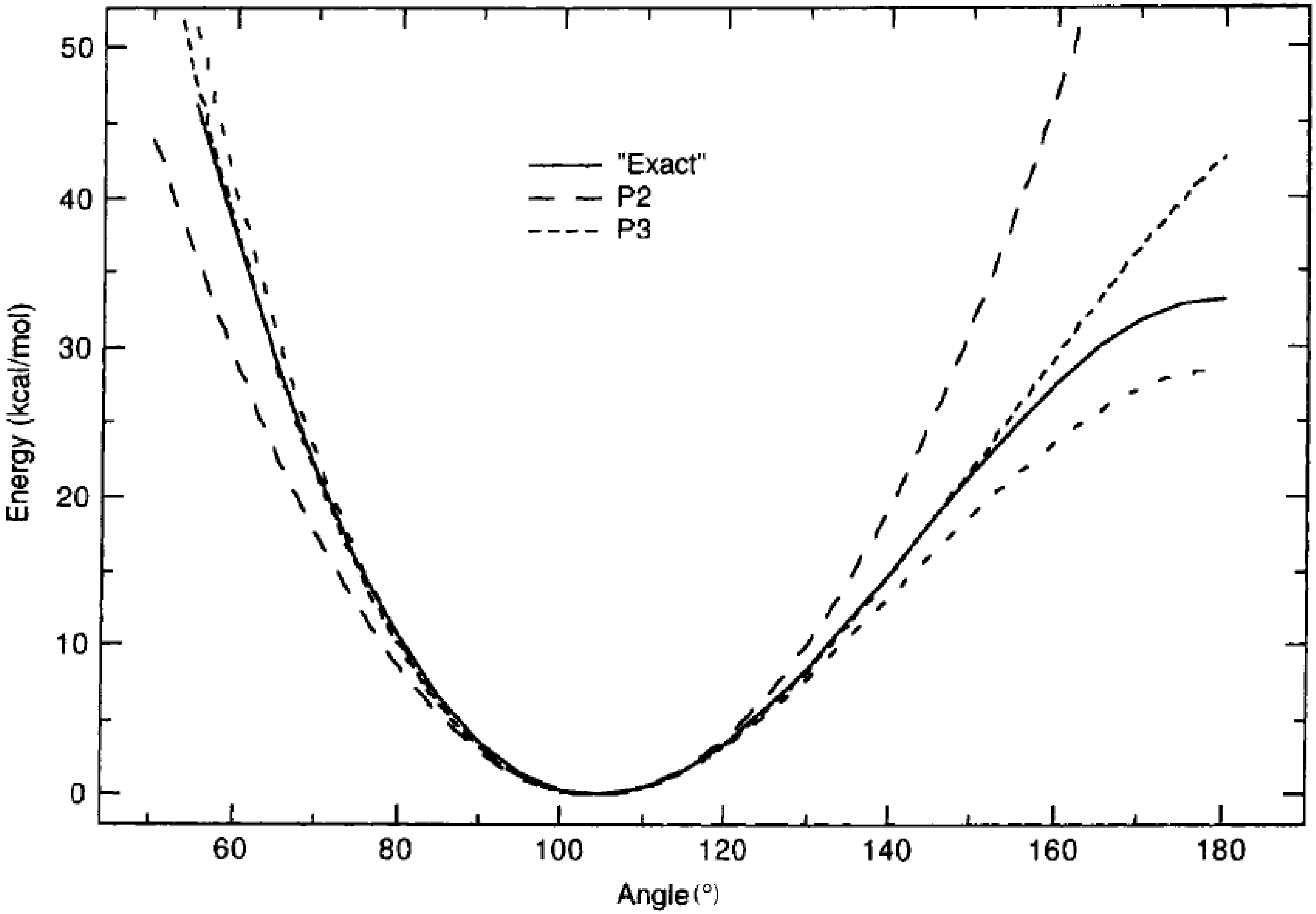
سهم هر زاویه با یک ثابت نیرو k و یک زاویه مرجع θ_0 تعریف می شود. برای منحرف کردن یک زاویه از مقدار مرجع، در مقایسه با پیوندها انرژی کمتری لازم است و ثابتهای نیروی زاویه ای به نسبت کوچکتر هستند.

Angle	θ_0	k (kcal mol^{-1}deg^{-1})
$Csp^3-Csp^3-Csp^3$	109.47	0.0099
Csp^3-Csp^3-H	109.47	0.0079
$H-Csp^3-H$	109.47	0 0070
$Csp^3-Csp^2-Csp^3$	117.2	0.0099
$Csp^3-Csp^2=Csp^2$	121.4	0.0121
$Csp^3-Csp^2=O$	122.5	0.0101

فرم کلی پتانسیل خمش زاویه ای به صورت زیر است:

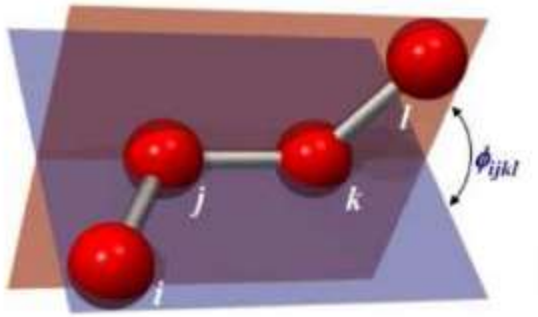
$$v(\theta)=\frac{k}{2}(\theta-\theta_0)^2[1-k'(\theta-\theta_0)-k''(\theta-\theta_0)^2-k'''(\theta-\theta_0)^3\,..\,]$$

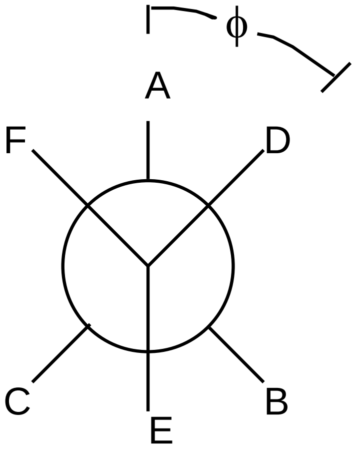
انرژی خمش مولکول آب

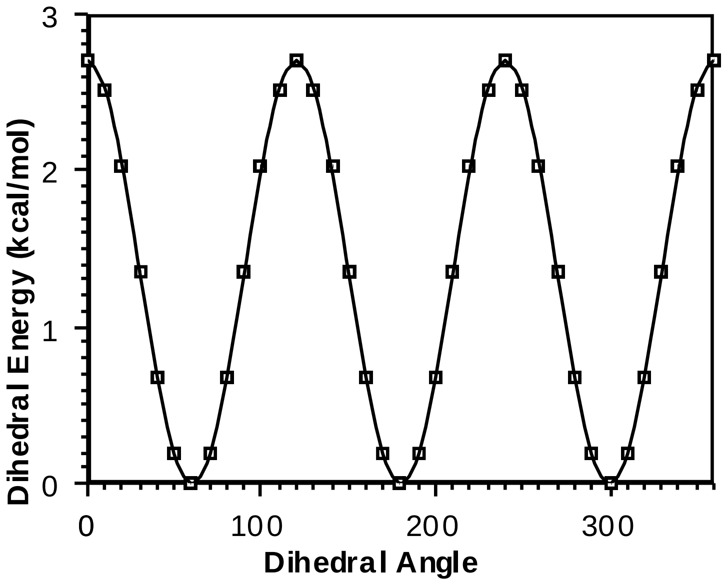


پیچش زاویه ای (Torsion or dihedral terms)

- **جملات کشش پیوندی و خمش زاویه ای** اغلب به عنوان درجات آزادی **نسبتا صلب می باشند**، زیرا منحرف کردن آنها از حالت مرجع انرژی نسبتا زیادی لازم دارد.
- به عبارتی دیگر، **بیشتر تغییر شکلها و ساختار و انرژی های نسبی، ناشی از نوعی تعامل پیچیده میان سهم های پیچشی و ناپیوندی** است.



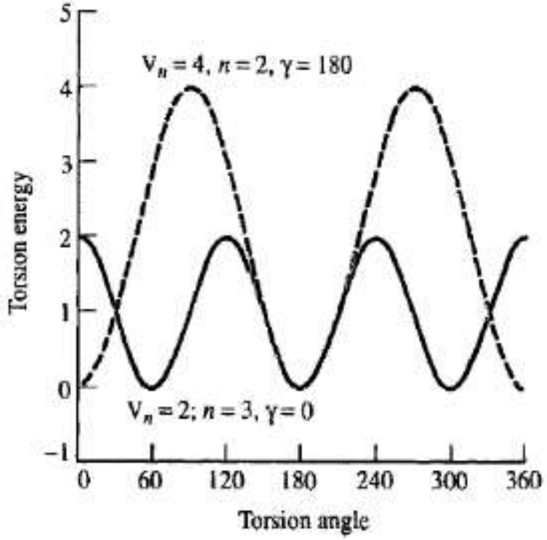




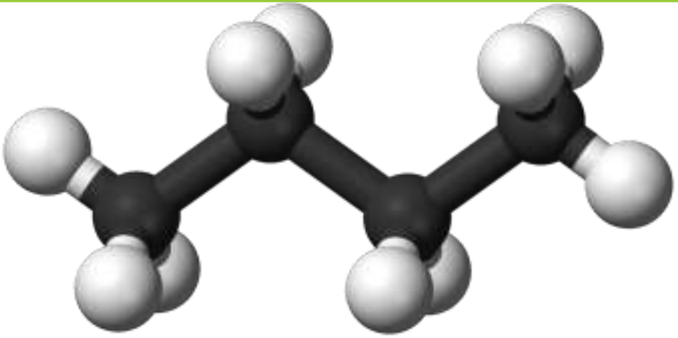
- از آنجا که هر ساختار با یک چرخش ۳۶۰ درجه به خودش تبدیل می شود، انرژی با یک الگوی سینوسی یا کسینوسی نسبت به زاویه دو وجهی تغییر می نماید. پتانسیلهای پیچشی همیشه به صورت یک سری کسینوسی بیان می شوند:

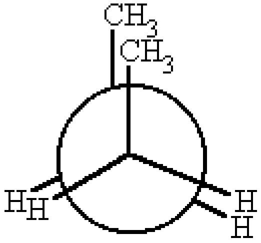
$$v(\omega) = \sum_{n=0}^{N} \frac{V_n}{2}[1+\cos(n\omega-\gamma)]$$

در این رابطه ω زاویه پیچشی است. از V_n در رابطه فوق به عنوان ارتفاع سد انرژی یاد می شود. البته هنگام چرخش حول یک پیوند جملات غیرپیوندی نیز بر ارتفاع کلی سد انرژی تاثیر گذارند. وابستگی تغییرات انرژی پتانسیل به مقادیر n، V_n و اختلاف فاز γ در شکل زیر آورده شده است.

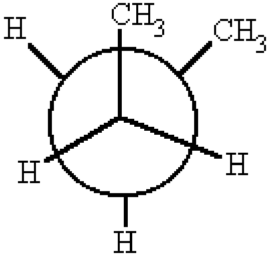


انرژی پیچشی مولکول بوتان حول محور C-C-C-C

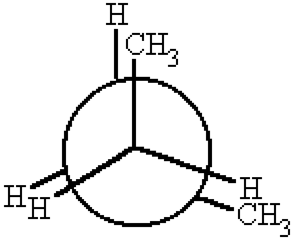




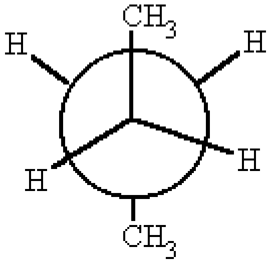
Syn (Eclipsed)
Dihedral Angle = 0, 360 degrees



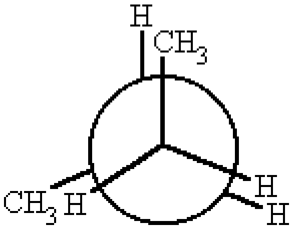
Gauche (Staggered)
Dihedral Angle = 60 degrees



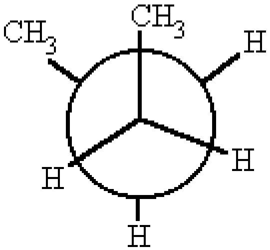
Eclipsed
Dihedral Angle = 120 degrees



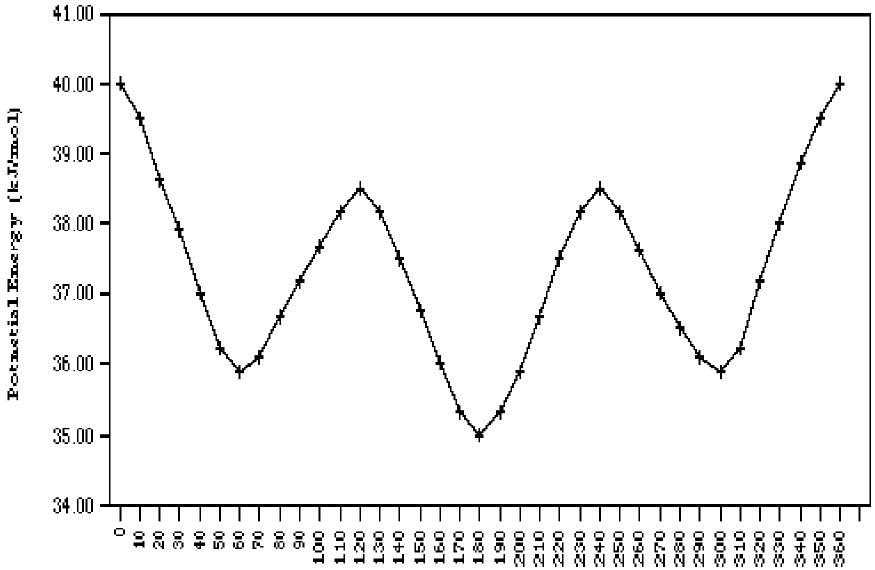
Anti (Staggered)
Dihedral Angle = 180 degrees



Eclipsed
Dihedral Angle = 240 degrees

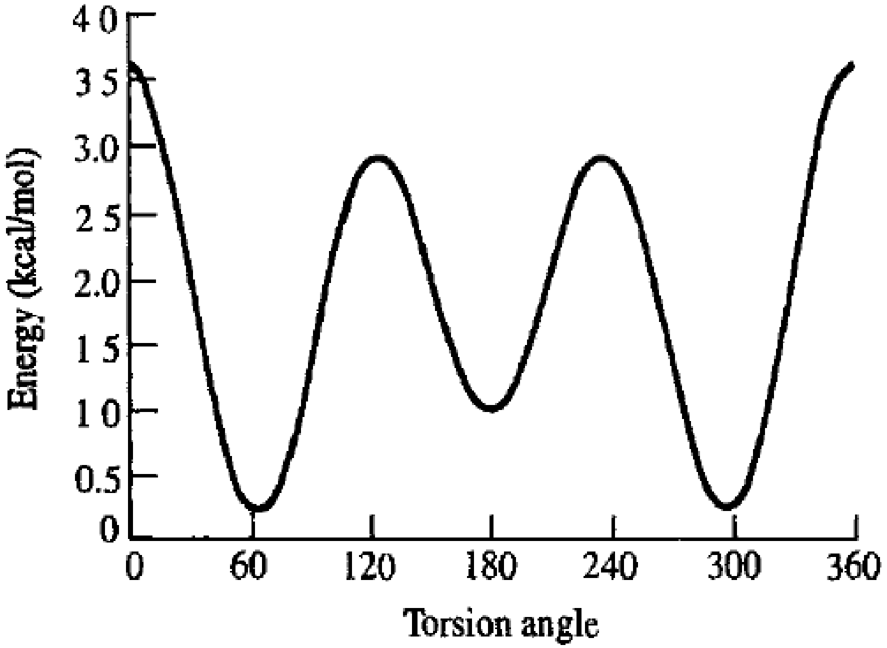


Gauche (Staggered)
Dihedral Angle = 300 degrees



- در میدان نیرویی AMBER برای تعداد زیادی از مولکولها جملات پیچشی با یک جمله کسینوسی تقریب زده شده اند در حالیکه برای برخی باندها جملات بیشتری لازم است تا تغییرات انرژی بر حسب زاویه را تقریب بزند. به عنوان نمونه در باندهای O-C-C-O میدان نیرویی AMBER از فرم زیر برای تقریب زدن انرژی پیچشی استفاده می نماید:

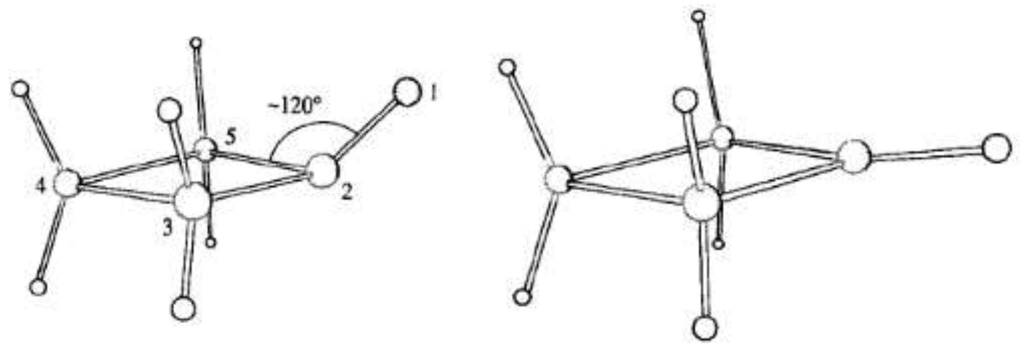
$$v(\omega_{C-O-O-C}) = 0.25(1+\cos 3\omega) + 0.25(1+\cos 2\omega)$$



- به عنوان نمونه انرژی پیچشی برای یک سگمنت OCH_2-CH_2O (که در بخش قندی DNA وجود دارد) در شکل مقابل بر حسب زاویه پیچشی ترسیم شده است.

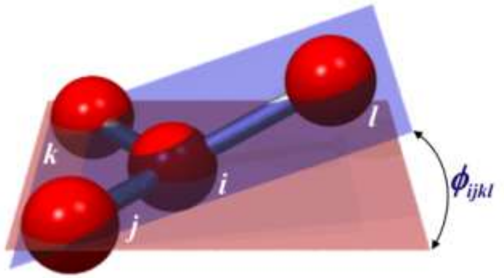
جملات نامتعارف (Improper) و حرکتهای خمشی بیرون صفحه

- چگونه می توان مولکولی مانند **سیکلو بوتانون** را با استفاده از میدان نیرویی که فقط شامل جملات استاندارد کششی و خمشی است را مدلسازی کرد؟ در ساختار تعادلی بدست امده با چنین میدان نیرویی، اتم اکسیژن خارج از صفحه ی شامل اتم کربن متصل به اتم اکسیژن و دو اتم کربن متصل به آن قرار می گیرد. در این ساختار زاویه های منتهی به اکسیژن مقداری در حدود مقدار مرجع ۱۲۰ درجه دارند.



- در تجربه نشان داده شده است **که اتم اکسیژن در صفحه حلقه سیکلو بوتانون قرار دارد** و در عوض زاویه های -C C=O بزرگتر می شوند (۱۳۳ درجه). برای رسیدن به ساختار مورد نظر لازم است جملات بیشتری به میدان نیرو وارد شود که اتم کربن sp^2 و سه اتم متصل به آن را در یک صفحه نگاه دارد. ساده ترین راه رسیدن به این منظور، استفاده از یک جمله خمش خارج از صفحه ای است.

پیچش نامتعارف: برای سیکلو بوتان می توان زاویه پیچشی نامتعارف 2-3-5-1 تعریف کرد (نامتعارف به این معنا که دیگر چهار اتم با توالی نامبرده شده طبق پیچش دایهدرال به هم متصل نیستند).

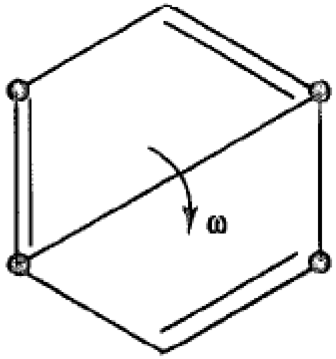


$$v(\omega) = k(1 - \cos 2\omega)$$

خمش خارج از صفحه ای: تعریف دیگری که به خمش خارج از صفحه ای نزدیکتر است، زاویه یک پیوند شامل اتم مرکزی با صفحه متشکل از اتم مرکزی و دو اتم دیگر است.

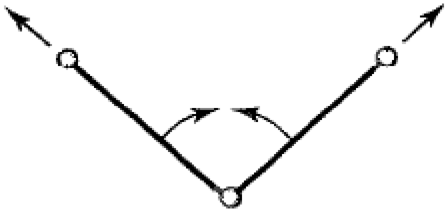
$$v(\theta) = \frac{k}{2}\theta^2; \qquad v(h) = \frac{k}{2}h^2$$

از جملات خارج از صفحه ای برای دستیابی به یک ساختار هندسی خاص نیز استفاده می شود. به عنوان مثال اگر بخواهیم مطمئن شویم که یک **حلقه آروماتیک مانند بنزن** **ساختار تقریبا مسطح** خود را حفظ می کند، می توانیم از مجموعه ای از جملات خمشی خارج از صفحه ای شامل اتمهایی که در حلقه مقابل هم هستند استفاده کنیم.



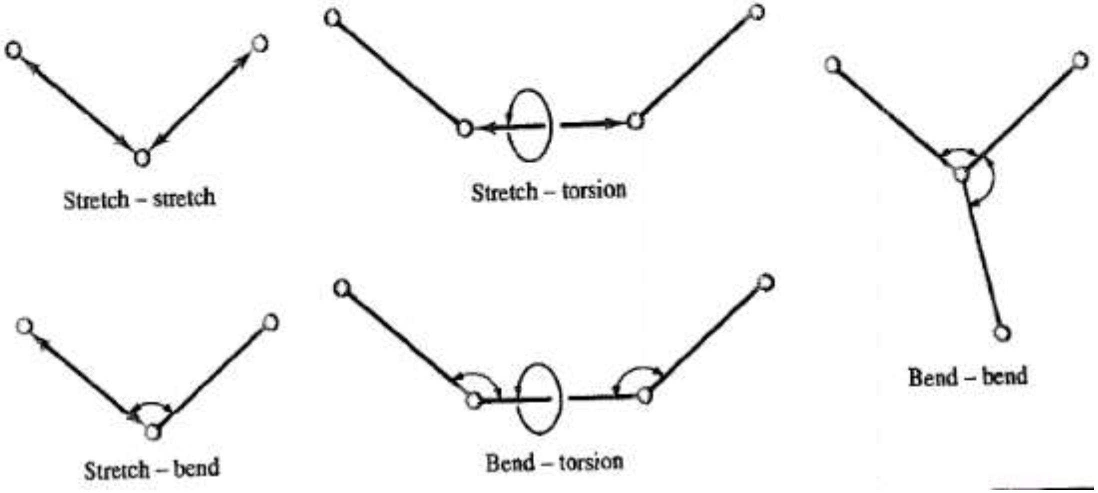
جملات ترکیبی یا Cross Terms

- **حضور جملات ترکیبی در یک میدان نیرو منعکس کننده کوپلینگ میان مختصات های داخلی است.** برای مثال اگر یک زاویه بین دو باند کاهش بیابد باندهای مجاور کش می آیند تا اثر متقابل بین اتمهای انتهایی را کاهش دهند.



- **جملات ترکیبی در میدانهای نیرویی که هدف پیش بینی طیفهای ارتعاشی را دارند اهمیت دارند.**

- بیشتر جملات ترکیبی فقط تابعی از دو مختصه داخلی هستند، مانند جملات کششی-کششی، کششی-خمشی، کششی-پیچشی.



جمله ترکیبی کششی-کششی:

$$v(l_1, l_2) = \frac{k_{l_1,l_2}}{2}[(l_1 - l_{1,0})(l_2 - l_{2,0})]$$

کشش دو پیوند متصل با یک زاویه (مانند میدانهای نیروی MM2، MM3 و MM4)

$$v(l_1, l_2, \theta) = \frac{k_{l_1,l_2,\theta}}{2}[(l_1 - l_{1,0}) + (l_2 - l_{2,0})](\theta - \theta_0)$$

یک جمله ترکیبی کششی-پیچشی را می توان برای مدلسازی کشیده شدن یک پیوند هنگامی که اتمهای انتهایی یک دایهدرال درست روبروی هم قرار گرفته اند (پیکربندی پوشیده) به کار برد:

$$v(l, \omega) = k(l - l_0)\cos n\omega$$

مثلا برای مدلسازی کشیده شدن باند C-C در مولکول اتان C_2H_6 با توجه به هیبریداسیون sp^3 مقدار n عدد ۳ خواهد بود.

برهم کنش های ناپیوندی

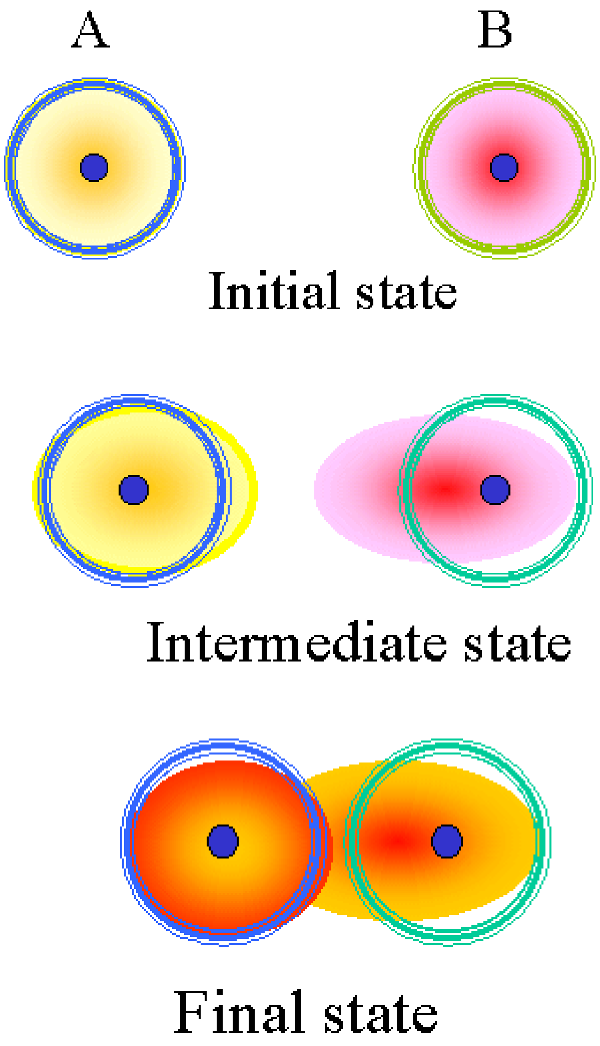
- مولکولها و اتمهای دور از یکدیگر از طریق نیروهای ناپیوندی با یکدیگر بر هم کنش دارند. این نیروها نقش کلیدی در تعیین ساختار نمونه های مولکولی بازی می کنند. تبادلات غیر پیوندی از طریق برهم کنش های فضایی بین اتمها ایجاد می شوند که وابسته به وجود باند بین اتمها نبوده و تابع توان معکوس از اندازه فاصله هستند. جملات ناپیوندی در میدانهای نیرویی دو گروه مختلف را تشکیل می دهند:

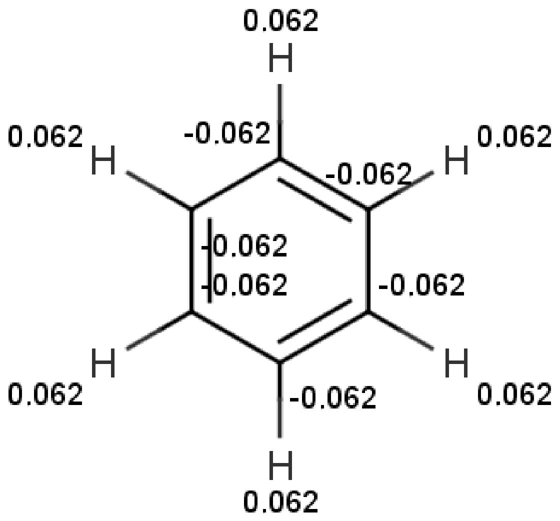
۱- برهم کنش های وان در والسی

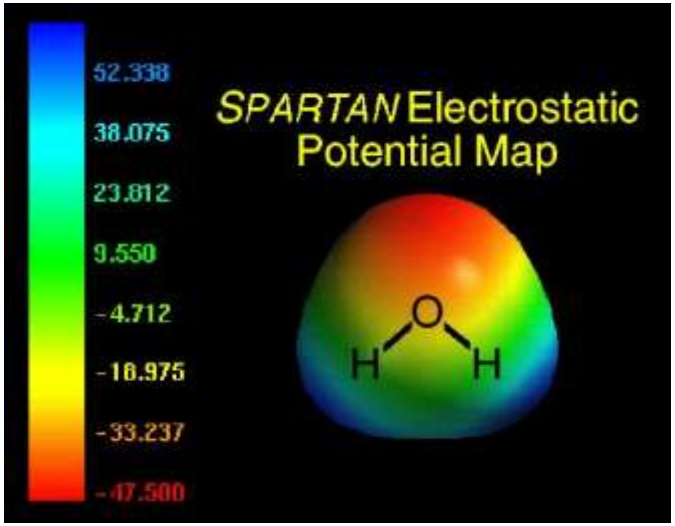
۲- برهم کنش های الکترو استاتیکی

برهم کنش های الکترو استاتیکی

- عناصر الکترونگاتیو زیاد الکترونها را بیشتر از عناصر با الکترو نگاتیویته کم جذب می کنند و این سبب توزیع نابرابر بار الکتریکی در مولکول می شود. این توزیع بار را می توان به روشهای مختلفی نمایش داد. یک روش متداول، آرایشی از بارهای نقطه ای جزئی در مولکول است.







برهم کنش های الکترو استاتیکی

- **بارهای مستقر در مرکز هسته ها اغلب بارهای اتمی جزئی یا بارهای اتمی خالص نامیده می شوند.**
- برهم کنشهای الکترو استاتیکی بین دو مولکول (یا بخشهای مختلف یک مولکول) از مجموع بر هم کنش میان جفت بارهای نقطه ای و با استفاده از قانون کولن محاسبه می شود:

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

در این رابطه N_A و N_B تعداد بارهای نقطه ای دو مولکول را نشان می دهد.

بسط چند قطبی مرکزی

- محاسبه ی برهم کنش الکترواستاتیکی دو مولکول از طریق محاسبه برهم کنش اتمهای آنها با یکدیگر از نظر محاسباتی پر هزینه است.
- اساس روش بسط مرکزی چند قطبی، ممانهای الکتریکی یا چند قطبی هایی مانند **بار**، **دو قطبی**، **چهار قطبی**، **هشت قطبی** و ... است. این ممانها معمولا با نمادهای q (بار)، μ (دو قطبی)، Θ (چهار قطبی)، Φ (هشت قطبی) نشان داده می شوند. **معمولا اولین ممان الکتریکی ناصفر مورد نظر است.**
- **بار:** $Na^{+}, Cl^{-}, NH_4^{+}, CH_3CO_2^{-}, Li^{+}$
- **دو قطبی:** بسیاری از مولکولها دارای بار مجموع صفر (خنثی) هستند ولی به علت وجود اختلاف بار جزئی در مولکول دارای ممان الکتریکی دو قطبی می باشند نظیر مولکول آب.
- **چهار قطبی:** N_2 و CO_2
- **هشت قطبی:** متان

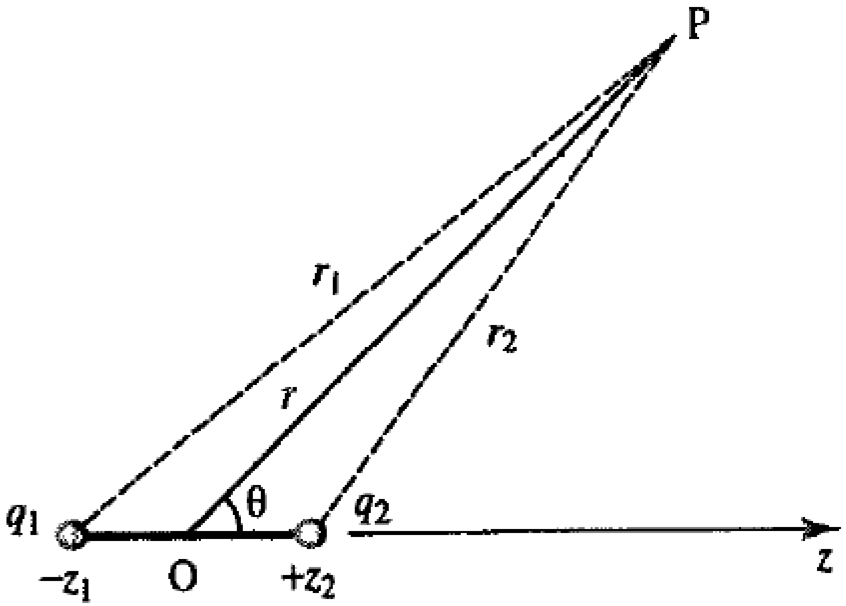
- برای توزیع بار در صورت داشتن مولکولی با دو ذره بار دار

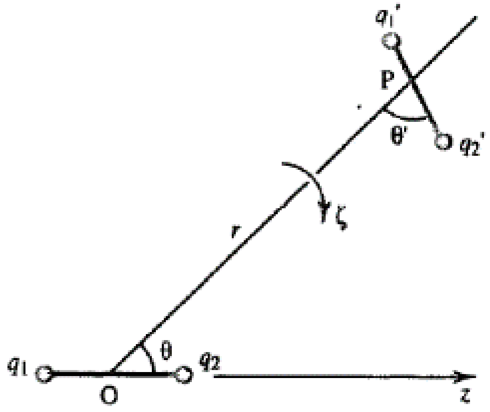
$$\phi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{q_1}{r_1}+\frac{q_2}{r_2}\right) \Rightarrow \phi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{q_1}{\sqrt{r^2+z_1^2+2rz_1\cos\theta}}+\frac{q_2}{\sqrt{r^2+z_1^2-2rz_1\cos\theta}}\right)$$

If $r \gg z_1$ and $r \gg z_2$

$$\phi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{q_1+q_2}{r}+\frac{(q_2z_2-q_1z_1)\cos\theta}{r^2}+\frac{(q_1z_1^2+q_2z_2^2)(3\cos^2\theta-1)}{2r^3}+\cdots\right)$$

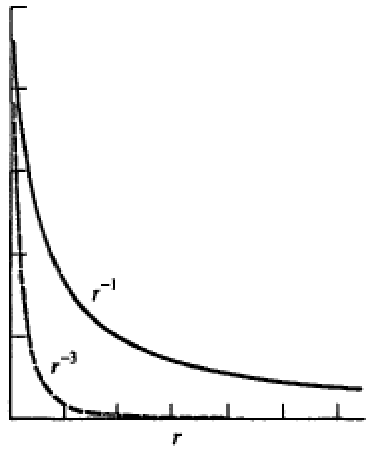
$$\Rightarrow \phi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{q}{r}+\frac{\mu\cos\theta}{r^2}+\frac{\Theta(3\cos^2\theta-1)}{2r^3}+\cdots\right)$$





- اثر دو مولکول روی یکدیگر:

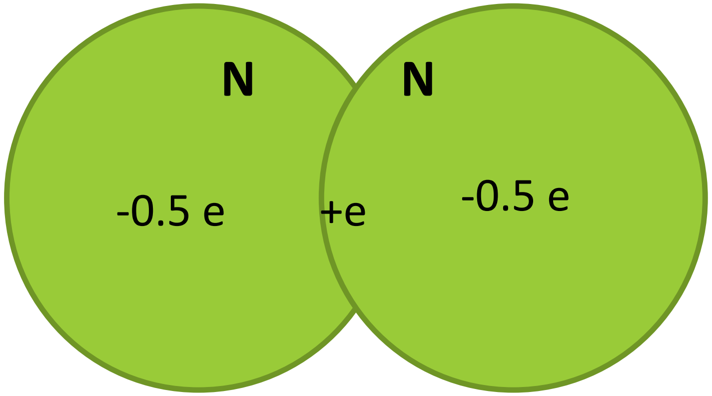
$$\mathcal{V}(q,q') = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\begin{aligned} &\frac{qq'}{r} \\ &+\frac{1}{r^2}(q\mu'\cos\theta + q'\mu\cos\theta') \\ &+\frac{\mu\mu'}{r^3}(2\cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos\zeta) \\ &+\frac{1}{2r^3}[q\Theta'(3\cos^2\theta' - 1) + q'\Theta(3\cos^2\theta - 1)] \\ &+\frac{3}{2r^4}[\mu\Theta'\{\cos\theta(3\cos^2\theta' - 1) + 2\sin\theta\sin\theta'\cos\theta'\cos\zeta\} \\ &\qquad +\mu'\Theta\{\cos\theta'(3\cos^2\theta - 1) + 2\sin\theta'\sin\theta\cos\theta\cos\zeta\}] \\ &+\frac{3\Theta\Theta'}{4r^5}[1 - 5\cos^2\theta - 5\cos^2\theta' + 17\cos^2\theta\cos^2\theta' \\ &\qquad +2\sin^2\theta\sin^2\theta'\cos^2\zeta + 16\sin\theta\sin\theta'\cos\theta\cos\theta'\cos\zeta] \\ &+\cdots \end{aligned}\right\}$$



- انرژی بر هم کنش بار-بار با افزایش فاصله کندتر کوچک می شود به نسبت انرژی دوقطبی-دوقطبی

مدلهای الکترواستاتیکی بار نقطه ای

- **اگر تعداد، مقدار و مکان درستی برای توزیع بارهای جزئی صورت پذیرد** آنگاه می توان **تمام ممانهای الکتریکی** را شبیه سازی نمود.
- برای بدست آوردن نمایش دقیق از خواص الکترواستاتیکی گاهی لازم است بارها را در موقعیت هایی غیر از هسته اتمها قرار دهیم.

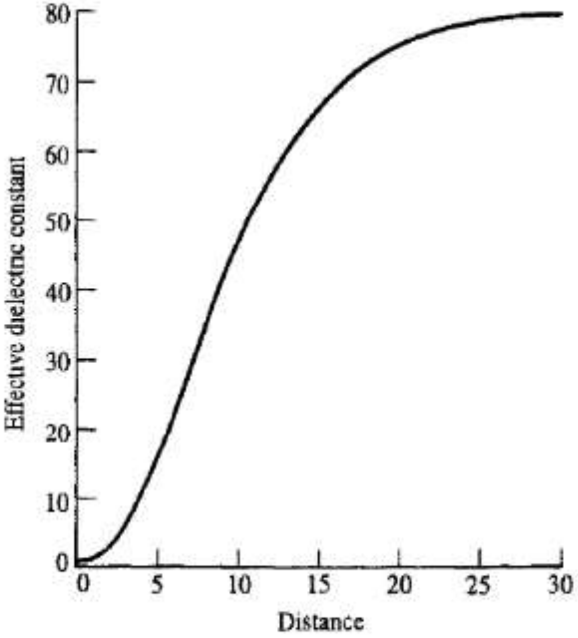


$$\theta = 2q(l/2)^2$$

- در مولکول فلورید هیدروژن با قرار دادن دو بار مساوی و متضاد q=0.413 e روی هر اتم با فرض طول پیوند 0.917 آنگستروم می توان به ممان دو قطبی تجربی (1.82 D) رسید. 1D ≈ 0.20819434 eÅ

مدل دی الکتریک حلال

- روابط استفاده شده برای تبادلات الکترواستاتیکی با فرض محیط خلاء ارائه شده اند. یعنی ضریب گذردهی ε_0 با فرض محیط خلاء در رابطه $v(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_i q_j}{r^2}$ استفاده شده اند.
- اگر مولکولهای مورد بررسی در محیط غیر خلا قرار داشته باشند از یک مدل دی الکتریک متفاوت برای محاسبه برهم کنش های الکترواستاتیکی استفاده می شود. این کار وقتی انجام می شود که بخواهیم اثر یک حلال را بدون در نظر گرفتن صریح مولکولهای آن وارد کنیم.

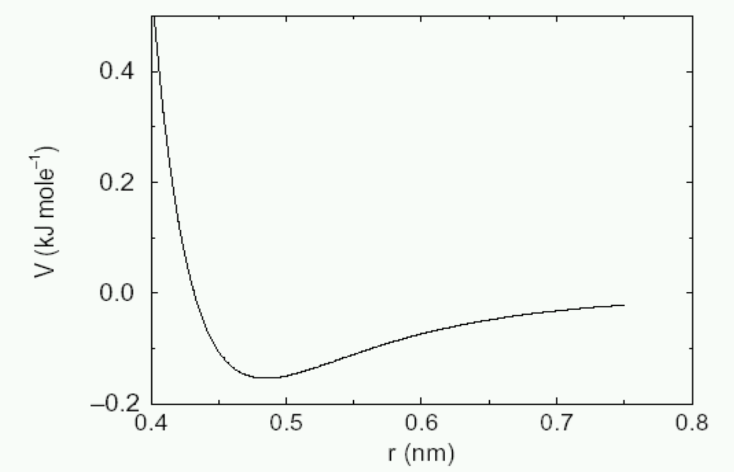


- یک روش ساده برای مدلسازی این اثر، استفاده از یک مقدار مناسب برای گذردهی نسبی در قانون کولن است. یعنی

$$\varepsilon=\varepsilon_0\varepsilon_r$$

برهم کنش های وان در والسی

- اگر رفتار یک **گاز نادر** بررسی شود مشاهده می شود که این گازها با داشتن **فازهای مایع و جامد اختلاف از حالت ایده آل** دارند. این اختلاف از رفتار ایده آل را می توان به دلیل بر هم کنش بین اتمهای این گازها با استفاده از نیروهای **وان در والسی** توجیه نمود.



- طبق آزمایشات نیروهای وان در والسی دو بخش دارند:
  - نیروهای جاذبه ای (برد بلند)
  - نیروهای دافعه ای (برد کوتاه)

- **بخش نیروی جاذبه ای بر اساس نیروهای dispersive است. این نیروها ناشی از دوقطبی های لحظه ای است که در اثر نوسانات لحظه ای در ابرهای الکترونی ایجاد می شود.**

- یک دو قطبی لحظه ای در یک مولکول می تواند به نوبه خود در اتمهای مجاور نیز دو قطبی القا نماید که سبب ایجاد یک اثر القایی جاذبه ای می شود.

نیروهای دافعه (برد کوتاه):

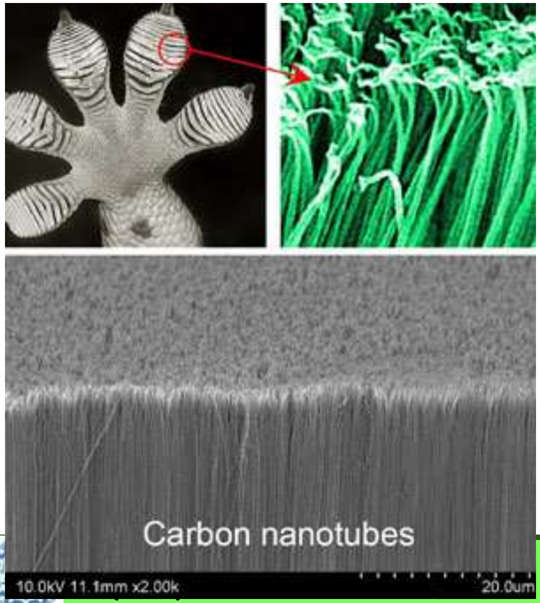
- در فواصل کمتر از حدود ۳ آنگستروم حتی یک کاهش کوچک در فاصله ی بین یک جفت اتم آرگون منجر به افزایش شدیدی در انرژی می شود.
- **افزایش انرژی را می توان با اصل طرد پاولی توضیح داد. بر اساس این اصل وجود دو الکترون با اسپین یکسان در یک مکان ممنوع است.**
- عدم امکان اشغال یک فضا (منظور ناحیه بین دو هسته است) توسط دو الکترون با اسپین یکسان منجر به ایجاد یک نیروی دافعه می شود.
- از طرفی کاهش چگالی حضور الکترون در ناحیه بین هسته ها منجر به دافعه بین هسته هایی می شود که به طور ناقص با الکترونها پوشیده شده اند.
- **در فواصل بسیار کوتاه انرژی بر هم کنش با فاصله نسبت معکوس دارد $1/r$ ولی در فواصل کمی بزرگتر رابطه انرژی به صورت نمایی $\exp(-r)$ است.**

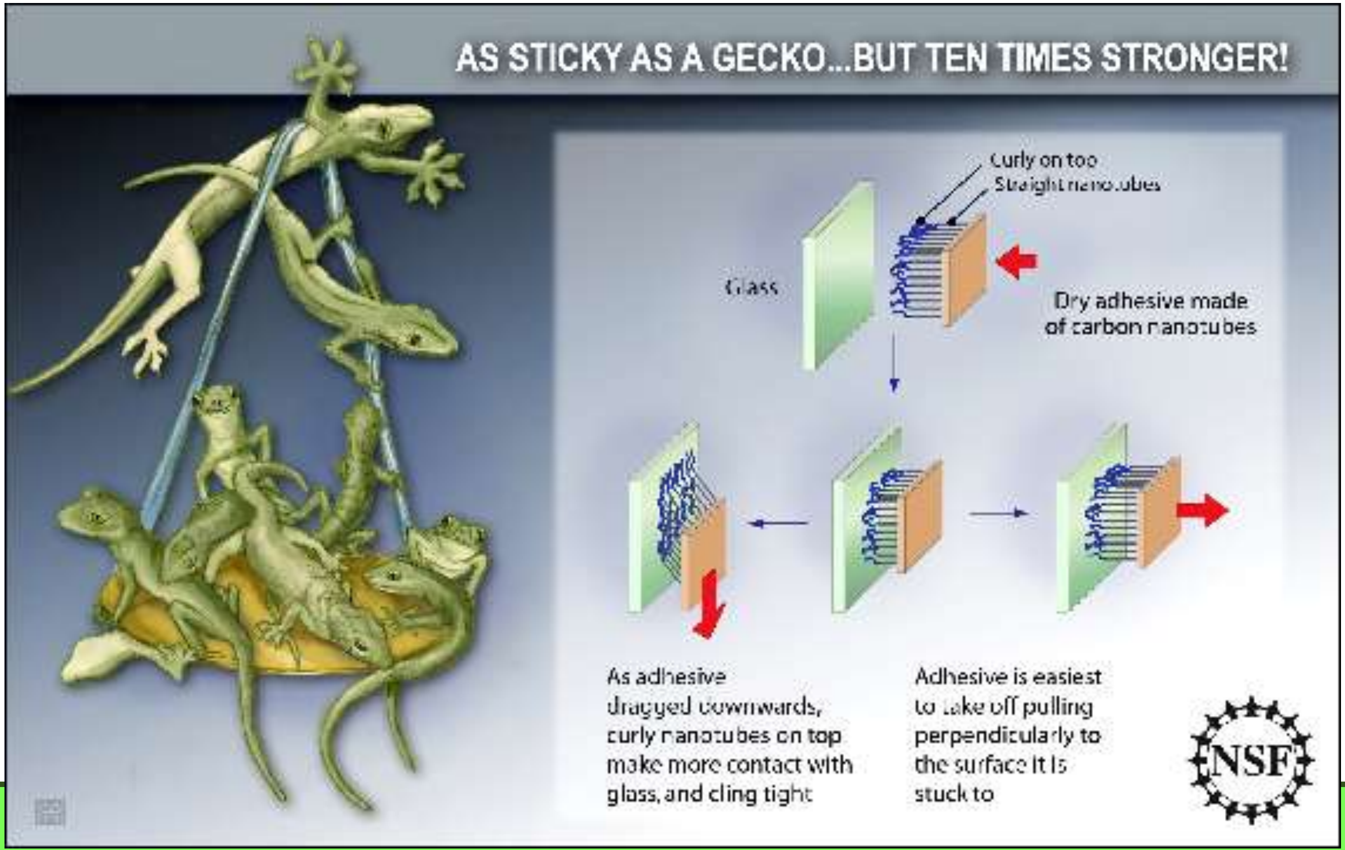
نگاهی دقیق تر به نیروهای بین مولکولی

- نیروی بین دو ذره باردار (الکترواستاتیک)
- نیروی بین یک ذره باردار و یک دو قطبی (الکترواستاتیک)
- نیروی بین یک دو قطبی دائمی با یک دو قطبی دائمی دیگر (**نیروی کیزوم Keesom**)
- نیروی جاذبه بین یک چند قطبی دائمی با یک مولکول دیگر که در آن چند قطبی القا شده است (**نیروی دبای Debye**)
- نیروی جاذبه پراکندگی یا همان **نیروی لاندن** ناشی از **چند قطبی های لحظه ای** القا شده بین اتمها یا مولکولها
- نیروی دافعه بین دو ذره ناشی از **اصل طرد پاولی Pauli** است که مانع از نزدیک شدن بیش از حد دو مولکول می گردد.
- **توجه: برای دو جسم نسبتا بزرگ بایستی از فرم انتگرال گیری شده نیروهای وان در والسی استفاده کرد.**

یکی از کاربردهای نیروهای وان در والسی

- در ماه می سال ۲۰۱۴، DARPA توانست با ساختن پدهایی که شبیه پای مارمولک به سطح می چسبند یک فرد را از دیواری عمودی بالا ببرد. اما DARPA امیدوار است یک روز بتواند برای سربازان خود توانایی مرد عنکبوتی را در مبارزه شهری ایجاد نماید.



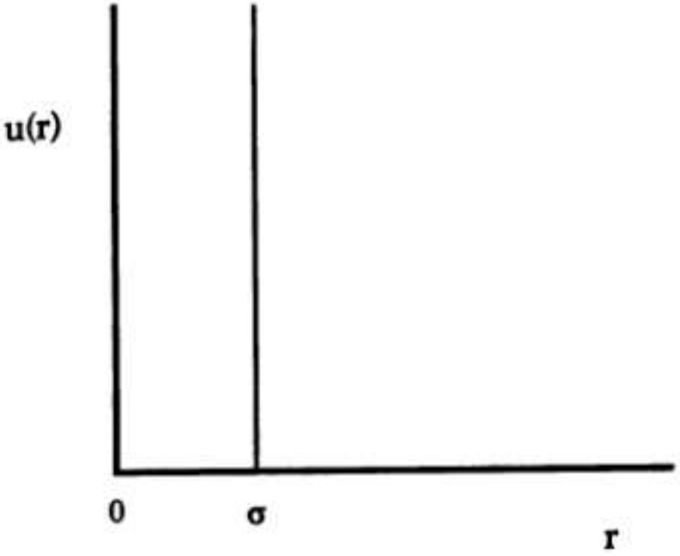


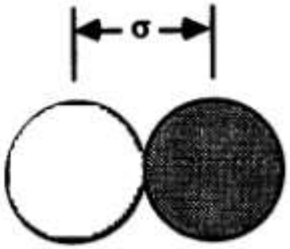
انواع پتانسیلهای استفاده شده برای مدلسازی نیروی وان در والسی

- پتانسیل مدل کره- سخت
- پتانسیل لنارد-جونز
- پتانسیل مدل کره-نرم

پتانسیل کره-سخت

- ساده ترین مدل برای یک اتم، یک کره صلب و نفوذناپذیر است. (کاربرد مدلسازی سیالات و کلوئید ها)





$$u(r)=\begin{cases}\infty & r\le\sigma\\ 0 & r>\sigma\end{cases}$$

- از این پتانسیل در مسائلی که رفتار کیفی مد نظر است استفاده می شود.

- انواع دیگر این پتانسیل

$$u(r)=\begin{cases}\infty & r\le\sigma\\ -\varepsilon & \sigma<r\le\lambda\sigma\\ 0 & r>\lambda\sigma\end{cases}$$

$$u(r)=\begin{cases}\infty & r\le\sigma\\ \dfrac{\varepsilon}{\lambda-1}\left(\dfrac{r}{\sigma}-\lambda\right) & \sigma<r\le\lambda\sigma\\ 0 & r>\lambda\sigma\end{cases}$$

$$u(r)=\begin{cases}\infty & r\le\sigma\\ -C_6r^{-6} & r>\sigma\end{cases}$$

اولین شبیه سازی کامپیوتری ۱۹۵۷

Phase Transition for a Hard Sphere System

B. J. Alder and T. E. Wainwright
University of California Radiation Laboratory, Livermore, California
(Received August 12, 1957)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 31, NUMBER 2 AUGUST, 1959

Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*

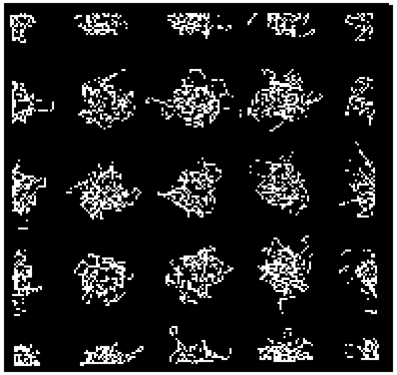
B. J. Alder and T. E. Wainwright
Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California
(Received February 19, 1959)

A method is outlined by which it is possible to calculate exactly the behavior of several hundred interacting classical particles. The study of this many-body problem is carried out by an electronic computer which solves numerically the simultaneous equations of motion. The limitations of this numerical scheme are enumerated and the important steps in making the program efficient on the computers are indicated. The applicability of this method to the solution of many problems in both equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics is discussed.

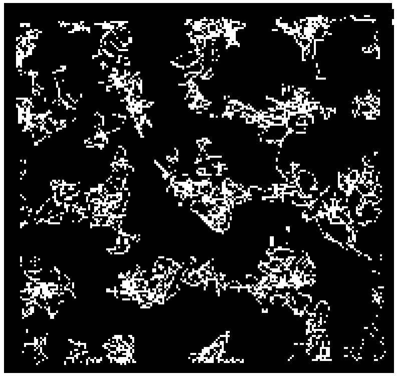
Hard disks and spheres

(calculation of collision times)

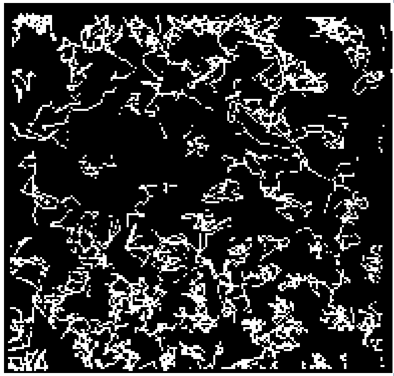
IBM-704:



solid phase



liquid phase



liquid-vapour-phase

N=32: 7000 collisions / h
N=500: 500 collisions / h

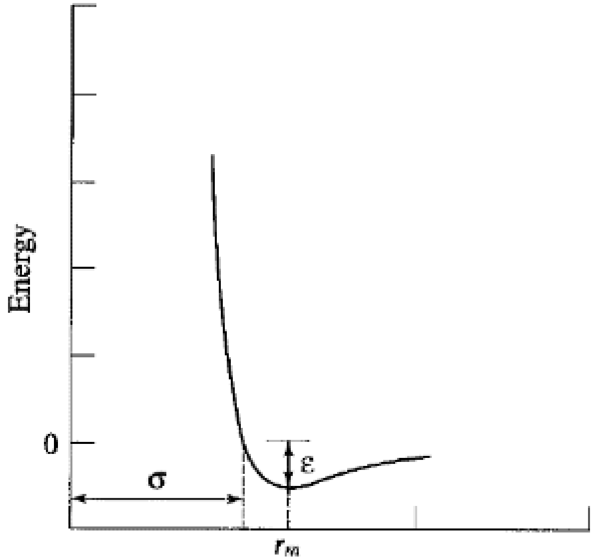
Production run ~20000 steps

- **N=32 → 6.5×10^5 coll. → 4 days**
- **N=500 → 10^7 coll. → 2.3 years**

پتانسیل لنارد-جونز

- این پتانسیل اولین بار توسط لنارد-جونز برای **مطالعه خواص ترمو دینامیکی گازهای نجیب** پیشنهاد شد (Lennard-Jones).

$$v(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$



- محل عمق چاه پتانسیل

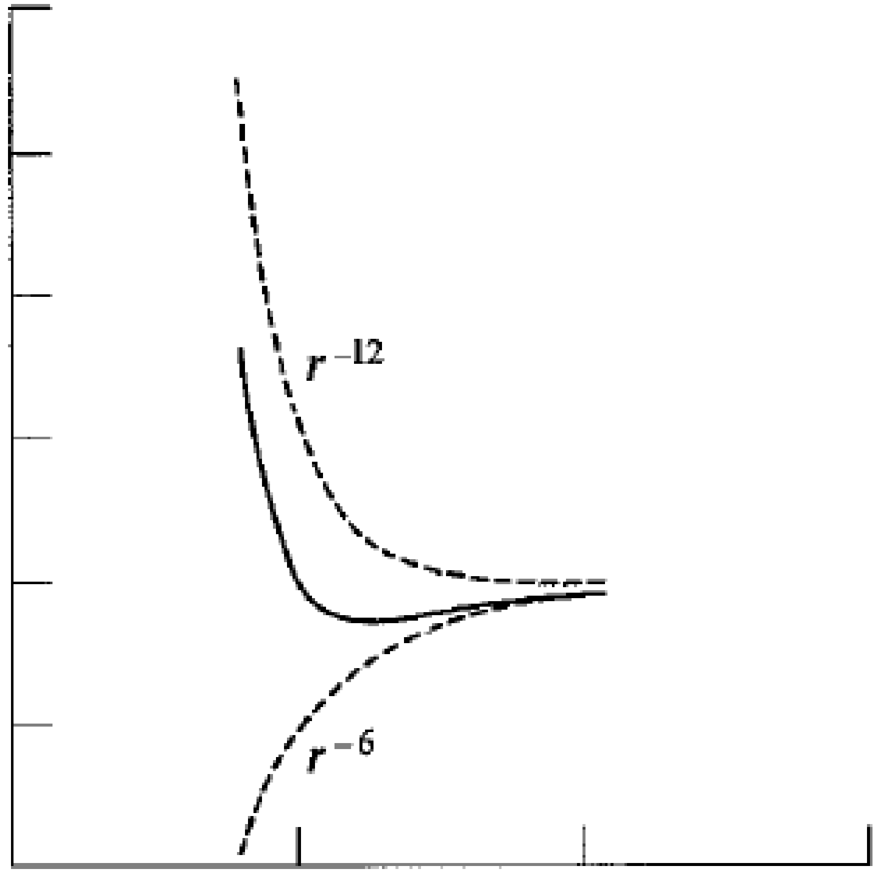
$$r_m = 2^{1/6}\sigma$$

- بخش جاذبه ناشی از نیروهای پراکندگی است که به آن نیروهای لاندن نیز می گویند که ناشی از دوقطبی های لحظه ای است که در اثر نوسانات لحظه ای در ابرهای الکترونی ایجاد می شوند.

- در فواصل خیلی کوچک (کمتر از ۳ آنگستروم) دافعه بین دو اتم ایجاد می شود که منشا مکانیک کوانتومی دارد و می توان با اصل طرد پاولی آن را توضیح داد. بر اساس این اصل در یک سیستم وجود دو الکترون که مجموعه اعداد کوانتومی آنها یکسان باشد ممنوع است. بنابراین این برهمکنش ناشی از الکترونهای با اسپین یکسان منجر به نیروهای دافعه کوتاه برد می شود. اثر این تبادل منجر می شود که ناحیه مشترک بین دو اتم خالی از الکترون شده و هسته ها نیز یکدیگر را دفع نمایند.

•هیچ استدلال نظری محکمی برای تایید دافعه r^{-12} وجود ندارد و بر مبنای مکانیک کوانتومی نیز یک شکل نمایی برای جمله دافعه انتظار می رود.

•دافعه r^{-12} برای گازهای نجیب نسبتا قابل قبول است اما برای سیستمهای دیگر مانند هیدروکربن ها شیب آن بیش از اندازه تند است.



• ولی از نظر محاسباتی این پتانسیل بسیار مناسب است.

- مقادیر پارامترهای پتانسیل لنارد جونز برای مواد مختلف

Atoms i-j	reqm,ij ----------/ Å	eij / kcal mol-1	C12 / kcal mol-1Å12	C6 / kcal mol-1Å6
C-C	4.00	0.150	2516582.400	1228.800000
C-N	3.75	0.155	1198066.249	861.634784
C-O	3.60	0.173	820711.722	754.059521
C-S	4.00	0.173	2905899.052	1418.896022
C-H	3.00	0.055	29108.222	79.857949
N-C	3.75	0.155	1198066.249	861.634784
N-N	3.50	0.160	540675.281	588.245000
N-O	3.35	0.179	357365.541	505.677729
N-S	3.75	0.179	1383407.742	994.930149
N-H	2.75	0.057	10581.989	48.932922
O-C	3.60	0.173	820711.722	754.059521
O-N	3.35	0.179	357365.541	505.677729
O-O	3.20	0.200	230584.301	429.496730
O-S	3.60	0.200	947676.268	870.712934
O-H	2.60	0.063	6035.457	39.075098
S-C	4.00	0.173	2905899.052	1418.896022
S-N	3.75	0.179	1383407.742	994.930149
S-O	3.60	0.200	947676.268	870.712934
S-S	4.00	0.200	3355443.200	1638.400000
S-H	3.00	0.063	33611.280	92.212017
H-C	3.00	0.055	29108.222	79.857949
H-N	2.75	0.057	10581.989	48.932922
H-O	2.60	0.063	6035.457	39.075098
H-S	3.00	0.063	33611.280	92.212017
H-H	2.00	0.020	81.920	2.560000

- در سیستم های چند اتمی تمام برهم کنش های وان در والسی میان گونه های اتمی مختلف باید در نظر گرفته شود. برای مثال در برهم کنش میان دو مولکول **مونو اکسید کربن CO**، باید پارامترهای بر هم کنش های لنارد-جونز بین اتمهای C-C، C-O و O-O را بدانیم.
- برای یک سیستمی که ترکیبی از N اتم است بایستی به تعداد N(N-1)/2 برهم کنش بین اتمها محاسبه شوند که فرآیند وقت گیری است.

- **تعیین پارامترهای برهمکنشهای ترکیبی:** یک راه ساده جهت تعیین پارامترهای برهم کنش میان دو اتم متفاوت در صورتی که پارامترهای برهم کنش هر یک از آنها را با یکدیگر بدانیم این است که از قانون ترکیب **لورنتس-برتوله** استفاده کنیم.

$$\sigma_{AB} = \tfrac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB})$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \times \varepsilon_{BB}}$$

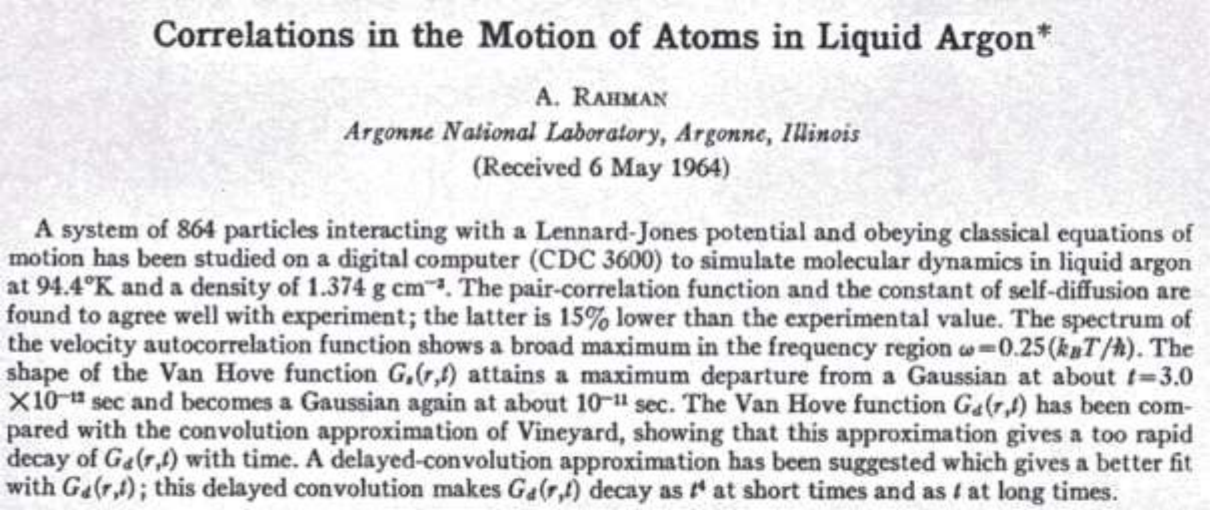
- نقطعه ضعف: میانگین هندسی محاسبه شده ممکن است تا حدی بزرگ تر از مقدار واقعی باشد.

محدودیت های پتانسیل لنارد-جونز

- پتانسیل لنارد-جونز دارای دو پارامتر است بنابراین ممکن است نتواند به خوبی به انرژی پتانسیل هر ماده ی واقعی فیت شود.
- در این پتانسیل **تبادلات نیرویی بین دو ذره به حضور و وجود اتم های همسایه وابسته نیست**. در حالیکه برخی آزمایشات نشان می دهد انرژی بایستی وابسته به حضور اتمهای دیگر هم باشد.
- در این پتانسیل **جهت باند** اهمیتی ندارد و پتانسیل تقارن کروی دارد.
- ترم دافعه با **توان ۱۲ مبنای فیزیکی ندارد**.
- پتانسیل در فواصل کوتاه واگرا شده و ممکن است باعث ناپایداری شبیه سازی دینامیک مولکولی شود.

- اولین شبیه سازی دینامیک مولکولی با پتانسیل پیوسته:

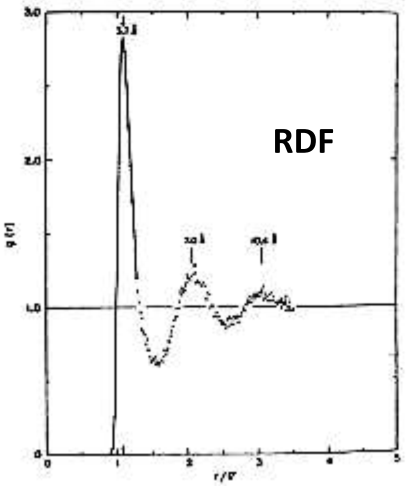
CDC-3600

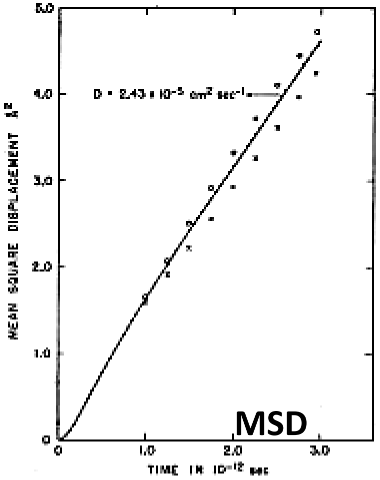


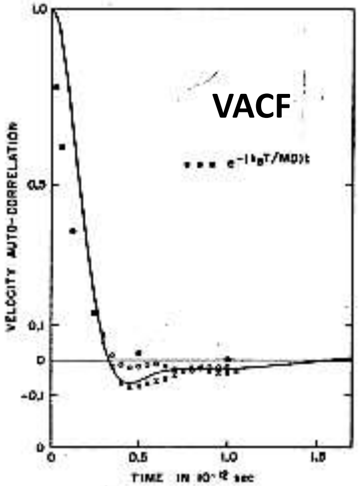
Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*

A. Rahman
Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois
(Received 6 May 1964)

A system of 864 particles interacting with a Lennard-Jones potential and obeying classical equations of motion has been studied on a digital computer (CDC 3600) to simulate molecular dynamics in liquid argon at 94.4°K and a density of 1.374 g cm^{-3}. The pair-correlation function and the constant of self-diffusion are found to agree well with experiment; the latter is 15% lower than the experimental value. The spectrum of the velocity autocorrelation function shows a broad maximum in the frequency region $\omega=0.25(k_BT/\hbar)$. The shape of the Van Hove function $G_s(r,t)$ attains a maximum departure from a Gaussian at about $t=3.0\times10^{-12}$ sec and becomes a Gaussian again at about 10^{-11} sec. The Van Hove function $G_d(r,t)$ has been compared with the convolution approximation of Vineyard, showing that this approximation gives a too rapid decay of $G_d(r,t)$ with time. A delayed-convolution approximation has been suggested which gives a better fit with $G_d(r,t)$; this delayed convolution makes $G_d(r,t)$ decay as t^4 at short times and as t at long times.







864 particles
Time / Step ~ 45s

Production run ~20000 steps ≅ 10 days !
(standard PC [Pentium 1.2 GHz]: ½ hour)

- مقادیر پارامترهای پتانسیل لنارد-جونز برای گازهای نجیب

	He–He	Ne–Ne	Ar–Ar	Kr–Kr	Xe–Xe
σ (Å)	2.556	2.749	3.405	3.60	4.10
ε/k (K)	10.22	35.60	119.8	171.0	221.0

- **پتانسیل کره نرم**: یک پتاسیل ساده که بخش جاذبه ی آن مشابه با پتانسیل کره سخت و بخش دافعه ی آن مشابه با پتانسیل لنارد-جونز است:

$$u(r)=\begin{cases}\varepsilon\left(\dfrac{\sigma}{r}\right)^{n} & r\le\sigma\\ 0 & r>\sigma\end{cases}$$

فرمهای دیگری از پتانسیل لنارد–جونز

پتانسیل لنارد-جونز ۳-۹

- تبادلات نیرویی بین یک دیواره جامد با یک ذره سیال را می توان به فرم زیر در نظر گرفت:

$$\Phi_{12}(r) = \frac{3\sqrt{3}}{2}\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3\right].$$

- اثبات:

$$\Phi_W(x) = 4\epsilon_{sf}\rho_s \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{-x} dz \int_0^{\infty} \mathrm{dr} \left[\sigma^{12}\frac{r}{(r^2+z^2)^6} - \sigma^6\frac{r}{(r^2+z^2)^3}\right].$$

$$\Phi_W(x) = 8\pi\epsilon_{sf}\rho_s \int_{-\infty}^{-x} \mathrm{d}z \left[\frac{\sigma^{12}}{10(r^2+z^2)^5} - \frac{\sigma^6}{4(r^2+z^2)^2}\right]_{r=\infty}^{r=0}.$$

$$\Phi_W(x) = 8\pi\epsilon_{sf}\rho_s \int_{-\infty}^{-x} \mathrm{d}z \left[\frac{\sigma^{12}}{10z^{10}} - \frac{\sigma^6}{4z^4}\right];$$

$$\Phi_W(x) = 8\pi\epsilon_{sf}\rho_s \left[-\frac{\sigma^{12}}{90z^9} + \frac{\sigma^6}{12z^3}\right]_{z=-\infty}^{z=-x};$$

$$\Phi_W(x) = \frac{4\pi\epsilon_{sf}\rho_s\sigma^3}{3}\left[\frac{\sigma^9}{15x^9} - \frac{\sigma^3}{2x^3}\right]$$

پتانسیل لنارد-جونز ۶-۸ و ۶-۹

- این پتانسیل ها از شکلهای پتانسیل لنارد-جونز هستند که در مکانیک مولکولی کاربرد دارند.
- پتانسیل ۶-۸:

$$\Phi_{12}(r) = \epsilon\left[3\left(\frac{r_m}{r}\right)^8 - 4\left(\frac{r_m}{r}\right)^6\right]$$

- پتانسیل ۶-۹:

$$\Phi_{12}(r) = \epsilon\left[2\left(\frac{r_m}{r}\right)^9 - 3\left(\frac{r_m}{r}\right)^6\right]$$

or

$$\Phi_{12}(r) = 6.75\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

پتانسیلهای لنارد-جونز بهبود یافته

- بخش جاذبه پتانسیل لنارد-جونز که ناشی از جاذبه پراکندگی است به صورت $1/r^6$ است که برای سیستمهای با اتمهای بدون بار صحیح است.
- در بر هم کنش یونها با مولکولها یا اتمهای بدون بار، انرژی القایی نیز با اهمیت است.
- در این مورد انرژی القایی با $1/r^4$ متناسب است.

- **پتانسیل بر هم کنش یونها و سیستمهای بدون بار (Mason and Schamp):**

$$U(r) = 2\varepsilon\left[(1+\gamma)(\frac{\sigma}{r})^{12} - 2\gamma(\frac{\sigma}{r})^{6} - 3(1-\gamma)(\frac{\sigma}{r})^{4}\right]$$

پتانسیل m-6-8

- **کلین و هانلی** پیشنهاد اضافه کردن یک جمله **دو قطبی-چهار قطبی** به پتانسیل لنارد-جونز را داشتند و مرتبه ی m در بخش دافعه به عنوان یک پارامتر متغیر در نظر گرفته شود:

$$U(r)=\frac{A}{r^m}-\frac{B}{r^6}-\frac{C}{r^8}$$

- فرم دیگری از این پتانسیل که به صورت m-6 است برای **توصیف خواص تعادلی گازهای تک اتمی** مختلف کاربرد دارد.

$$U(r)=\varepsilon\left[\frac{6}{m-6}\left(\frac{r_m}{r}\right)^m-\frac{m}{m-6}\left(\frac{r_m}{r}\right)^6\right]$$

پتانسیل کی هارا

- در برخی مسائل **اندازه مولکولها** اهمیت دارد. کی هارا به منظور شامل کردن اندازه مولکول مورد مطالعه، اصلاحی برای پتانسیل لنارد جونز ارائه داد.
- به این ترتیب که هر مولکول به صورت تقریبی با یک جسم صلب نشان داده می شود که فاصله مورد استفاده در پتانسیل بین مولکولی برابر فاصله بین سطوح این اجسام است.

$$U(\rho) = \varepsilon\left[\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{12} - 2\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{6}\right]$$

در این رابطه ρ **کوچک ترین فاصله میان سطوح مولکولهای بر همکنش کننده** برای یک صورتبندی خاص است. در واقع این فاصله نزدیکترین فاصله بین نقاط مولکولهاست.

$$\rho = r - (d_1 + d_2)/2$$

مقادیر d_1 و d_2 قطر میانگین مولکولها است.

- پارامترهای پتانسیل کی هارا برای چند مولکول مختلف

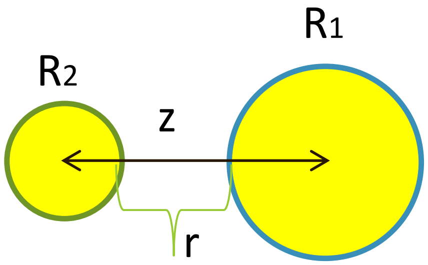
Molecule	ρ_0 (Å)	ε/k (K)
H_2	2.62	48.5
N_2	3.38	128
O_2	3.12	160
F_2	2.85	158
CO_2	3.20	337
CH_4	3.10	224
CF_4	3.10	298
$C(CH_3)_4$	3.40	691
SiF_4	3.10	350
SF_6	3.00	484
C_2H_6	3.10	420
C_2H_2	3.30	354
cyclo–C_3H_6	3.00	630
C_6H_6	3.42	850
cyclo–C_6H_{12}	3.10	955

نیروی وان در والسی بین اجسام میکروسکوپی

- برای محاسبه ی نیروی تبادل شده بین دو جسم نسبتا بزرگ (در حد چند ده نانومتر به بالا)، که برای مدلسازی تبادلات نیرویی آنها قادر به شبیه سازی دینامیک مولکولی نیستیم با فرض عدم تماس دو جسم با یکدیگر، می توان از انتگرال گیری بخش جاذبه ی نیروی لنارد-جونز استفاده نمود:

$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} V_{ij}(r_{ij}) = - \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

- حالت ۱: بین دو کره



ثابت هاماکر

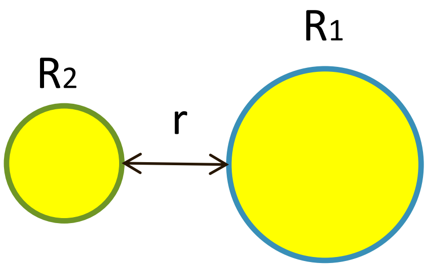
$$U(z; R_1, R_2) = -\frac{A}{6}\left(\frac{2R_1R_2}{z^2-(R_1+R_2)^2} + \frac{2R_1R_2}{z^2-(R_1-R_2)^2} + \ln\left[\frac{z^2-(R_1+R_2)^2}{z^2-(R_1-R_2)^2}\right]\right) \qquad z = R_1 + R_2 + r$$

if $r \ll R_1 or R_2$ ⟹ $U(r; R_1, R_2) = -\frac{AR_1R_2}{(R_1+R_2)6r}$

نیروی وان در والسی بین اجسام میکروسکوپی

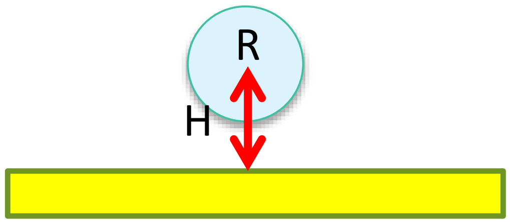
$$\Rightarrow \quad F_{VDW} = -\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{A\, R_{eq}}{6\, r^2}$$

$$where\ R_{eq} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$



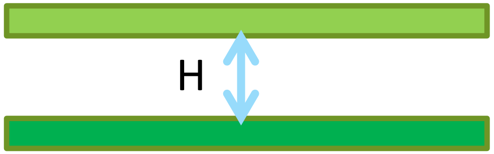
- حالت ۲: بین سطح و یک کره

$$F_{VDW} = \frac{AR}{6\,H^2}$$



- حالت ۳: بین دو سطح

$$P_{VDW} = \frac{\partial F_{VDW}}{\partial A} = \frac{A}{6\pi\, H^3}$$



- فرمول نیروی وان در والس برای هندسه های مختلف (کاربرد میکروسکوپ نیروی اتمی)

van der Waals interaction laws for most common AFM geometries

Geometry	Force
Two flat surfaces	$f = -\frac{A_H}{6\pi D^3}$ per unit area
Two spheres	$F = -\frac{A_H}{6D^2}\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$
Sphere—flat surface	$F = -\frac{A_H R}{6D^2}$
Cone—flat surface	$F = -\frac{A_H \tan^2\theta}{6D}$
Paraboloid—flat surface	$F = -\frac{A_H}{12D^2}\frac{l_{xy}^2}{l_z}$
Cylinder—flat surface	$F = -\frac{A_H R^2}{6D^3}$

A_H is the Hamaker constant, D is the distance, R is the radius of the sphere or of the cylinder, θ is the semi-aperture of the cone, l is the semi-axis of the paraboloid. $A_H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$, where C is the constant in the atom–atom pair potential and ρ_1 and ρ_2 are the number of atoms per unit volume.

Butt, Hans-Jürgen, Brunero Cappella, and Michael Kappl. "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications." *Surface science reports* 59.1 (2005): 1-152.

- مقادیر ثابت هاماکر برای مواد مختلف

List of measurements of the Hamaker constant between materials commonly used in atomic force microscopy

Material 1	Material 2	Medium	Calculated A_H ($\times 10^{-20}$ J)	Reference	Experimental A_H ($\times 10^{-20}$ J)	Reference
TiO_2	TiO_2	Water	6	[325]	6 ± 2	[169]
			5.3–5.7	[326]		
Au	Au	Water	40	[309]	7–25	[327]
					25	[328]
					10	[329,330]
Ag	Ag	Vacuum	20–49	[315]	38.5 ± 0.5	[315]
Cu	Cu	Vacuum	25–40	[315]	27.5	[315]
Ag	Cu	Vacuum	22–44	[315]	32.6–34	[315]
Si_3N_4	Si_3N_4	Water	4.8–5.9	[326]	6.1	[331]
Si_3N_4	Mica	Water	2.45	[326]	3.4	[331]
Si_3N_4	Mica	Ethanol			11.6	[332]
SiO_2	SiO_2	Ethanediol	0.6	[333]	0.2	[333]
SiO_2	SiO_2	Water	0.77–0.84	[334]	1	[335]
			0.46–0.7	[326]	0.85	[336]
			0.85	[333]		
SiO_2	Air	Water	−1	[309]	−1	[337]
SiO_2	Au	Air			2.2–4.1	[338]
SiO_2	Au	Water			12–15	[338]
SiO_2	Ag	Vacuum	11–18	[315]	13	[315]
SiO_2	Cu	Vacuum	12–17	[315]	14	[315]
SiO_2	TiO_2	Water	0.69	[326]	1.4	[339,340]
SiO_2	Teflon	Cyclohexane	−0.54	[341]	−0.41	[341]
SiO_2	Mica	Water	1.2	[334]	1.2	[322]
			1.16	[326]		
ZrO_2	ZrO_2	Water	7.2–8.1	[326]	6	[342]
Al_2O_3	Al_2O_3	Water	5.3	[333]	5.3	[343]
Mica	Mica	Water	2–2.2	[334]	2.2	[344]
			1.3–1.9	[326]		
Teflon	Teflon	Air			3.9	[345]
BSA	BSA	Water			0.4	[346]

Only measurements performed with AFM are listed.

Butt, et al, *Surface science reports* 59.1 (2005): 1-152.

• مقادیر ثابت هاماکر برای مواد مختلف

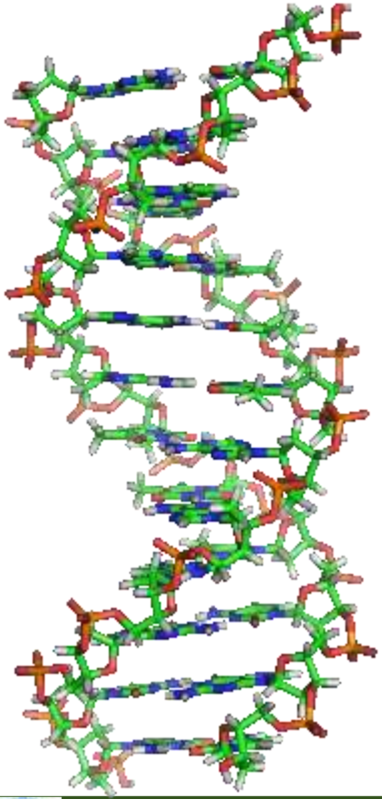
Table 4: Non-retarded Hamaker constants for two interacting media across a vacuum (air) (Source: intermolecular & Surface Forces, J. Israelachvili, Academic Press) [3]

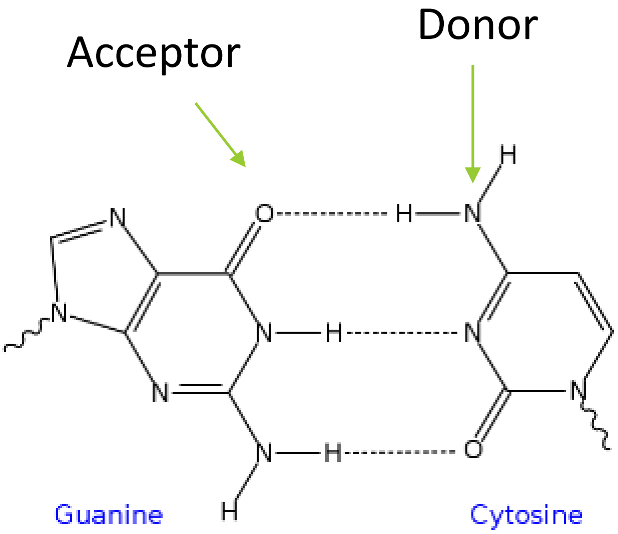
Medium	Dielectric constant ε	Refractive Index n	Absorption frequency[a] ν $(10^{15} s^{-1})$	Hamaker Constant $A_{medium/air/medium}$ (10^{-20})
Acetone	21	1.359	2.9	4.1
Benzene	2.28	1.501	2.1	5.0
Calcium Flouride	7.4	1.427	3.8	7.0
Carbon tetrachloride	2.24	1.460	2.7	5.5
Cyclohexane	2.03	1.426	2.9	5.2
Ethanol	26	1.361	3.0	4.2
Fused quartz	3.8	1.448	3.2	6.3
Hydrocarbon (crystal)	2.25	1.50	3.0	7.1
Iron oxide (Fe_3O_4)		1.97	3.0 est	21
Liquid He	1.057	1.028	5.9	0.057
Metals (Au, Ag, Cu)			3-5	25–40
Mica	7.0	1.60	3.0	10
n-Pentane	1.84	1.349	3.0	3.8
n-Octane	1.95	1.387	3.0	4.5
n-Dodecane	2.01	1.411	3.0	5.0
n-Tetradecane	2.03	1.418	2.9	5.0
n-Hexadecane	2.05	1.423	2.9	5.1
Polystyrene	2.55	1.557	2.3	6.5
Polyvinyl chloride	3.2	1.527	2.9	7.5
PTFE	2.1	1.359	2.9	3.8
Water	80	1.333	3.0	3.7

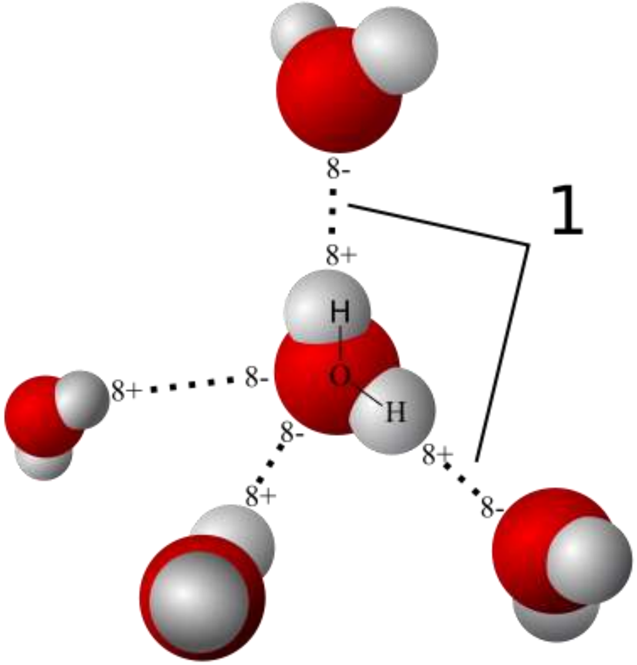
[a]UV absorption frequencies obtained from Cauchy plots mainly from Hough and White (1980) and H. Christenson (1983, thesis).

پیوندهای هیدروژنی

- یک پیوند هیدروژنی برهم کنش جاذبه ای بین یک اتم **هیدروژن قطبی** در یک مولکول و یک **اتم الکترونگاتیو** دیگر نظیر **اکسیژن، هیدروژن و فلورین** است.
- **باند هیدروژنی از باندهای وان در والسی قویتر ولی از باندهای یونی و کووالانسی ضعیف تر است.**







جدول الکترونگاتیویته عناصر مختلف

v·t·e

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale

› Atomic radius decreases › Ionization energy increases › Electronegativity increases ›

Group → / ↓ Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
* Lanthanoids			La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27	
** Actinoids			Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3	

Values are given for the elements in their most common and stable oxidation states.

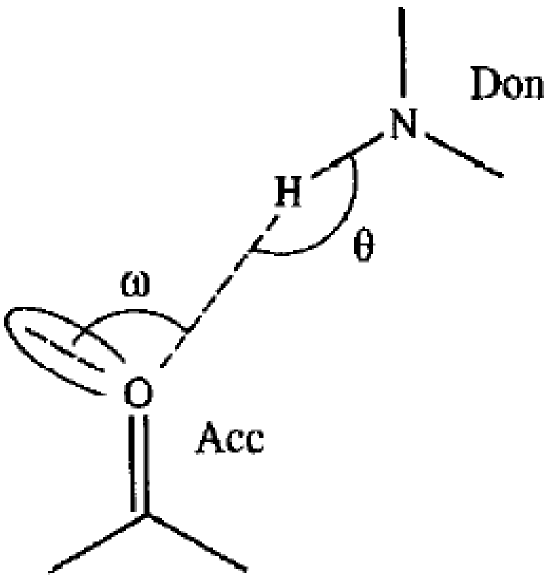
See also: Electronegativities of the elements (data page)

- وجود باند هیدروژنی در آب باعث می شود که **فاصله تعادلی اتمها ۱۵درصد نزدیکتر** به حالتی باشد که این باندها لحاظ نشده اند. پیوند هیدروژنی منجر به ایجاد دمای جوش بالا (۱۰۰ درجه سانتیگراد) در آب شده است.

- تابع پتانسیل استفاده شده برای مدلسازی پیوند هیدروژنی به صورت زیر است:

$$v(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^{10}}$$

- استفاده از این تابع منجر به افزایش دقت شبیه سازی می شود.
- گاهی برای افزایش دقت اثر زاویه بین باند هیدروژنی و باندهای جانبی نیز لحاظ می گردد.



$$v_{HB} = \left(\frac{A}{r^{12}_{H\ \ Acc}} - \frac{C}{r^{10}_{H\ \ Acc}}\right) \cos^2\theta_{Don\ \ H\ \ Acc} \cos^4\omega_{H\ \ Acc-LP}$$

قدرت باند هیدروژنی

- F−H···:F (161.5 kJ/mol or 38.6 kcal/mol)
- O−H···:N (29 kJ/mol or 6.9 kcal/mol)
- O−H···:O (21 kJ/mol or 5.0 kcal/mol)
- N−H···:N (13 kJ/mol or 3.1 kcal/mol)
- N−H···:O (8 kJ/mol or 1.9 kcal/mol)
- HO−H···:$OH^{+}{}_{3}$ (18 kJ/mol[10] or 4.3 kcal/mol; data obtained using molecular dynamics as detailed in the reference and should be compared to 7.9 kJ/mol for bulk water, obtained using the same molecular dynamics.)

مشتقات تابع انرژی مکانیک مولکولی جهت تعیین نیرو

- در بسیاری از روشهای مدلسازی مبتنی بر پتانسیلهای بین اتمی از جمله دینامیک مولکولی، برای محاسبه نیرو بایستی از انرژی پتانسیل سیستم مشتق گیری نمود.
- توابع انرژی به مختصات دکارتی تمام اتمهای سیستم وابسته هستند.
- محاسبه مشتقات نسبت به مختصات اتمی نیازمند استفاده از مشتقات زنجیره ای است.
- **مشتق گیری عددی از یک تابع پتانسیل همواره با دو نوع خطا همراه است:**
  - **خطای بریدن که ناشی از در نظر نگرفتن جملات مرتبه بالاتر در بسط تیلور است.**
  - **خطای گرد کردن که بدلیل ذخیره اعداد در تعداد محدودی از بیت های حافظه اتفاق می افتد.**
- خطای عددی بریدن با کاهش طول گام کاهش می یابد ولی خطای گرد کردن با کاهش طول گام افزایش می یابد بنابراین یک مقدار بهینه برای طول گام وجود دارد.
- استفاده از شکل تحلیلی مشتقات انرژی مناسب تر از استفاده از مشتق عددی است.

منابع خطا در مشتق گیری عددی (خطای بریدن + خطای گرد کردن)

یک تقریب تفاضل محدود به مشتق تابع f برابر است با:

$$f'(x) = \frac{f(x+h)-f(x)}{h} - \frac{h}{2} f''(x) + \cdots \approx \frac{f(x+h)-f(x)}{h}$$

این تقریب به عنوان مرتبه ی اول تقریب $f'(x)$ محسوب می شود و داریم:

$$f'_{fd}(x) = \frac{f(x+h)-f(x)}{h} \quad \Rightarrow \quad f'(x) = f'_{fd}(x) + O(h)$$

$O(h)$: *Truncation Error*

به عنوان مثال تابع $f(x)=e^x$ را در نظر بگیرید. داریم:

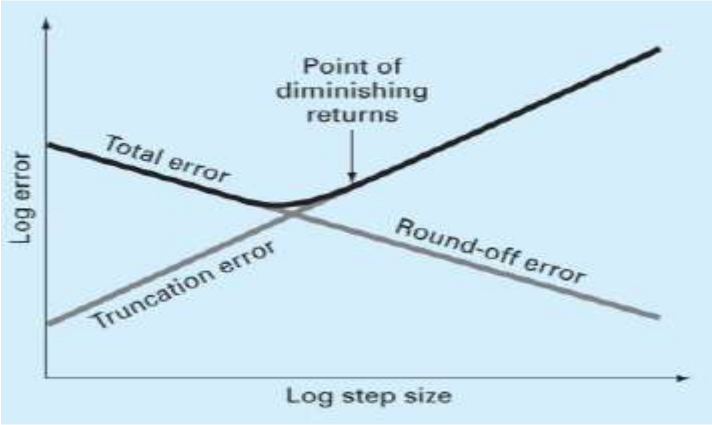
$$f(x)=e^x \Rightarrow f'(x)=e^x$$

لذا خطای نسبی تقریب مشتق برابر است با:

$$\text{Relative Error} = \frac{f'_{fd}(x)-f'(x)}{f'(x)} = \frac{f'_{fd}(x)-e^x}{e^x}$$

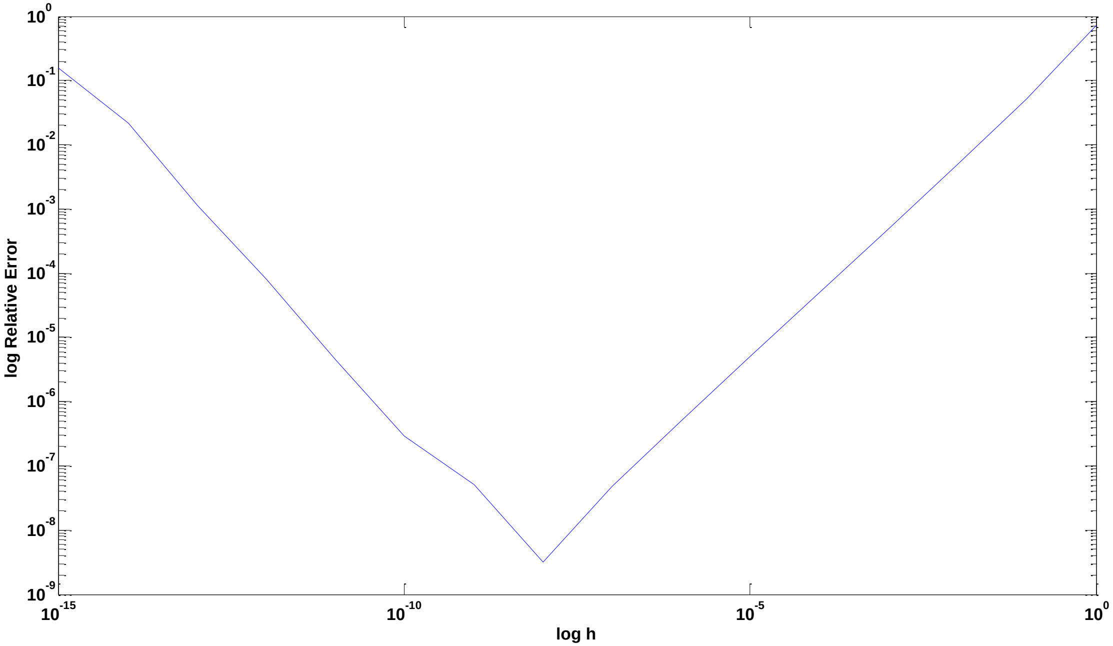
فرض کنید که در نقطه $x=2$ بخواهیم خطای نسبی را بر حسب h رسم کنیم. داریم:

انواع خطاهای عددی



(ادامه مثال قبل):

در شکل روبرو، مقدار خطای گردکردن و خطای بریدن و مجموع خطا بر حسب طول گام h برای مساله مشتق عددی رسم شده است.



در شکل مقابل مقدار خطا بر حسب طول گام مشتق گیری h برای تابع $f(x)=exp(x)$ رسم شده است.

مشتق گیری تحلیلی

- برای نمونه در یک تابع انرژی که به فاصله میان دو اتم بستگی دارد داریم:

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

$$\frac{\partial v}{\partial x_i} = \frac{\partial v}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}}$$

- مشتق گیری از تابع پتانسیل لنارد-جونز

$$\frac{\partial v}{\partial r_{ij}} = \frac{24\varepsilon}{r_{ij}} \left[-2\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} \right]$$

$$\mathbf{f}_{x_i} = (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \frac{24\varepsilon}{r_{ij}^2} \left[2\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} \right]$$

- مشتق گیری از ترم کشش پیوندی
- مشتق گیری از ترم خمش زاویه ای
- مشتق گیری از ترم پیچش زاویه ای و …

تعیین پارامترهای میدانهای نیرو

- یک میدان نیرو حتی اگر برای محاسبه ی انرژی بر هم کنش بین تعداد کمی مولکول توسعه یافته باشد دارای تعداد زیادی پارامتر (مانند ضرایب کششی، خمشی، پیچشی، ترکیبی، وان در والس، مقادیر بار جزئی و ...) می باشد. **فرآیند تعیین این پارامترها، پارامتری کردن میدان نیرو نامیده می شود.**
- ساختار و پیکربندی یک سیستم حساسیت بیشتری به پارامترهای غیر پیوندی و پیچشی نسبت به پارامترهای کششی و خمشی دارند.
- برای پارامتری کردن نیاز به مجموعه ای از داده ها داریم. روش های زیر برای تعیین داده ها موجود است:
  - **استفاده از داده های تجربی و انجام شبیه سازی مختلف جهت تعیین این پارامترها**
  - **استفاده از روشهای اسپکتروسکوپی مادون قرمز**
  - **استفاده از محاسبات مکانیک کوانتوم آغازین برای سیستمهای کوچک**

- معمولا پارامترهای وان در والس و الکترو استاتیکی از تطابق با **نتایج تجربی** و پارامترهای **پیچشی، خمشی و پیوندی** از محاسبات **مکانیک کوانتومی یا اسپکتروسکوپی** قابل استخراج هستند.
- پس از انتخاب شکل تابعی میدان نیرو و بدست آوردن داده های مورد نظر برای استفاده در پارامتری کردن آنها، دو روش عمده برای تعیین این پارامترها وجود دارد:
  - **سعی و خطا**: تغییر در پارامترها جهت انطباق هر چه بیشتر با داده ها
  - **استفاده از روش کمترین مربعات خطا:**

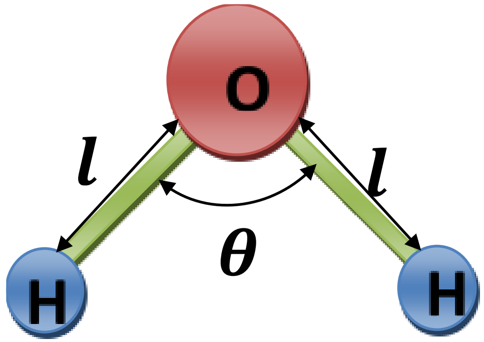
$$S(\mathbf{p})=\sum_{j=1}^{n}\frac{1}{\sigma_j^2}\left[f_j(\mathbf{q}_j,\mathbf{p})-F_j\right]^2$$

$$\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}=0$$

- $S(\mathbf{p})$: تابع هدف بهینه سازی
- σ_j: مقدار خطای اندازه گیری
- f_j: فرم تابعی کمیتی که اندازه گیری می شود
- $\mathbf{q}_j$: مجموعه مختصات نقاط اتمها و شرایط آزمایش
- $\mathbf{p}$: بردار پارامترهایی که بایستی تعیین شوند
- F_j: مقدار تجربی اندازه گیری شده در آزمایش **j** ام

- **مثال:** برای مدلسازی برهم کنش های داخل یک مولکول آب در شبیه سازی دینامیک مولکولی از پتانسیل های مکانیک مولکولی به فرم زیر استفاده می شود:

$$U(l,\theta) = k_1(l - l_0)^2 + \frac{1}{2}k_2(\theta - \theta_0)^2$$



در این رابطه l_0 طول تعادلی پیوند اکسیژن هیدروژن، l طول لحظه ای این پیوند و k_1 ضریب سختی این پیوند کششی است. همچنین θ_0 زاویه تعادلی بین دو پیوند اکسیژن-هیدروژن و θ زاویه لحظه ای این پیوند و k_2 ثابت خمشی پیوند است.

می خواهیم با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی ۴ پارامتر تابع پتانسیل یعنی l_0، k_1، θ_0 و k_2 را بیابیم. فرض کنید جدول زیر با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی تعیین و به ما داده شده است.

$U(l,\theta)$ $(kCal/mol)$	l $(Angstrom)$	θ (rad)
1.2558	1.5200	**1.7453**
0.0373	1.5200	**1.9199**
1.8650	1.5200	**2.0944**
1.2355	1.5250	**1.7453**
0.0170	1.5250	**1.9199**
1.8447	1.5250	**2.0944**
1.2378	1.5300	**1.7453**
0.0193	1.5300	**1.9199**
1.8470	1.5300	**2.0944**

- جهت تخمین پارامترها یک تابع خطا به صورت زیر لحاظ می شود:

$$E(l_0,\theta_0)=\sum_{i=1}^{9}\left(U_i-k_1(l_i-l_0)^2-\frac{1}{2}k_2(\theta_i-\theta_0)^2\right)^2$$

- مقادیر پارامترها پس از بهینه سازی تابع فوق به صورت زیر بدست می آیند:

$$k_1=0.7339$$

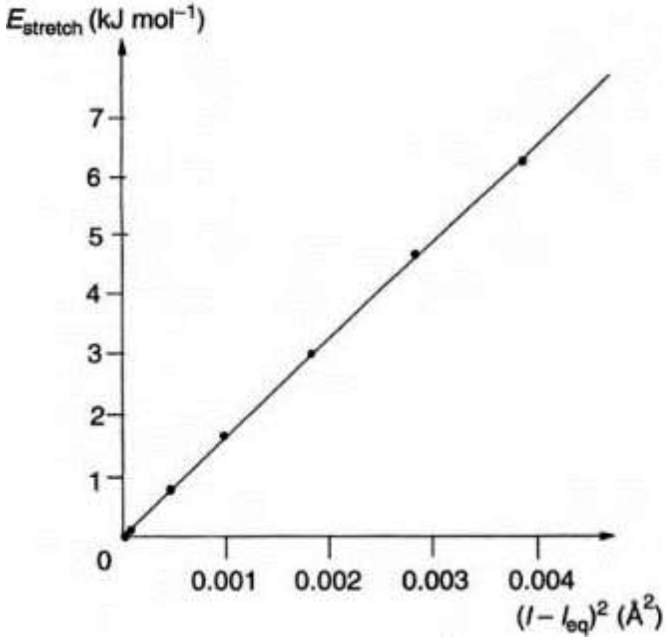
$$k_2=100.01$$

$$l_0=1.4159$$

$$\theta_0=1.9024$$

تعیین پارامترهای جمله ی کشش پیوندی

- برای تعیین پارامترهای یک **پتانسیل کشش پیوندی** به **طول تعادلی** و **ضریب سختی پیوند** احتیاج است.
- **طول تعادلی را می توان از روشهای تجربی مانند کریستالوگرافی اشعه ی X تعیین نمود.**
- **ضریب کشش پیوندی را می توان از روش اسپکتروسکوپی مادون قرمز تعیین نمود.**
- در اینجا مثالی از تعیین سختی با روشهای مکانیک کوانتومی برای پیوند C-C در مولکول اتان را بررسی می کنیم.



C-C length	$l - l_{eq}$	$(l - l_{eq})^2$	$E_{stretch}$ (kJ mol^{-1})
.538	0	0	0
.550	0.012	0.00014	0.29
.560	0.022	0.00048	0.89
.570	0.032	0.00102	1.86
.580	0.042	0.00176	3.15
.590	0.052	0.00270	4.75
.600	0.062	0.00384	6.67

$$k_{stretch}(C{-}C) = 1735\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ Å^{-2}}$$

اسپکتروسکوپی مادون قرمز

The Nature of Vibrational Spectroscopy

- همانطور که می دانیم **باندهای کووالانسی مولکولها صلب نیستند بلکه مانند فنر عمل می نمایند.**
- در دمای معمولی اتمهای متصل به باندها، ارتعاشات مختلفی دارند.
- انتقال بین حالتهای انرژی مختلف را می توان بوسیله جذب تشعشعات مادون قرمز توضیح داد که دارای فوتون هایی با انرژی مناسب هستند.
- طول موجی نوری که در آن جذب ارتعاشات صورت می گیرد به صورت زیر بدست می آید:

Bond Stiffness

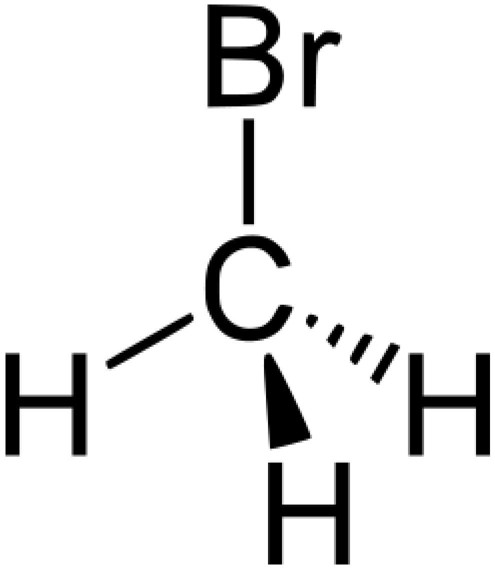
$$\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1 m_2}}$$

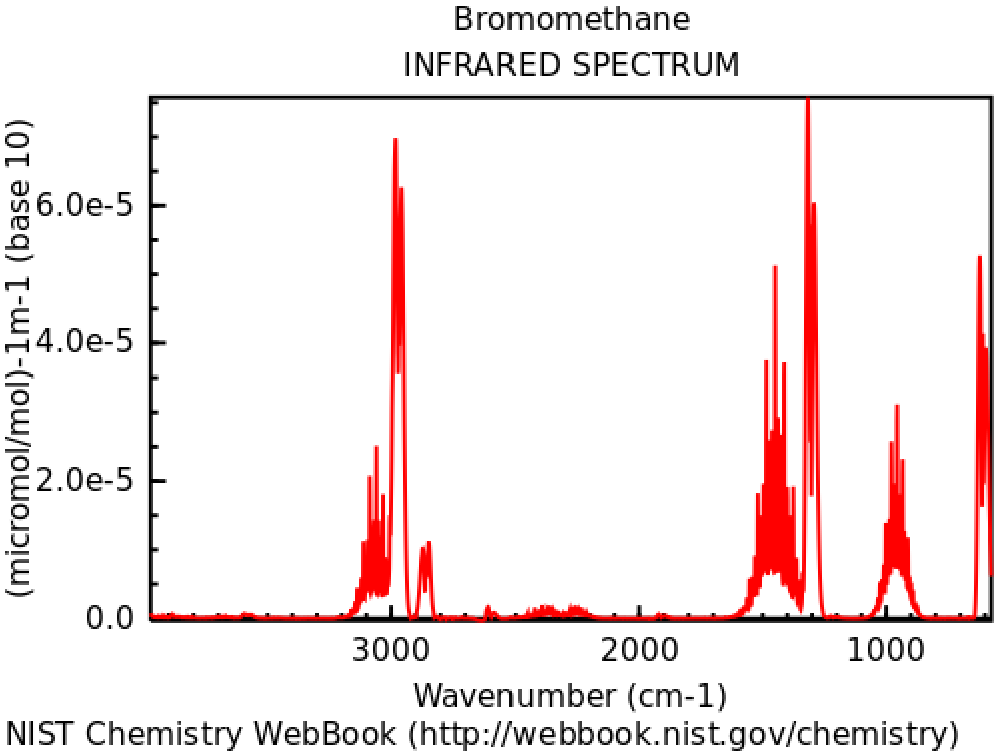
Light speed

- باند $C{=}N$ دارای ثابت فنریت تقریبا دو برابر باند $C\text{-}N$ و کمتر از ثابت فنریت باند $C\equiv N$ است. داریم:

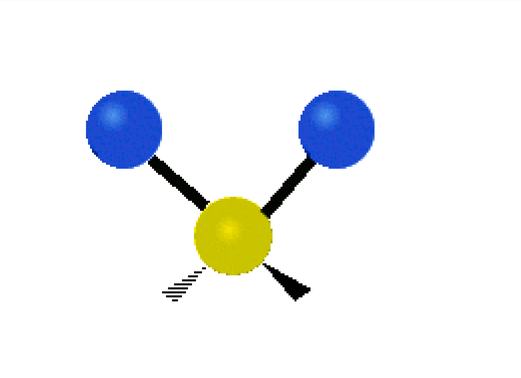
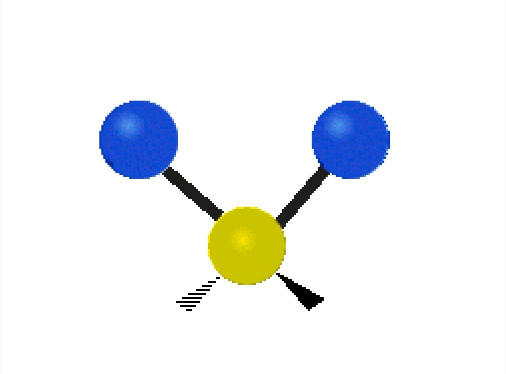
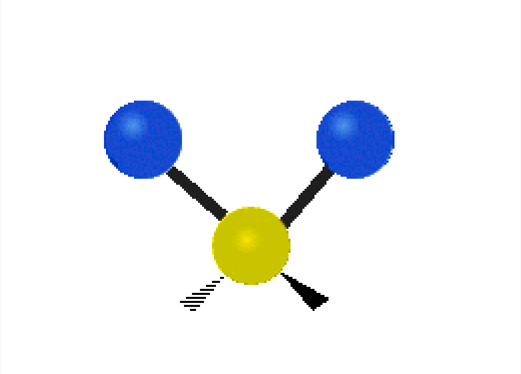
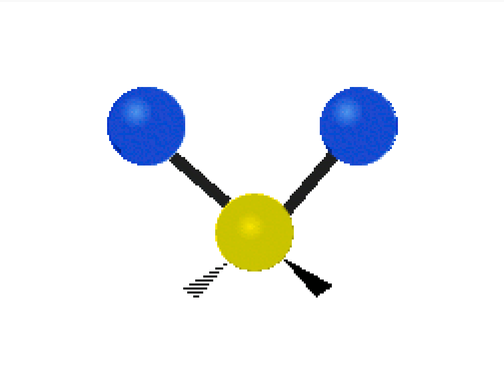
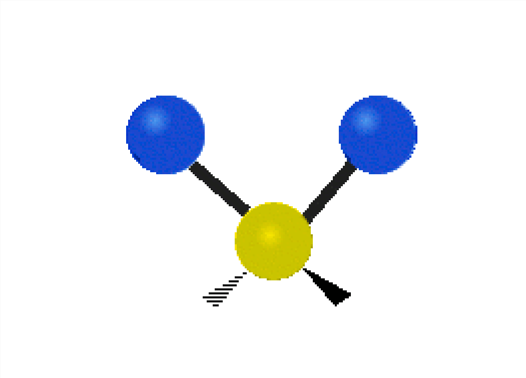
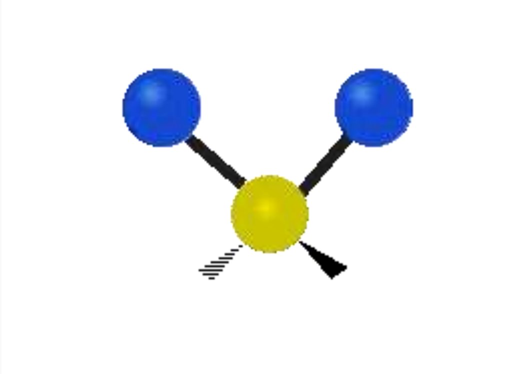
1100 cm^{-1} for C-N, to 1660 cm^{-1} for C=N, to 2220 cm^{-1} for C≡N

- **اسپکتروسکوپی مادون قرمز از این اصل استفاده می کند که مولکولها فرکانسهای خاصی از انرژی را که وابسته به ویژگی ساختاری آنها است جذب می نمایند.**
- این فرکانس ها، فرکانسهای تشدید باندهای مختلف درون مولکول است که به جرم اتمها و سختی فنریت اتصال دهنده اتم ها بستگی دارد.



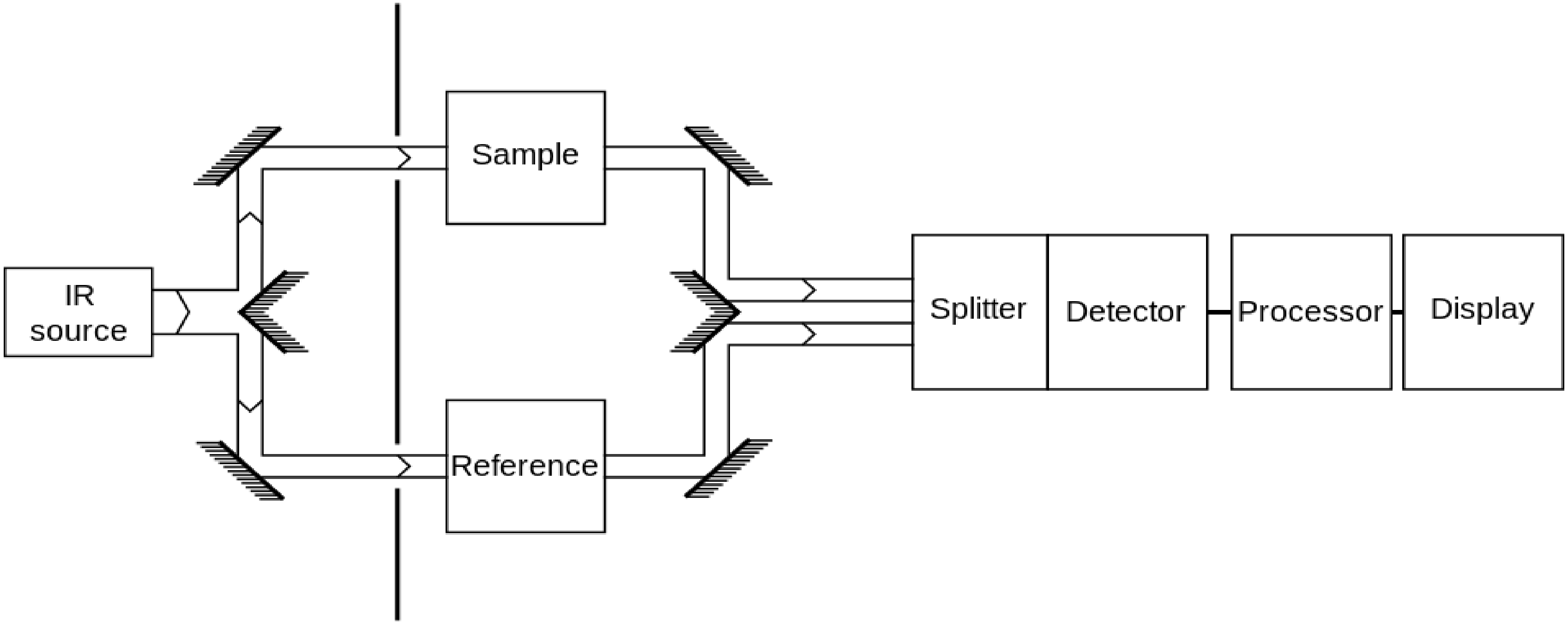


- **ارتعاشات در بخش CH_2 از مولکول CH_2X_2:** برای مولکول CH_2X_2 در کل ۹ مود ارتعاشی مختلف داریم که بخش CH_2 از مولکول CH_2X_2 نیز دارای ۶ نوع حرکت زیر هستند:

Symmetrical stretching	Antisymmetrical stretching	Scissoring
		
Rocking	Wagging	Twisting
		

روش اسپکتروسکوپی مادون قرمز

- در این روش طیف مادون قرمز نمونه مورد نظر با عبور دادن یک اشعه نور مادون قرمز از نمونه بدست می آید.
- شکل زیر شماتیک یک سیستم جذب اسپکتروسکوپی را نشان می دهد.

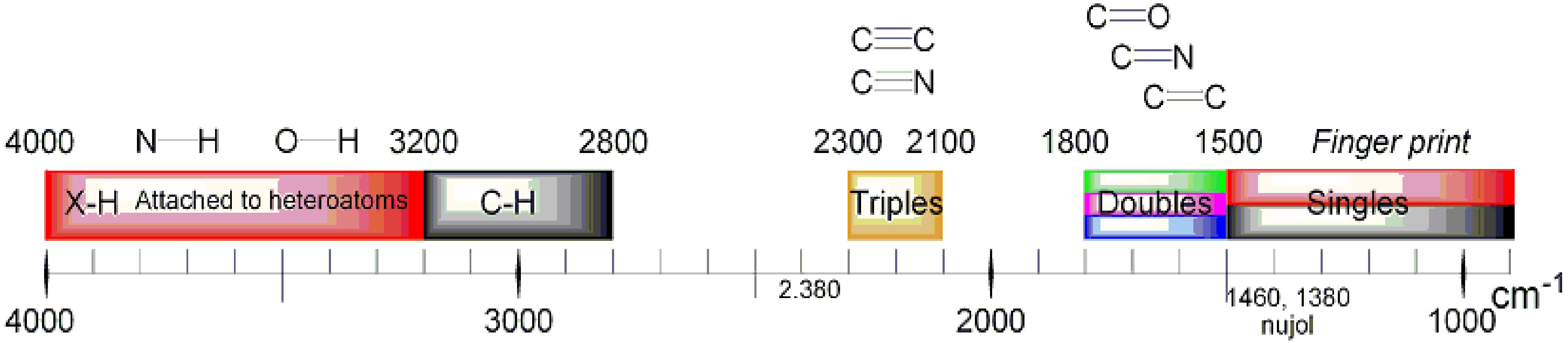


- استفاده از یک **اندازه گیری مرجع** باعث می شود که بتوان **اثرات ابزار** نظیر **منبع نور، شناساگر** و ... را حذف نمود.

باندهای جذب

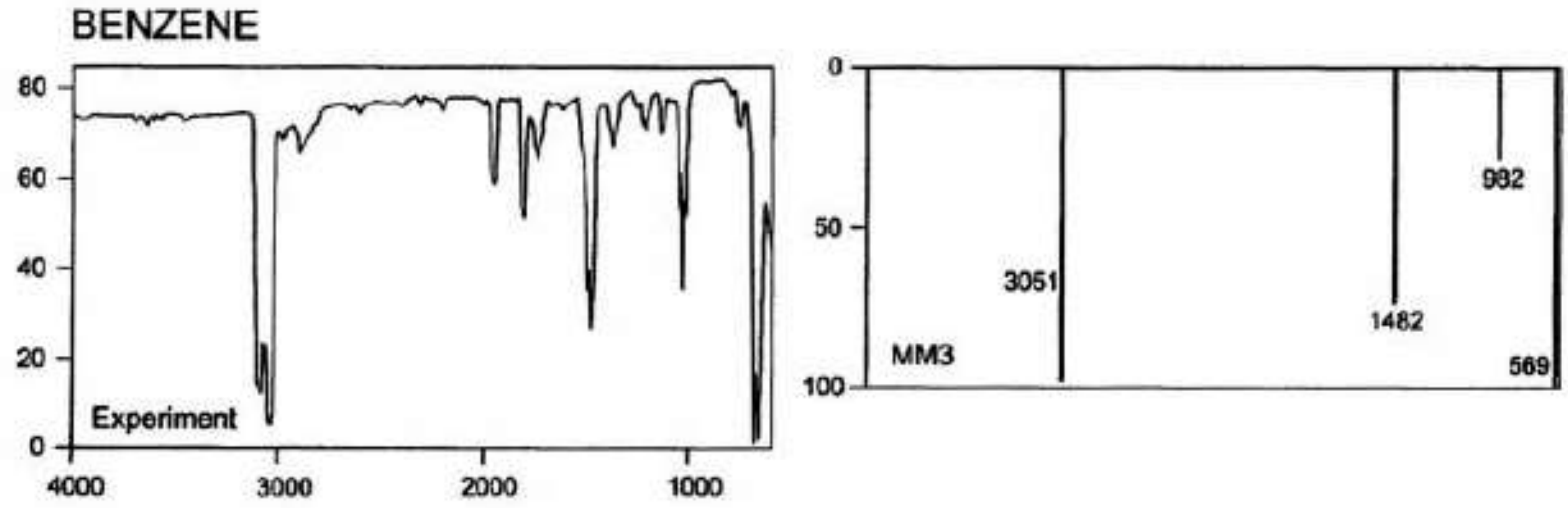
- اسپکتروسکوپی مادون قرمز می تواند برای تشخیص ساختارهای مختلف دارای باندهای کووالانسی استفاده گردد زیرا مقدار انرژی جذب شده و فرکانس های مربوطه خاصیت نمونه را آشکار می سازند.

- در زیر شکل مربوط به باندهای جذب آورده شده است.



تعیین فرکانس های طبیعی با استفاده از مکانیک مولکولی

- شکل زیر طیف جذب فرکانسهای مختلف را که به صورت تجربی و با استفاده از میدان نیرویی MM3 و روش مکانیک مولکولی برای بنزن تعیین شده است نشان می دهد.



کریستالوگرافی(بلورنگاری) Crystallography

- **کریستالوگرافی علم تعیین چیدمان اتمها در جامدات است.**
- از آنجایی که **طول موج نور مرئی** حدود ۴۰۰۰ تا ۷۰۰۰ آنگستروم است که حدود ۱۰۰۰ برابر بزرگتر از فواصل بین اتمها است، لذا تعیین اطلاعات در مورد چیدمان فضایی اتمها استفاده از **امواجی تابشی با طول موج های کوتاه تر نظیر اشعه X** را نیاز دارد. اشعه‌های ایکسی که برای پراش استفاده می‌شوند، معمولاً طول موجی در حدود ۰٫۰۵ الی ۲٫۵ آنگستروم دارند.
- تولید یک تصویر با استفاده از الگوهای پراش نیاز به علم ریاضیات قوی و روشهای تکراری برای مدلسازی دارد. در واقع ابتدا محققین یک ساختار برای ماده پیشنهاد می نمایند و سپس با مقایسه اطلاعات بدست آمده و تغییر ساختار پیشنهادی در نهایت به یک ساختار می رسند که دارای بیشترین تطابق با نتایج موجود است.
- کریستالوگرافی اشعه ایکس روش اصلی برای تعیین ساختارهای مولکولی در **ماکرومولکولهای بیولوژیکی بویژه پروتئین ها، اسید آمینه، DNA و RNA** است.

کاربرد کریستالوگرافی در بیولوژی

- سایت www.rcsb.org حاوی اطلاعات مربوط به پروتئین ها یا همان Protein Data Bank (PDB) است.

- مثلا اگر واژه ubiquitin را در سایت rcsb جستجو نماییم می توانیم اطلاعات مربوط به این پروتئین شامل مقاله مربوطه و اطلاعات مکانی به صورت فایل pdb را دریافت نماییم. نمونه فایل و جستجو

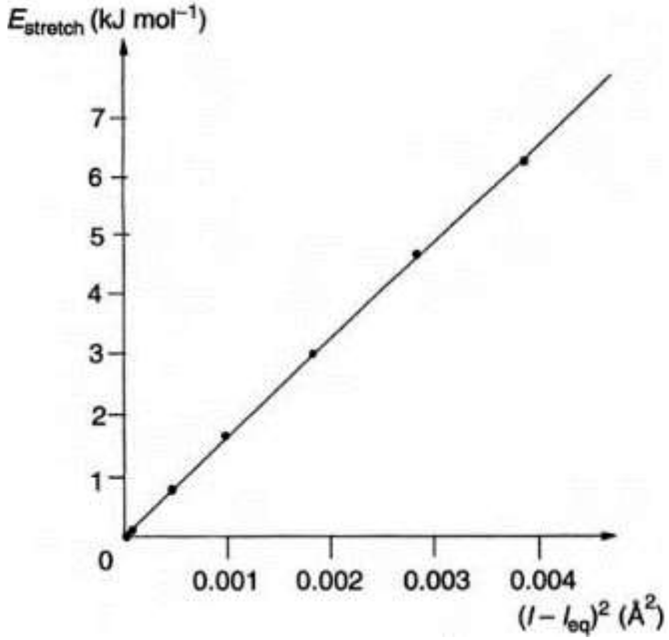
مثالی ساده از نمونه محاسبات میدان نیرویی

یک نمونه از محاسبات انرژی در میدان نیرو

- بررسی انرژی مولکول 2,2,3,3-tetramethylbutane $((CH_3)_3CC(CH_3)_3$ در دو حالت مختلف

تعیین پارامترهای جمله ی کشش پیوندی

- در اینجا مثالی از تعیین سختی با روشهای مکانیک کوانتومی برای پیوند C-C در مولکول اتان را بررسی می کنیم.



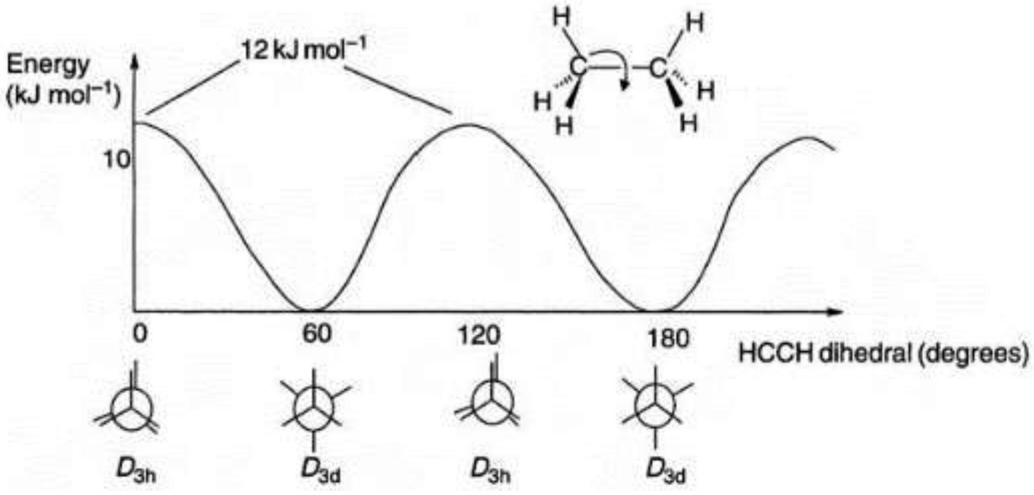
$$k_{stretch}(\text{C–C}) = 1735\ \text{kJ mol}^{-1}\,\text{Å}^{-2}$$

- **پارامتری کردن جمله خمش زاویه ای:** با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی مقادیر زاویه ی تعادلی و سختی خمشی برای پیوند H-C-C در اتان به صورت زیر حاصل شده است:

$$a_{eq}(\mathrm{HCC}) = 110.7^\circ$$

$$k_{bend}(\mathrm{HCC}) = 0.093\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ degree^{-2}}$$

- **پارامتری کردن جمله پیچش زاویه ای:** با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی (شکل زیر) معادله انرژی به صورت خواهد بود:



$$V = 6\left[1+\cos(3\theta+180)\right]$$

- پارامترهای پیچشی برای زاویه پیچش حول محور مرکزی مولکول بوتان

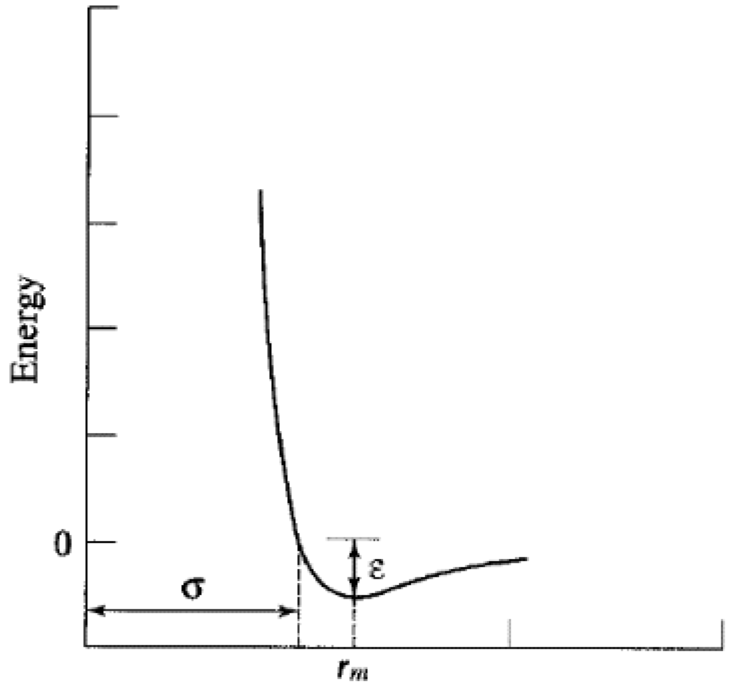
$$E_{\text{torsion}}(\mathrm{CH_3CH_2{-}CH_2CH_3}) = k_0 + \sum_{r=1}^{4} k_r[1 + \cos(r\theta)]$$

with $k_0 = 20.1$, $k_1 = -4.7$, $k_2 = 1.91$, $k_3 = -7.75$, $k_4 = 0.58$. Experimental energy values at 30°, 90°, and 150° were interpolated from those at 0°, 60°, 120°, and 180°; energies are in kJ mol^{-1}

θ (degrees)	E (calculated)	E (experimental)
0	0.15	0
30	6.7	7.0
60	14	14
90	8.8	9.0
120	3.5	3.3
150	15	15
180	25	25

پارامتری کردن برهم کنشهای غیرپیوندی (پتانسیل لنارد-جونز)

- برای پارامتری کردن معادله لنارد جونز بر اساس مکانیک کوانتومی بایستی دو اتم را در فواصل مختلف قرار داد و نمودار انرژی بر حسب فاصله را رسم نمود:



$$v(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

- یا به فرم زیر:

$$E_{\text{nonbond}} = k_{\text{nb}}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

- البته می توان مقادیر σ , k_{nb} از روشهای تجربی نیز بدست آورد. برای نمونه پارامترهای لنارد-جونز بدست آمده بین دو گروه متیل به صورت زیر است:

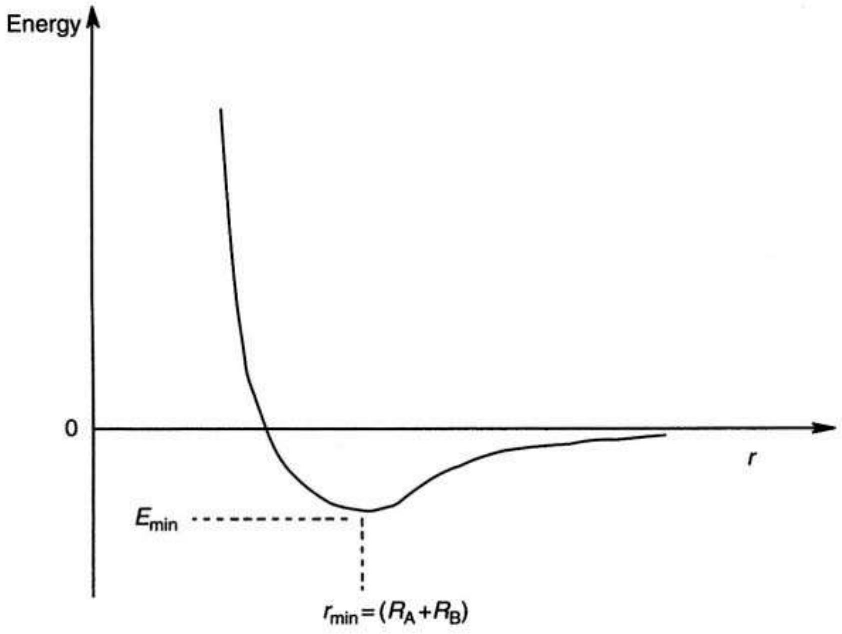
$k_{\text{nb}} = 4.7\ \text{kJ mol}^{-1}$ $\qquad \sigma = 3.85\ \text{Å}$

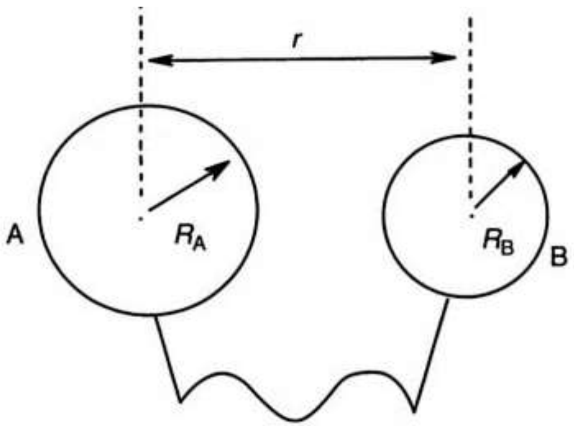
روشی جهت تخمین σ

- یک روش برای تخمین σ استفاده از شعاع وان دروالسی اتمهاست:

$$\sigma = 2^{-1/6} r_{min}$$

$$r_{min} = (R_A + R_B) \Rightarrow 2^{1/6}\sigma = (R_A + R_B) \Rightarrow \sigma = 2^{-1/6}(R_A + R_B) = 0.89(R_A + R_B)$$





مقادیر شعاع وان در والسی برای اتم های مختلف

Hydrogen	120.pm	Carbon	170.pm	Krypton	202.pm
Zinc	139.pm	Silver	172.pm	Lead	202.pm
Helium	140.pm	Magnesium	173.pm	Tellurium	206.pm
Copper	140.pm	Chlorine	175.pm	Silicon	210.pm
Fluorine	147.pm	Platinum	175.pm	Xenon	216.pm
Oxygen	152.pm	Phosphorus	180.pm	Tin	217.pm
Neon	154.pm	Sulfur	180.pm	Sodium	227.pm
Nitrogen	155.pm	Lithium	182.pm	Potassium	275.pm
Nickel	163.pm	Uranium	186.pm	Indium	193.pm
Palladium	163.pm	Gallium	187.pm	Thallium	196.pm
Gold	166.pm	Argon	188.pm	Iodine	198.pm
Selenium	190.pm				

خلاصه پارامتری کردن میدان نیرویی

$$E_{\text{stretch}}(\text{C–C}) = 1735(l - 1.538)^2$$

$$E_{\text{stretch}}(\text{C–H}) = 1934(l - 1.083)^2$$

$$E_{\text{bend}}(\text{HCH}) = 0.093(a - 110.7)^2$$

$$E_{\text{bend}}(\text{CCC}) = 0.110(a - 112.5)^2$$

$$E_{\text{torsion}}(\text{CH}_3\text{CCCH}_3) = k_0 + \sum_{r=1}^{4} k_r[1 + \cos(r\theta)]$$

$$E_{\text{nonbond}}(\text{CH}_3/\text{CH}_3) = 4.7\left[\left(\frac{3.85}{r}\right)^{12} - \left(\frac{3.85}{r}\right)^{6}\right]$$

- انرژی ساختار اول:

$$\sum_{\text{bonds}} E_{\text{stretch}}(\text{C–C}) = 7 \times 1735(1.538 - 1.538)^2 = 0$$

$$\sum E_{\text{stretch}}(\text{C–H}) = 18 \times 1934(1.083 - 1.083)^2 = 0$$

$$\sum_{\text{angles}} E_{\text{bend}}(\text{HCH}) = 18 \times 0.093(110.7 - 110.7)^2 = 0$$

$$\sum_{\text{angles}} E_{\text{bend}}(\text{CCC}) = 12 \times 0.110(112.5 - 112.5)^2 = 0$$

$$\sum_{\text{dihedrals}} E_{\text{torsion}}(\text{CH}_3\text{CCCH}_3) = 6 \times 3.5 = 21.0$$

$$\sum_{\text{nonbond}} E_{\text{nonbond}}(\text{anti–CH}_3/\text{CH}_3) + \sum_{\text{nonbond}} E_{\text{nonbond}}(\text{gauche–CH}_3/\text{CH}_3)$$

$$= 3 \times 4.7\left[\left(\frac{3.85}{3.931}\right)^{12} - \left(\frac{3.85}{3.931}\right)^{6}\right] + 6 \times 4.7\left[\left(\frac{3.85}{3.065}\right)^{12} - \left(\frac{3.85}{3.065}\right)^{6}\right]$$

$$= 3 \times (-0.487) + 6 \times (54.05) = -1.463 + 324.3$$

$$= 323\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{total}} = E_{\text{stretch}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{torsion}} = 0 + 0 + 21.0 + 323\ \text{kJ mol}^{-1} = 344\ \text{kJ mol}^{-1}$$

- انرژی ساختار دوم:

$$\sum_{\text{bonds}} E_{\text{stretch}}(\text{C–C}) = 6 \times 1735(1.538 - 1.538)^2 + 1 \times 1735(1.600 - 1.538)^2$$
$$= 0 + 6.67 = 6.67\,\text{kJ mol}^{-1}$$

$$\sum_{\text{bonds}} E_{\text{stretch}}(\text{C–H}) = 18 \times 1934(1.083 - 1.083)^2 = 0$$

$$\sum_{\text{angles}} E_{\text{bend}}(\text{HCH}) = 18 \times 0.093(110.7 - 110.7)^2 = 0$$

$$\sum_{\text{angles}} E_{\text{bend}}(\text{CCC}) = 12 \times 0.110(112.5 - 112.5)^2 = 0$$

$$\sum_{\text{dihedrals}} E_{\text{torsion}}(\text{CH}_3\text{CCCH}_3) = 6 \times 3.5 = 21.0$$

$$\sum_{\text{nonbond}} E_{\text{nonbond}}(\text{anti–CH}_3/\text{CH}_3) + \sum_{\text{nonbond}} E_{\text{nonbond}}(\text{gauche–CH}_3/\text{CH}_3)$$
$$= 3 \times 4.7\left[\left(\frac{3.85}{3.974}\right)^{12} - \left(\frac{3.85}{3.974}\right)^{6}\right] + 6 \times 4.7\left[\left(\frac{3.85}{3.120}\right)^{12} - \left(\frac{3.85}{3.120}\right)^{6}\right]$$
$$= 3 \times (-0.673) + 6 \times (41.97) = -2.019 + 251.8$$
$$= 250\,\text{kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{total}} = E_{\text{stretch}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{torsion}} = 6.67 + 0 + 21.0 + 250 = 277\,\text{kJ mol}^{-1}$$

- اختلاف انرژی دو ساختار:

$$E(\text{structure 2}) - E(\text{structure 1}) = 277 - 344 = -67\,\text{kJ mol}^{-1}$$

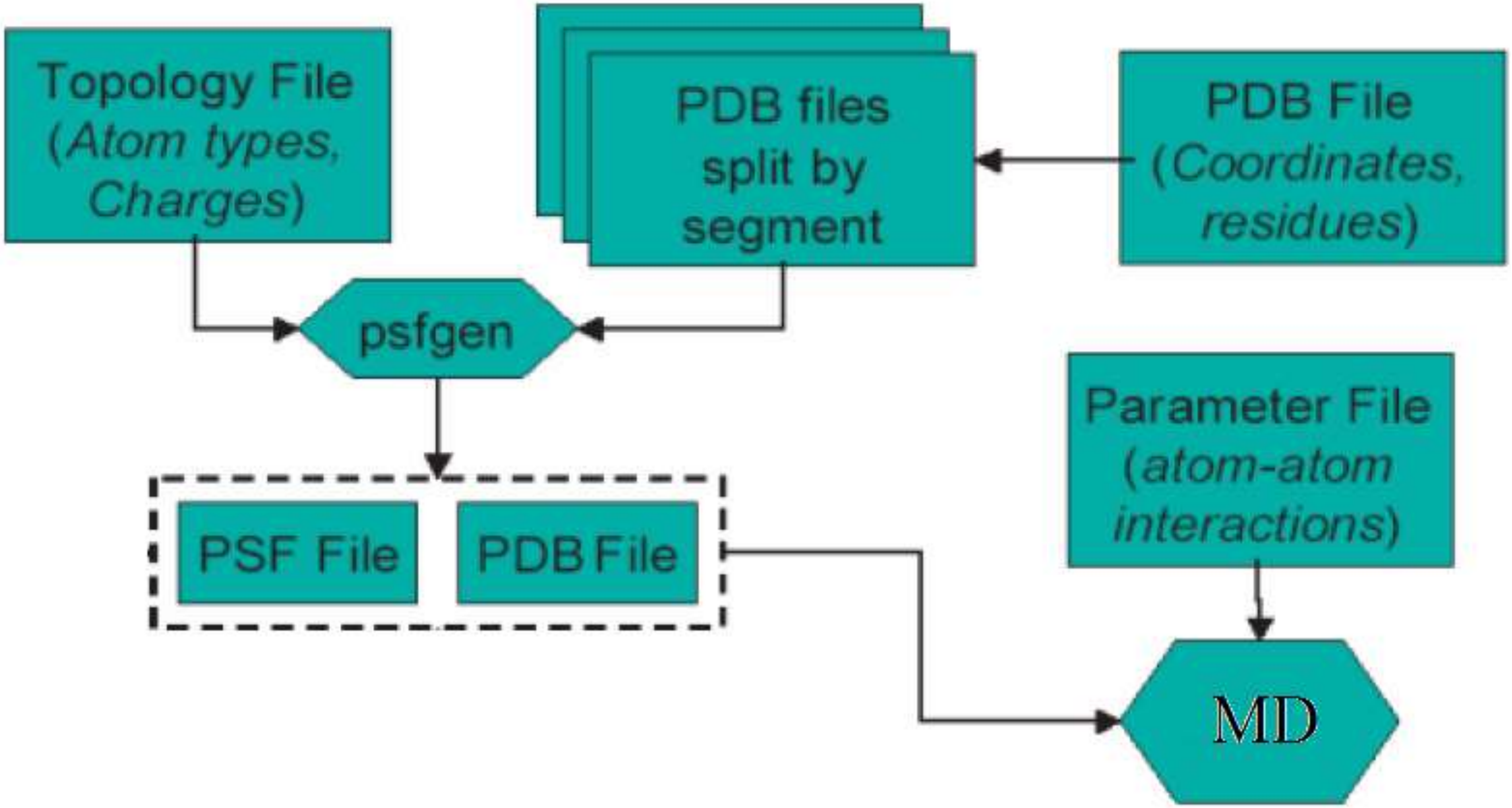
- این محاسبات نشان می دهد که کشیده شدن پیوند C-C در مولکول ۲،۲،۳،۳- تترا متیل بوتان از طول طبیعی ۱/۵۳۸ آنگسترم (ساختار ۱) به طول غیر طبیعی ۱/۶۰۰ آنگستروم (ساختار ۲)، انرژی پتانسیل را به اندازه ۶۷ کیلو ژول بر مول کاهش می دهد که ناشی از آزاد شدن برهمکنشهای غیر پیوندی است.
- محاسبه با استفاده از میدان نیروی دقیق MM3 برای سیستم مورد مطالعه در اینجا اختلاف انرژی ۵۴ کیلوژول بر مول بین ساختار تقریبا استاندارد مانند ساختار ۱ و یک ساختار کاملا بهینه شده با طول پیوند C-C مرکزی ۱/۵۷۶ آنگستروم می دهد.

معرفی CHARMM و فایلهای لازم برای اجرای شبیه سازی های در نرم افزار NAMD به عنوان نمونه ای از میدان نیرویی

اطلاعات و فایل های لازم جهت شبیه سازی دینامیک مولکولی بر اساس میدانهای نیرویی

- جهت انجام شبیه سازی دینامیک مولکولی برای یک سیستم نیاز است که مکان تمام اتمهای سیستم، جرم اتمها، بار جزئی هر یک از آنها، اتصالات بین آنها، پارامترهای میدان نیرویی به طور کامل معلوم باشند.
- برای دانستن مکان تک تک اتمها از فایلهای PDB استفاده می شود.
- برای دانستن بار جزئی روی اتمها، جرم اتمها و اتصالات بین آنها از فایل PSF استفاده می شود.
- برای انواع اسیدهای آمینه، اسیدهای نئوکلیتید و ... اطلاعات مربوط ساختار بخشهای مختلف و اتصالات در فایل توپولوژی آمده است.
- اطلاعات مربوط به پارامترهای میدان نیرویی در فایل پارامتر آمده اند.

فلوچارت مربوط به نقش بخشهای مورد نیاز جهت انجام شبیه سازی



فایل PDB

- برای دیدن فایل pdb (Protein Data Bank) مولکولها کافی است به سایت (http://www.rcsb.org/pdb/) مراجعه نمایید.
- در فایل pdb اطلاعات نظیر **اسم اتمها، مختصات کارتزین اتمها، رسیجو مربوطه** آورده شده اند.
- کلمهATOM در ابتدای خط مشخص می کند که این خط اطلاعات مربوط به یک اتم را که شامل شماره، نام اتم، نام رزیجو، شماره رزیجو، مختصات های x، y و z هستند را شامل می شود.
- با توجه به **محدودیت های روش های کریستالوگرافی اشعه ایکس** مکان برخی اتم ها در فایل pdb تهیه شده برای بیومولکول وجود ندارد.
- نرم افزارهایی مانند VMD و NAMD فقط با خطوطی سر و کار دارند که با کلمه ATOM یا HETATOM شروع شده باشند.

نمونه ای از فایل PDB مربوط به پروتئین یوبیکوئیتین

Atom ID
شماره اتم

Atom Name
نام اتم

Residue Name
نام رزیجو

Residue ID
شماره رزیجو

x, y, and z coordinates

occupancy

temperature factor (called beta)

segment name

line number

ATOM	1	N	MET	1	27.340	24.430	2.614	1.00	9.67	1UBQ	71
ATOM	2	CA	MET	1	26.266	25.413	2.842	1.00	10.38	1UBQ	72
ATOM	3	C	MET	1	26.913	26.639	3.531	1.00	9.62	1UBQ	73
ATOM	4	O	MET	1	27.886	26.463	4.263	1.00	9.62	1UBQ	74
ATOM	5	CB	MET	1	25.112	24.880	3.649	1.00	13.77	1UBQ	75
ATOM	6	CG	MET	1	25.353	24.860	5.134	1.00	16.29	1UBQ	76
ATOM	7	SD	MET	1	23.930	23.959	5.904	1.00	17.17	1UBQ	77
ATOM	8	CE	MET	1	24.447	23.984	7.620	1.00	16.11	1UBQ	78
ATOM	9	N	GLN	2	26.335	27.770	3.258	1.00	9.27	1UBQ	79
ATOM	10	CA	GLN	2	26.850	29.021	3.898	1.00	9.07	1UBQ	80
ATOM	11	C	GLN	2	26.100	29.253	5.202	1.00	8.72	1UBQ	81
ATOM	12	O	GLN	2	24.865	29.024	5.330	1.00	8.22	1UBQ	82
ATOM	13	CB	GLN	2	26.733	30.148	2.905	1.00	14.46	1UBQ	83
ATOM	14	CG	GLN	2	26.882	31.546	3.409	1.00	17.01	1UBQ	84
ATOM	15	CD	GLN	2	26.786	32.562	2.270	1.00	20.10	1UBQ	85
ATOM	16	OE1	GLN	2	27.783	33.160	1.870	1.00	21.89	1UBQ	86
ATOM	17	NE2	GLN	2	25.562	32.733	1.806	1.00	19.49	1UBQ	87

- اگر فایل pdb را با نرم افزار VMD باز کنیم و مجددا ذخیره نماییم تمام دستورات HETATOM با ATOM جایگزین می شوند. همچنین مکان خالی بین نام رزیجو و شماره رزیجو با شماره زنجیره به صورت X جایگزین می گردد. و شماره خط نیز حذف می شود.
- شکل زیر فایل ذخیره شده pdb در VMD است.

```
ATOM      1  N   MET X   1      27.340  24.430   2.614  1.00  9.67      1UBQ
ATOM      2  CA  MET X   1      26.266  25.413   2.842  1.00 10.38      1UBQ
ATOM      3  C   MET X   1      26.913  26.639   3.531  1.00  9.62      1UBQ
```

فایل PSF (protein structure file)

- فایل psf شامل تمام اطلاعات ویژه مولکول است که برای اعمال میدان نیرویی خاص به یک سیستم مولکولی استفاده می شود.
- میدان نیرویی CHARMM به این صورت عمل می کند که دارای یک فایل توپولوژی جهت تولید فایل PSF است و دارای یک فایل پارامتر جهت تعیین ضرایب و مقادیر پارامترهای ظاهر شده در میدان نیرویی است.
- فایل psf دارای بخش های اصلی زیر است:
  - **اتمها**
  - **باندها**
  - **زوایا**
  - **دایهدرال ها**
  - **نامتعارف ها**
  - **جملات ترکیبی**

بخش مربوط به بار و جرم اتم ها در فایل psf

- شکل زیر بخشی از فایل psf پروتئین یوبیکوئیتین را نمایش می دهد:

Residue ID
شماره رزیجو

segment name

Residue Name
نام رزیجو

charge

```
1231 !NATOM
   1 U    1    MET  N    NH3  -0.300000   14.0070
   2 U    1    MET  HT1  HC    0.330000    1.0080
   3 U    1    MET  HT2  HC    0.330000    1.0080
   4 U    1    MET  HT3  HC    0.330000    1.0080
   5 U    1    MET  CA   CT1   0.210000   12.0110
   6 U    1    MET  HA   HB    0.100000    1.0080
   7 U    1    MET  CB   CT2  -0.180000   12.0110
```

Atom ID
شماره اتم

Atom Name
نام اتم

Atom type
نوع اتم

mass

بخش مربوط به باند، زوایا و ...

```
1237 !NBOND: bonds
   1       5       2       1       3       1       4       1
   5       6       7       5       7       8       7       9
  10       7      10      11      10      12      13      10


2257 !NTHETA: angles
   1       5       6       1       5      18       2       1       5
   2       1       4       2       1       3       3       1       5
   3       1       4       4       1       5       5      18      19


3293 !NPHI: dihedrals
   1       5       7      10       1       5       7       8
   1       5       7       9       1       5      18      20
   1       5      18      19       2       1       5       7
```

```
204 !NIMPHI: impropers
 18      5     20     19     20     18     22     21
 30     32     27     31     30     27     32     31
 32     30     33     34     32     30     34     33


74 !NCRTERM: cross-terms
    18     20     22     35     20     22     35     37
    35     37     39     54     37     39     54     56
    54     56     58     74     56     58     74     76
```

- **ترتیب اتمها** **در باند مهم نیست ولی ترتیب اتمها در زوایا، دایهدرال و نامتعارف مهم است.**
- **باند و نامتعارف** در فایل توپولوژی به **صورت صریح** ذکر شده اند لذا در فایل psf هم همان ترتیب را دارند ولی جملات زاویه و دایهدرال به صورت خودکار تولید می شوند و بنابراین بر اساس نظمی مرتب می شوند.
- نمونه فایل psf

فایل توپولوژی topology file

- فایل توپولوژی شامل تمام اطلاعاتی است که بتواند لیستی از نامهای رزیجوها را به فایل ساختاری psf تبدیل نماید.
- فایل توپولوژی مشخص می نماید که **کدام باندها از طریق پیوندهای شیمیایی به یکدیگر متصل هستند.**
- اگر ما لیست کاملی از اتمهایی که با هم باند دارند را داشته باشیم، اینکه بین کدام ۳ اتم زاویه و بین کدام ۴ اتم پیچش (دایهدرال) وجود دارد کاملا قابل تعیین است.
- لذا در **فایل توپولوژی اطلاعات زاویه و پیچش (به علت تکراری و اضافی بودن اطلاعات) وجود ندارند.**
- اما اطلاعات مربوط به تبادلات نامتعارف Improper Interaction بایستی در فایل توپولوژی معلوم گردد تا بخش هایی از مولکول مورد نظر را صفحه ای نگه دارد. به عنوان مثال **باند پپتاید اسید آمینه بایستی صفحه ای** بماند.

- بخش ابتدایی یک فایل توپولوژی بیانگر این است که این فایل شامل اطلاعات چه نوع مولکولی شامل پروتئین، اسید آمینه، لیپیدها و ... هستند.

```
*> CHARMM22 All-Hydrogen Topology File for Proteins and Lipids <<
*>>>>>> Includes phi, psi cross term map (CMAP) correction <<<<<<
*>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>    July 2004    <<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<
* All comments to ADM jr. via the CHARMM web site: www.charmm.org
*               parameter set discussion forum
*
31  1
```

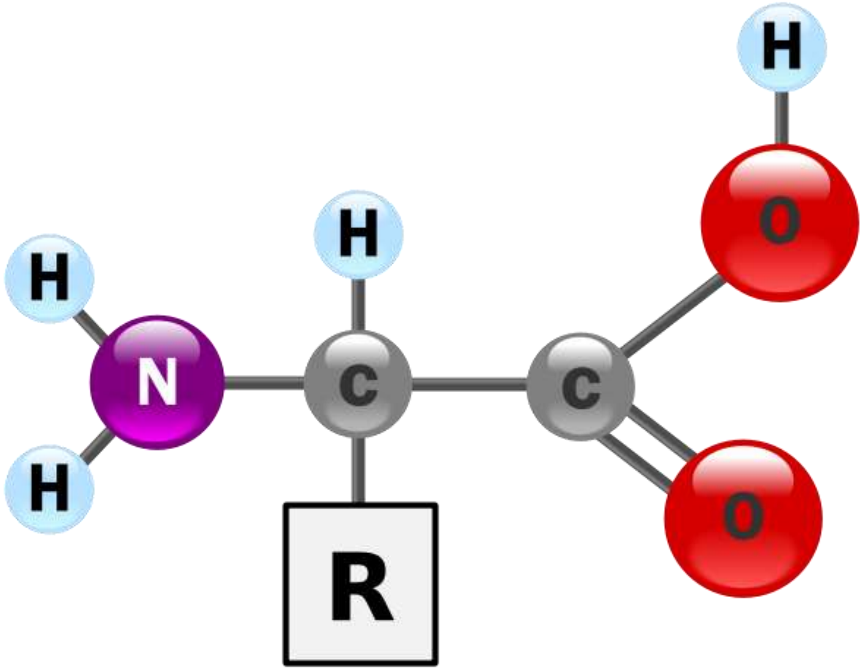
- عدد "31 1" ورژن برنامه چارم برای تولید فایل را نمایش می دهد.

- بخش بعدی اطلاعات مربوط به مراجع مربوطه استفاده شده است.

```
! references
!
!PROTEINS
!
!MacKerell, A.D., Jr,. Feig, M., Brooks, C.L., III, Extending the
!treatment of backbone energetics in protein force fields: limitations
!of gas-phase quantum mechanics in reproducing protein conformational
!distributions in molecular dynamics simulations, Journal of
!Computational Chemistry, 25: 1400-1415, 2004.
!
!MacKerell, Jr., A. D.; Bashford, D.; Bellott, M.; Dunbrack Jr., R.L.;
```

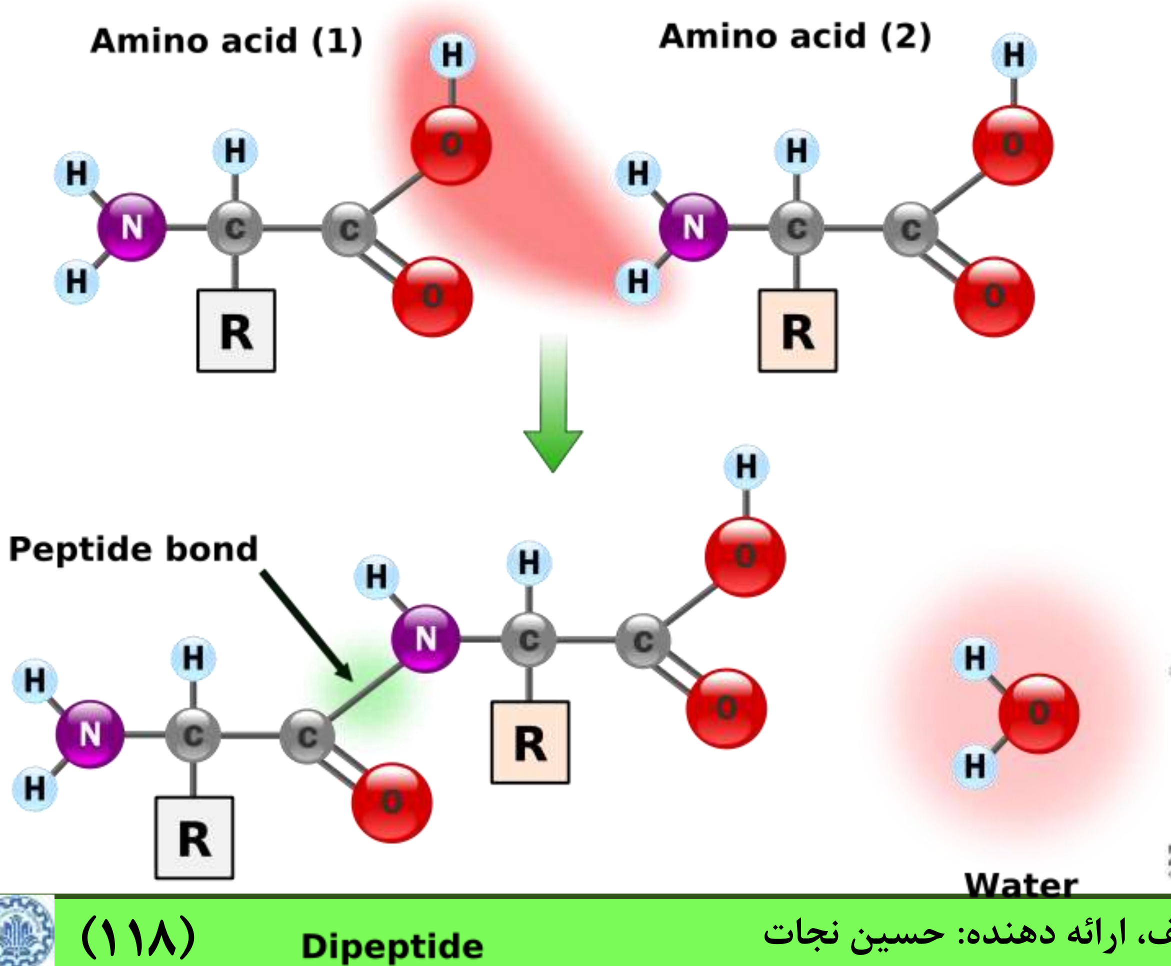
اسید آمینه Amino acids

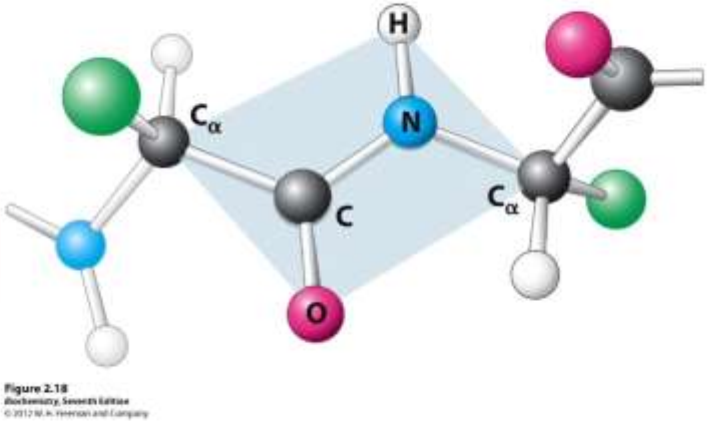
- اسیدهای آمینه ترکیبات آلی مهم بیولوژیکی هستند که از **آمینه ($-NH_2$)** و گروه **اسید کربوکسیلیک ($-COOH$)** تشکیل شده اند که همراه با یک **گروه زنجیره جانبی** تشکیل شده است.



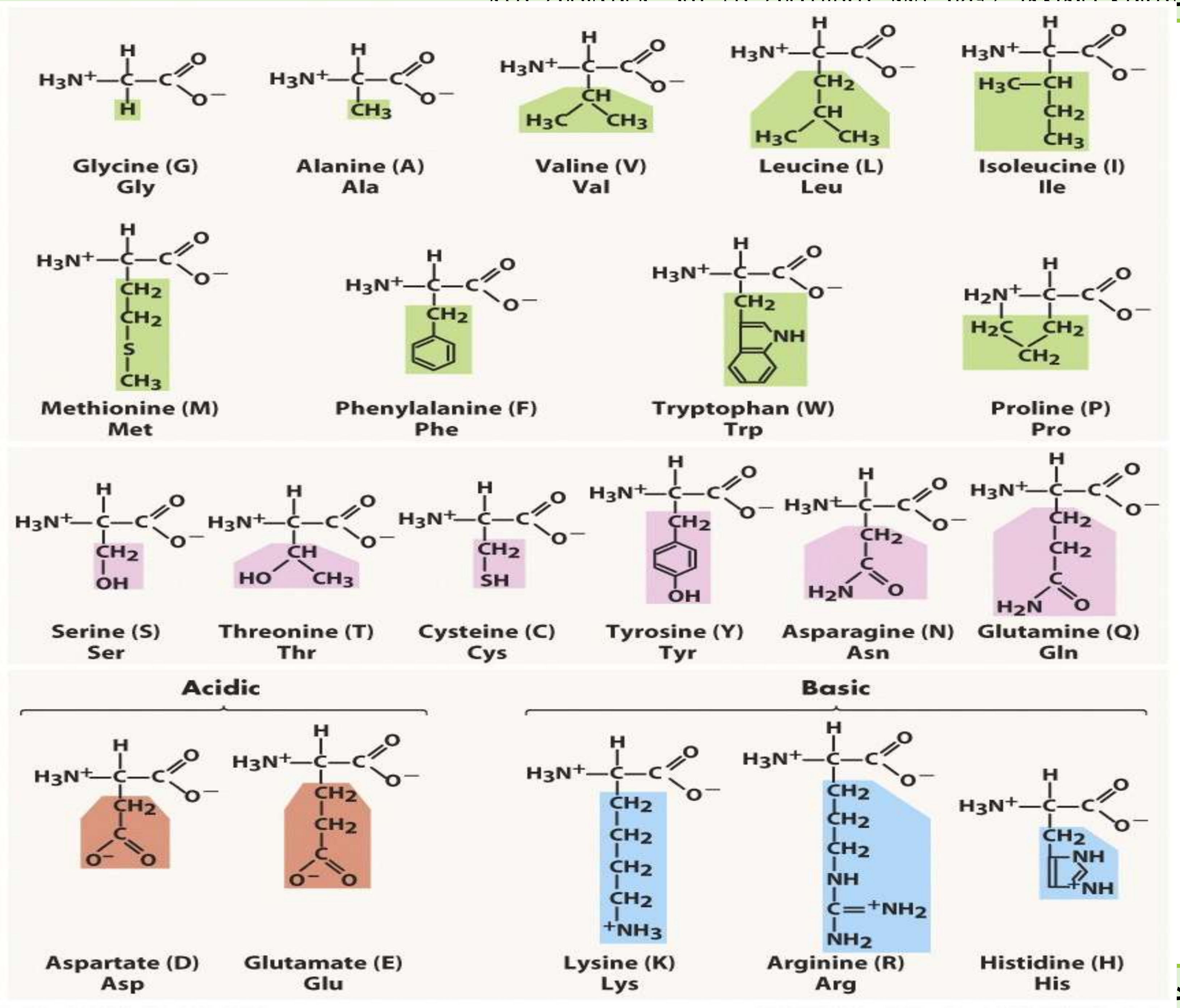
Peptide bond باند پپتاید

- این باند موقعی شکل می گیرد که یک گروه کربوکسیل یک مولکول با گروه آمینه مولکول دیگر یک باند شیمیایی کووالانسی برقرار نمایند و یک مولکول آب آزاد گردد. وقتی اسید های آمینه از طریق باند پپتاید به هم متصل می شوند تا بخشی از یک پروتئین را ایجاد کنند به آنها رزیجو گفته می شود.



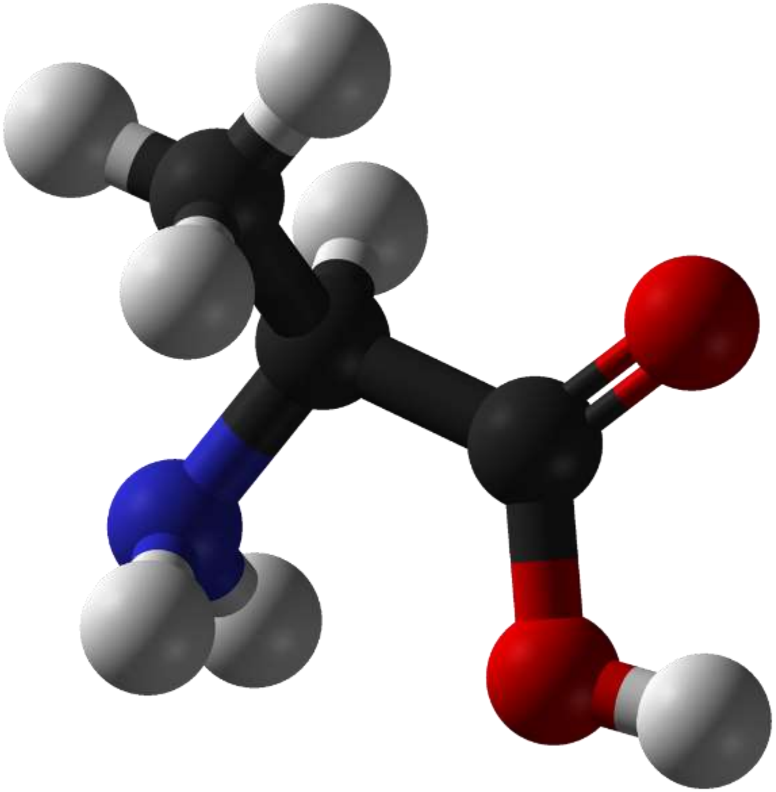


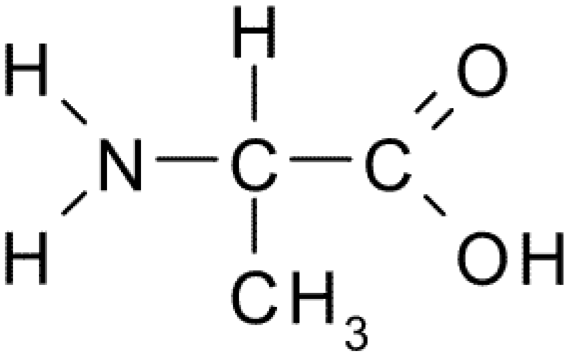
Amino Acid	3-Letter[114]	1-Letter[114]	Side-chain polarity[114]	Side-chain charge (pH 7.4)[114]	Hydropathy index[115]	Absorbance λ_{max}(nm)[116]	ε at λ_{max} (x10^{-3} $M^{-1}cm^{-1}$)[116]
Alanine	Ala	A	nonpolar	neutral	1.8		
Arginine	Arg	R	Basic polar	positive	−4.5		
Asparagine	Asn	N	polar	neutral	−3.5		
Aspartic acid	Asp	D	acidic polar	negative	−3.5		
Cysteine	Cys	C	nonpolar	neutral	2.5	250	0.3
Glutamic acid	Glu	E	acidic polar	negative	−3.5		
Glutamine	Gln	Q	polar	neutral	−3.5		
Glycine	Gly	G	nonpolar	neutral	−0.4		
Histidine	His	H	Basic polar	positive(10%) neutral(90%)	−3.2	211	5.9
Isoleucine	Ile	I	nonpolar	neutral	4.5		
Leucine	Leu	L	nonpolar	neutral	3.8		
Lysine	Lys	K	Basic polar	positive	−3.9		
Methionine	Met	M	nonpolar	neutral	1.9		
Phenylalanine	Phe	F	nonpolar	neutral	2.8	257, 206, 188	0.2, 9.3, 60.0
Proline	Pro	P	nonpolar	neutral	−1.6		
Serine	Ser	S	polar	neutral	−0.8		
Threonine	Thr	T	polar	neutral	−0.7		
Tryptophan	Trp	W	nonpolar	neutral	−0.9	280, 219	5.6, 47.0
Tyrosine	Tyr	Y	polar	neutral	−1.3	274, 222, 193	1.4, 8.0, 48.0
Valine	Val	V	nonpolar	neutral	4.2		


Glycine (G)
Gly
Alanine (A)
Ala
Valine (V)
Val
Leucine (L)
Leu
Isoleucine (I)
Ile
Methionine (M)
Met
Phenylalanine (F)
Phe
Tryptophan (W)
Trp
Proline (P)
Pro
Serine (S)
Ser
Threonine (T)
Thr
Cysteine (C)
Cys
Tyrosine (Y)
Tyr
Asparagine (N)
Asn
Glutamine (Q)
Gln
Acidic
Basic
Aspartate (D)
Asp
Glutamate (E)
Glu
Lysine (K)
Lys
Arginine (R)
Arg
Histidine (H)
His

آلانین

- آلانین یک اسید آمینه است که در زنجیر جانبی آن یک گروه متیل به کار رفته است. آلانین یک اسید آمینه با فرمول شیمیایی $CH_3CH(NH_2)COOH$ است.

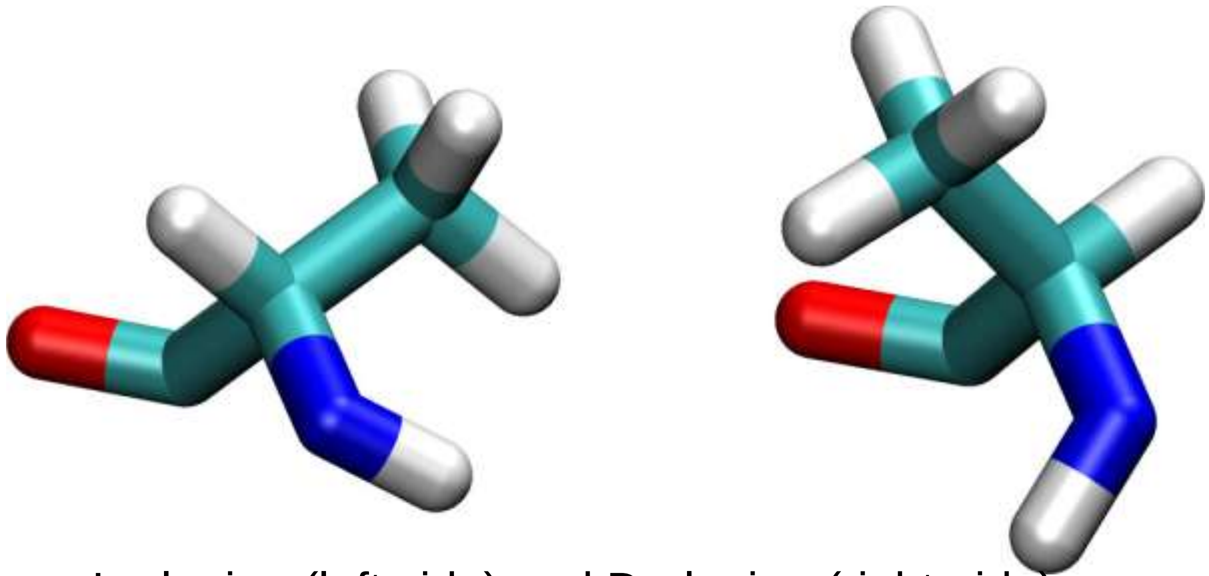




فایل توپولوژی برای یک مولکول جدید

- میدان نیرویی CHARMM اطلاعات توپولوژی و پارامترهای مربوط به **۲۰ اسید آمینه استاندارد**، **لیپیدها**، **اسیدهای نئوکلیک** و **برخی مولکولهای آلی** را دارد.
- بنابراین ما قادریم که هر پروتئین، دی ان ای یا سیستم دیگری که از اجزای بالا تشکیل شده اند را شبیه سازی نماییم.
- **ولی در مورد مولکولهای دیگر چطور؟** آیا لازم است که اطلاعات مربوط به آنها را با شبیه سازیهای کوانتومی تعیین نماییم؟
- انواع اسیدهای آمینه غیر طبیعی و طبیعی و همچنین مولکولهای دیگری موجود هستند که ما قادریم با جمع کردن و در کنارهم قرار دادن اطلاعات فعلی موجود در فایلهای توپولوژی و پارامتر، اطلاعات آنها را بدست آوریم.
- تنها محدودیت ما این است که باند، زاویه و دایهدرال گونه های اتمی مختلفی که در مولکول ما وجود دارند را از قبل داشته باشیم.

- مثلا فرض کنید شما نیاز دارید که **اسید آمینه D** را شبیه سازی نمایید. مثلا Cyclosporin که یک داروی ایمنی است این اسید آمینه را شامل می شود. همچنین این اسید آمینه در سنتز دیواره سلول باکتری استفاده می گردد.
- اگر بخواهیم برای شبیه سازی مولکولی که دارای این اسید آمینه است از میدان نیرویی CHARMM22 استفاده نماییم، با توجه به اینکه این میدان نیرویی فقط اسیدهای آمینه آلانین نوع L را شامل می شود بایستی در فایلهای توپولوژی موجود دست ببریم.



L-alanine (left side) and D-alanine (right-side).

فهمیدن بخش اسید آمینه نوع L در فایل توپولوژی جهت ایجاد بخش جدیدی برای اسید آمینه نوع D

- برای اینکار ابتدا بایستی فایل top_all27_prot_lipid_na.inp را باز کنیم و کلمه ala را جستجو نماییم تا به بخش مربوطه در فایل توپولوژی برسیم.

```
RESI ALA          0.00
GROUP
ATOM N     NH1   -0.47  !     |
ATOM HN    H      0.31  !   HN-N
ATOM CA    CT1    0.07  !     |      HB1
ATOM HA    HB     0.09  !     |     /
GROUP                   !   HA-CA--CB-HB2
ATOM CB    CT3   -0.27  !     |     \
ATOM HB1   HA     0.09  !     |      HB3
ATOM HB2   HA     0.09  !    O=C
ATOM HB3   HA     0.09  !     |
GROUP                   !
ATOM C     C      0.51
ATOM O     O     -0.51
BOND CB CA  N  HN  N  CA
BOND C  CA  C  +N  CA HA  CB HB1  CB HB2  CB HB3
DOUBLE O  C
IMPR N -C CA HN  C CA +N O
DONOR HN N
ACCEPTOR O C
IC -C   CA   *N   HN    1.3551 126.4900  180.0000 115.4200  0.9996
IC -C   N    CA   C     1.3551 126.4900  180.0000 114.4400  1.5390
IC N    CA   C    +N    1.4592 114.4400  180.0000 116.8400  1.3558
IC +N   CA   *C   O     1.3558 116.8400  180.0000 122.5200  1.2297
IC CA   C    +N   +CA   1.5390 116.8400  180.0000 126.7700  1.4613
IC N    C    *CA  CB    1.4592 114.4400  123.2300 111.0900  1.5461
IC N    C    *CA  HA    1.4592 114.4400 -120.4500 106.3900  1.0840
IC C    CA   CB   HB1   1.5390 111.0900  177.2500 109.6000  1.1109
IC HB1  CA   *CB  HB2   1.1109 109.6000  119.1300 111.0500  1.1119
IC HB1  CA   *CB  HB3   1.1109 109.6000 -119.5800 111.6100  1.1114
```

Total charge

Atom name

Atom type

Atom charge

Bond

Improper angle

Previous residue

Next residue

IC

Angles and dihedrals can be generated automatically from this.

فهمیدن بخشهای مختلف مربوط Alanine Residue

- خط مقابل نشان دهنده یک رسیجو جدید با نام ala است که دارای بار کلی صفر است.

RESI ALA 0.00

- گروه یا group: اتمهای بعد از این دستور تا دستور گروه بعدی یک گروه را تشکیل می دهند که بار مجموع آنها یک مقدار صحیح می شود. **اتمهای یک گروه در واقع الکترونها را با هم به اشتراک می گذارند.**

- عبارت مقابل یک اتم جدید با نام نیتروژن N از نوع NH1 را نشان می دهد که دارای بار منفی 0.47 است.

ATOM N NH1 -0.47 ! |

- با توجه به عبارت مقابل اتمهای N, HN, CA, and HA تشکیل یک گروه با بار کلی صفر را می دهند.

```
GROUP
ATOM N     NH1     -0.47  !      |
ATOM HN    H        0.31  !   HN-N
ATOM CA    CT1      0.07  !      |      HB1
ATOM HA    HB       0.09  !      |     /
GROUP                     !   HA-CA--CB-HB2
ATOM CB    CT3     -0.27  !      |     \
ATOM HB1   HA       0.09  !      |      HB3
ATOM HB2   HA       0.09  !    O=C
ATOM HB3   HA       0.09  !      |
```

- عبارت زیر نشان می دهد که بین اتمهای CB و CA ، بین اتمهای N و HN و همچنین بین اتمهای N و CA باند وجود دارد.

BOND CB CA N HN N CA

- عبارت زیر نشان می دهد که اتمهای O و C به هم متصل هستند. دستور DOUBLE همان معنی BOND را دارد. اثر دوگانه بودن یک پیوند روی پارامترهای پیوند تاثیرگذار است نه روی توپولوژی.

DOUBLE O C

- عبارت زیر نشان می دهد که تبادلات نامتعارف بایستی بین کدام اتمها لحاظ شود. اولین اتم نشان دهنده اتمی است که بایستی در صفحه ای که توسط سه اتم دیگر ساخته می شود باقی بماند.

IMPR N -C CA HN C CA +N O

- از جملات نامتعارف استفاده می شود تا صفحه ای بودن backbone پروتئین حفظ گردد.
- خطوطی که در ابتدای آنها کلمات DONOR و ACCEPTOR استفاده شود نشان دهنده اتمهای متصل به پیوند هیدروژنی هستند.

- دستور IC نشان دهنده مختصات داخلی است.

IC -C CA *N HN 1.3551 126.4900 180.0000 115.4200 0.9996

- مقابل این دستور یک مجموعه کامل از مختصات نسبی اتمها در رسیجو آورده شده است.
- بنابراین اگر اتمها یک ساختار (نظیر اتمهای هیدروژن) که ممکن است از کریستالوگرافی اشعه ایکس به صورت کامل مشخص نشده باشند و فایل PDB ناقصی وجود داشته باشد، مولکول کامل بر اساس مکان اتمهای موجود شناخته گردد و اتمهای تشخیص داده نشده در فایل pdb به ساختار مولکول اضافه شوند.
- دلیل اینکه اتمهای هیدروژن در کریستالوگرافی نمی توانند مشخص شوند به علت کوچکی آنها است و همچنین داشتن تنها یک الکترون باعث می شود که ابر الکترونی در انکسار اشعه نقش مناسبی نداشته باشد. دقت کریستالوگرافی اشعه ایکس در حال حاضر 0.9 Angstrom است.
- دستور ic اطلاعات طول باند، زاویه، دایهدرال بین چهار اتم معرفی شده را ذکر می نماید و در یکی از دو فرم زیر ظاهر می شود:
  - IC A B C D [bond(AB)] [angle(ABC)] [dihedral(ABCD)] [angle(BCD)] [bond(CD)]
  - IC A B *C D [bond(AC)] [angle(BCA)] [improper(ABCD)] [angle(BCD)] [bond(CD)].
- در صورت ظاهر شدن علامت * اتم مربوطه اتم مرکزی در یک باند نامتعارف را نشان می دهد.
- در صورتیکه مکان تمامی اتمها در فایل PDB مشخص باشد دستور ic لازم نیست.

ایجاد D-ALA از روی L-ALA

- برای اینکار در فایل توپولوژی دستورات مربوط به رسیجو ala را به طور کامل کپی می نماییم.

- حال تغییرات زیر را در بخش کپی شده انجام می دهیم

Change: RESI ALA 0.00
to: RESI DAL 0.00
Change: IC N C *CA CB 1.4592 114.4400 123.2300 111.0900 1.5461
to: IC N C *CA CB 1.4592 114.4400 -123.2300 111.0900 1.5461
Change: IC N C *CA HA 1.4592 114.4400 -120.4500 106.3900 1.0840
to: IC N C *CA HA 1.4592 114.4400 120.4500 106.3900 1.0840

- حال کافی است که فایل توپولوژی را با یک اسم جدید ذخیره نماییم. مثلا اسم زیر

top_all27_prot_lipid_na_d-ala.inp

مشخصات توپولوژی

- در نرم افزار CHARMM مولکولها به رزیجوها تقسیم بندی شده اند.
- یک مولکول ممکن است از **یک تا چند صد یا هزاران رزیجو** تشکیل شده باشد.
- **رزیجوها** همان **اسیدهای آمینه برای پروتئین ها** یا همان **اسیدهای نئوکلیتید برای دی ان ای** هستند.
- توپولوژی برای رزیجوهای انفرادی از قبل در CHARMM تعریف شده اند.
- لذا به راحتی می توان ساختار پروتئین را از توالی رزیجوها در نظر گرفت.
- تنها اطلاعات مربوط به ۲۰ اسید آمینه کافی است تا شما بتوانید توپولوژی تمام پروتئین ها را داشته باشید.

- در فایل توپولوژی، مولکول آب نیز به عنوان یک رزیجو تعریف می شود.

```
RESI TIP3          0.000 ! tip3p water model, generate using noangle nodihedral
GROUP
ATOM OH2  OT      -0.834
ATOM H1   HT       0.417
ATOM H2   HT       0.417
BOND OH2 H1 OH2 H2 H1 H2    ! the last bond is needed for shake
ANGLE H1 OH2 H2             ! required
ACCEPTOR OH2
```

- یک باند سوم اضافه شده است که به CHARMM اجازه می دهد مولکول آب را کاملا صلب در نظر بگیرد.
- با توجه به این باند اضافی که یک ساختار زنجیری را ایجاد می نماید امکان تولید زاویه و دایهدرال به صورت خودکار به هم می ریزد **لذا بایستی از تولید خودکار در آب خودداری گردد** و یک زاویه به صورت صریح اضافه شود.
- **اگر باند سوم را از فایل توپولوژی آب برداریم هنوز هم بایستی از تولید خودکار زاویه در بخش آب توپولوژی خودداری شود زیرا منجر به تکرار زاویه می شود.**

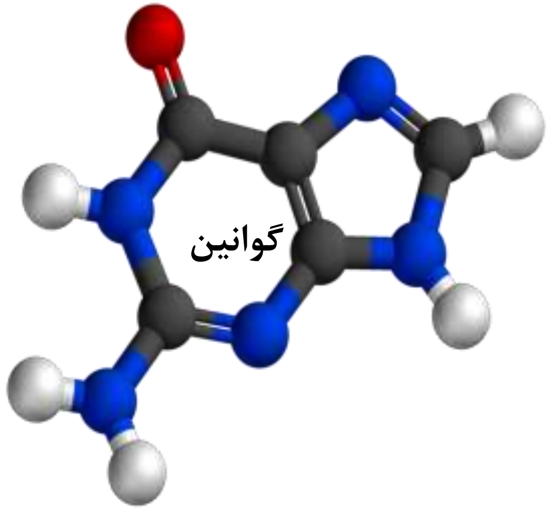
- تعریف رزیجو برای یون ها

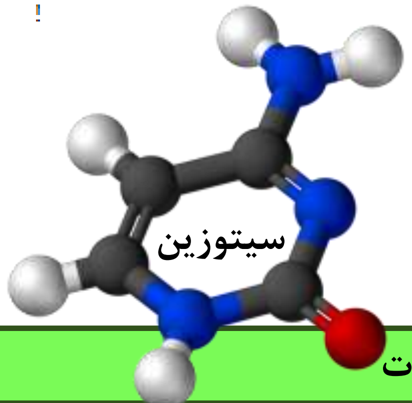
```
RESI SOD          1.00 ! Sodium Ion
GROUP
ATOM SOD  SOD     1.00

RESI CLA         -1.00 ! Chloride Anion
GROUP
ATOM CLA  CLA    -1.00
```

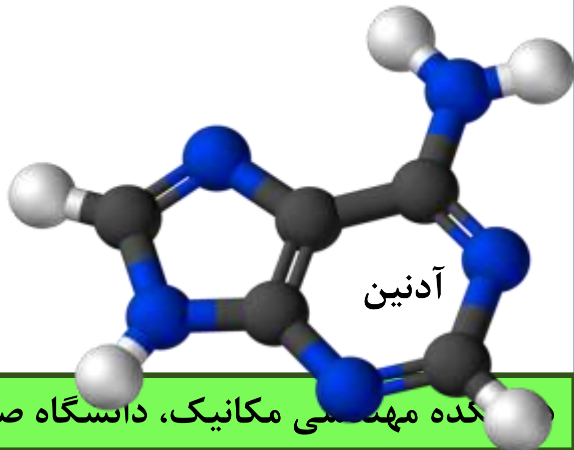
بخش مربوط به رزیجو اسیدهای نئوکلیتید در فایل توپولوژی (گوانین، آدنین، سایتوزین، تیامین)

- بخش ابتدایی اسید نئوکلیتید گوانین در اینجا آورده شده است.

```
!nucleic acid section
RESI GUA          -1.00  !                O6
ATOM P     P       1.50  !                ||
ATOM O1P   ON3    -0.78  !                C6
ATOM O2P   ON3    -0.78  !               /  \
ATOM O5'   ON2    -0.57  !           H1-N1   C5--N7\\
ATOM C5'   CN8B   -0.08  !              |     ||      C8-H8
ATOM H5'   HN8     0.09  !              C2    C4--N9/
ATOM H5''  HN8     0.09  !             / \\ /       \
GROUP                    !       H21-N2   N3          \
ATOM C4'   CN7     0.16  !            |                \
ATOM H4'   HN7     0.09  !           H22                \
ATOM O4'   ON6B   -0.50  !                               \
ATOM C1'   CN7B    0.16  !           O1P    H5' H4'  O4'   \
ATOM H1'   HN7     0.09  !            |      |     \ /   \  \
GROUP                    !           -P-O5'-C5'---C4'     C1'
ATOM N9    NN2B   -0.02  !            |      |      \     / \
ATOM C4    CN5     0.26  !           O2P    H5''   C3'--C2' H1'
ATOM N2    NN1    -0.68  !                  / \    / \
ATOM H21   HN1     0.32  !              O3' H3' O2' H2''
ATOM H22   HN1     0.35  !              |        |
ATOM N3    NN3G   -0.74  !                      H2'
ATOM C2    CN2     0.75
ATOM N1    NN2G   -0.34
ATOM H1    HN2     0.26
ATOM C6    CN1     0.54
ATOM O6    ON1    -0.51
ATOM C5    CN5G    0.00
ATOM N7    NN4    -0.60
```







گونه های اتمی ATOM Types در میدان نیرویی charmm

- گونه های اتمی هیدروژن در فایل توپولوژی

```
MASS     1 H      1.00800 H ! polar H
MASS     2 HC     1.00800 H ! N-ter H
MASS     3 HA     1.00800 H ! nonpolar H
MASS     4 HT     1.00800 H ! TIPS3P WATER HYDROGEN
MASS     5 HP     1.00800 H ! aromatic H
MASS     6 HB     1.00800 H ! backbone H
MASS     7 HR1    1.00800 H ! his he1, (+) his HG,HD2
MASS     8 HR2    1.00800 H ! (+) his HE1
MASS     9 HR3    1.00800 H ! neutral his HG, HD2
MASS    10 HS     1.00800 H ! thiol hydrogen
MASS    11 HE1    1.00800 H ! for alkene; RHC=CR
MASS    12 HE2    1.00800 H ! for alkene; H2C=CR
```

گونه های اتمی کربن در فایل توپولوژی

```
MASS    20 C     12.01100 C ! carbonyl C, peptide backbone
MASS    21 CA    12.01100 C ! aromatic C
MASS    22 CT1   12.01100 C ! aliphatic sp3 C for CH
MASS    23 CT2   12.01100 C ! aliphatic sp3 C for CH2
MASS    24 CT3   12.01100 C ! aliphatic sp3 C for CH3
MASS    25 CPH1  12.01100 C ! his CG and CD2 carbons
MASS    26 CPH2  12.01100 C ! his CE1 carbon
MASS    27 CPT   12.01100 C ! trp C between rings
MASS    28 CY    12.01100 C ! TRP C in pyrrole ring
MASS    29 CP1   12.01100 C ! tetrahedral C (proline CA)
MASS    30 CP2   12.01100 C ! tetrahedral C (proline CB/CG)
MASS    31 CP3   12.01100 C ! tetrahedral C (proline CD)
MASS    32 CC    12.01100 C ! carbonyl C, asn,asp,gln,glu,cter,ct2
MASS    33 CD    12.01100 C ! carbonyl C, pres aspp,glup,ct1
MASS    34 CPA   12.01100 C ! heme alpha-C
MASS    35 CPB   12.01100 C ! heme beta-C
MASS    36 CPM   12.01100 C ! heme meso-C
MASS    37 CM    12.01100 C ! heme CO carbon
MASS    38 CS    12.01100 C ! thiolate carbon
MASS    39 CE1   12.01100 C ! for alkene; RHC=CR
MASS    40 CE2   12.01100 C ! for alkene; H2C=CR
```

گونه های اتمی نیتروژن و اکسیژن در فایل توپولوژی

```
MASS     50 N     14.00700 N ! proline N
MASS     51 NR1   14.00700 N ! neutral his protonated ring nitrogen
MASS     52 NR2   14.00700 N ! neutral his unprotonated ring nitrogen
MASS     53 NR3   14.00700 N ! charged his ring nitrogen
MASS     54 NH1   14.00700 N ! peptide nitrogen
MASS     55 NH2   14.00700 N ! amide nitrogen
MASS     56 NH3   14.00700 N ! ammonium nitrogen
MASS     57 NC2   14.00700 N ! guanidinium nitroogen
MASS     58 NY    14.00700 N ! TRP N in pyrrole ring
MASS     59 NP    14.00700 N ! Proline ring NH2+ (N-terminal)
MASS     60 NPH   14.00700 N ! heme pyrrole N
MASS     70 O     15.99900 O ! carbonyl oxygen
MASS     71 OB    15.99900 O ! carbonyl oxygen in acetic acid
MASS     72 OC    15.99900 O ! carboxylate oxygen
MASS     73 OH1   15.99900 O ! hydroxyl oxygen
MASS     74 OS    15.99940 O ! ester oxygen
MASS     75 OT    15.99940 O ! TIPS3P WATER OXYGEN
MASS     76 OM    15.99900 O ! heme CO/O2 oxygen
```

فایل پارامتر Parameter Files

- یک فایل پارامتر میدان نیرویی CHARMM **شامل همه ثوابت عددی مورد نیاز برای تعیین نیروها و انرژی ها** می گردد و اگر مختصات های اتمی و فایل ساختاری psf مشخص باشند می توان انرژی سیستم و نیروی روی تک تک اتم ها را تعیین نمود.
- فایلهای مختلف پارامتر در میدان نیرویی CHARMM:
  - par_all27_lipid.prm
  - par_all27_na_lipid.prm
  - par_all27_prot_lipid.prm
- فایل های پارامترها (چارم و امبر) را می توانید از سایت زیر دانلود نمایید:

http://mackerell.umaryland.edu/charmm_ff.shtml

http://www.pharmacy.manchester.ac.uk/bryce/amber/

- ابتدای فایل پارامتر توضیحات مربوط به اطلاعات فایل است:

```
*>CHARMM22 All-Hydrogen Parameter File for Proteins and Lipids <<
*>>>>> Includes phi, psi cross term map (CMAP) correction <<<<<<<
*>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>    July, 2003    <<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<
* All comments to ADM jr. via the CHARMM web site: www.charmm.org
*               parameter set discussion forum
*
```

- در ادامه مراجع استفاده شده آمده است:

```
! references
!
!PROTEINS
!
!MacKerell, A.D., Jr,. Feig, M., Brooks, C.L., III, Extending the
!treatment of backbone energetics in protein force fields: limitations
!of gas-phase quantum mechanics in reproducing protein conformational
!distributions in molecular dynamics simulations, Journal of
!Computational Chemistry, 25: 1400-1415, 2004.
!
!MacKerell, Jr., A. D.; Bashford, D.; Bellott, M.; Dunbrack Jr., R.L.;
!Evanseck, J.D.; Field, M.J.; Fischer, S.; Gao, J.; Guo, H.; Ha, S.;
!Joseph-McCarthy, D.; Kuchnir, L.; Kuczera, K.; Lau, F.T.K.; Mattos,
!C.; Michnick, S.; Ngo, T.; Nguyen, D.T.; Prodhom, B.; Reiher, III,
!W.E.; Roux, B.; Schlenkrich, M.; Smith, J.C.; Stote, R.; Straub, J.;
!Watanabe, M.; Wiorkiewicz-Kuczera, J.; Yin, D.; Karplus, M.  All-atom
!empirical potential for molecular modeling and dynamics Studies of
!proteins.  Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102, 3586-3616.
!
```

- اولین مجموعه ورودی ها در فایل پارامتر مربوط به باندهاست. هر خطی شامل نوع اتمها، ثابت فنریت، و یک طول تعادلی است. **واحدهای استفاده شده برای انرژی kcal/mol، برای طول Angstroms، برای جرم جرم اتمی، برای بار الکترون، برای زمان فمتو یا پیکو ثانیه هستند.**

- برای تمام باندهای موجود در فایل توپولوژی، اطلاعات مربوطه در فایل پارامتر آورده شده است.

```
BONDS
!
!V(bond) = Kb(b - b0)**2
!
!Kb: kcal/mole/A**2
!b0: A
!
!atom type Kb          b0
!
!Carbon Dioxide
CST   OST   937.96      1.1600 ! JES
!Heme to Sulfate (PSUL) link
SS    FE    250.0       2.3200 !force constant a guess
            !equilbrium bond length optimized to reproduce
            !CSD survey values of
            !2.341pm0.01 (mean, standard error)
            !adm jr., 7/01
C     C     600.000     1.3350 ! ALLOW ARO HEM
                 ! Heme vinyl substituent (KK, from propene (JCS))
CA    CA    305.000     1.3750 ! ALLOW   ARO
                 ! benzene, JES 8/25/89
CE1   CE1   440.000     1.3400   !
! for butene; from propene, yin/adm jr., 12/95
CE1   CE2   500.000     1.3420   !
```

- در فایل پارامتر چارم تابع انرژی به صورت $K_b(b-b_0)^2$ است به جای اینکه به صورت $\frac{1}{2}k_b(b-b_0)^2$ باشد
- بخش زوایای فایل پارامتر در ادامه آورده شده است. نکته ای که بایستی توجه شود وجود پارامترهای پتانسیل یوری-بردلی است.

```
ANGLES
!
!V(angle) = Ktheta(Theta - Theta0)**2
!
!V(Urey-Bradley) = Kub(S - S0)**2
!
!Ktheta: kcal/mole/rad**2
!Theta0: degrees
!Kub: kcal/mole/A**2 (Urey-Bradley)
!S0: A
!
!atom types     Ktheta    Theta0   Kub     S0
!
!Carbon Dioxide, JES
OST  CST  OST    3000.00  180.0000 ! CO2, JES
!Heme to Sulfate (PSUL) link
CS   SS   FE     50.0      100.6    !force constant a guess
                 !equilibrium angle optimized to reproduce
                 !CSD survey values
                 !107.5pm0.6 (mean, standard error)
                 !adm jr., 7/01
SS   FE   NPH    100.0       90.0    !force constant a guess
                 !adm jr., 7/01
!
CA   CA   CA     40.000    120.00   35.00   2.41620 ! ALLOW   ARO
```

- بخش بعدی فایل پارامتر مربوط به دایهدرال ها است. بیشتر مواقع ترم دایهدرال با یک ترم مثلثاتی به صورت $K_\chi(1+\cos(n(\chi-\delta))$ تقریب زده می شود.

```
DIHEDRALS
!
!V(dihedral) = Kchi(1 + cos(n(chi) - delta))
!
!Kchi: kcal/mole
!n: multiplicity
!delta: degrees
!
!atom types             Kchi    n   delta
!
!Heme to Sulfate (PSUL) link
X    FE   SS   X        0.0000  4     0.00 ! guess
                  !adm jr., 7/01
X    CS   SS   X        0.0000  3     0.20 ! guess
                  !from methanethiol, HS S CT3 HA
                  !adm jr., 7/01

C    CT1  NH1  C        0.2000  1   180.00 ! ALLOW PEP
                  ! ala dipeptide update for new C VDW Rmin, adm jr., 3/3/93c
C    CT2  NH1  C        0.2000  1   180.00 ! ALLOW PEP
                  ! ala dipeptide update for new C VDW Rmin, adm jr., 3/3/93c
C    N    CP1  C        0.8000  3     0.00 ! ALLOW PRO PEP
                  ! 6-31g* AcProNH2, ProNH2, 6-31g*//3-21g AcProNHCH3 RLD 4/23/93
CA   CA   CA   CA       3.1000  2   180.00 ! ALLOW   ARO
                  ! JES 8/25/89
CA   CPT  CPT  CA       3.1000  2   180.00 ! ALLOW   ARO
```

- به علت تعداد بالای جملات دایهدرال که برای توصیف یک پروتئین استفاده می شود، از اتم نوع X گاهی اوقات استفاده می شود.

```
X    C    NC2  X       2.2500  2   180.00 ! ALLOW   PEP POL ARO
                 ! 9.0->2.25 GUANIDINIUM (KK)
X    CD   OH1  X       2.0500  2   180.00 ! ALLOW   PEP POL ARO ALC
                 ! adm jr, 10/17/90, acetic acid C-Oh rotation barrier
X    CD   OS   X       2.0500  2   180.00 ! ALLOW   PEP POL
                 ! adm jr. 3/19/92, from lipid methyl acetate
X    CE1  CE1  X       0.1500  1     0.00
                 ! 2-butene, adm jr., 2/00 update
X    CE1  CE1  X       8.5000  2   180.00
                 ! 2-butene, adm jr., 2/00 update
X    CE2  CE2  X       4.9000  2   180.00 !
! for ethene, yin/adm jr., 12/95
```

- ترمهای بعدی در فایل پارامتر جملات نامتعارف هستند، که جهت صفحه نگاه داشتن بخشهایی از مولکول استفاده می شوند. (توجه شود که از صفر ستون دوم صرف نظر می شود)

```
IMPROPER
!
!V(improper) = Kpsi(psi - psi0)**2
!
!Kpsi: kcal/mole/rad**2
!psi0: degrees
!note that the second column of numbers (0) is ignored
!
!atom types          Kpsi                psi0
!
CPB  CPA  NPH  CPA   20.8000          0     0.0000 ! ALLOW HEM
                ! Heme (6-liganded): porphyrin macrocycle (KK 05/13/91)
CPB  X    X    CE1   90.0000          0     0.0000 ! ALLOW HEM
                ! Heme (6-liganded): substituents (KK 05/13/91)
CT2  X    X    CPB   90.0000          0     0.0000 ! ALLOW HEM
                ! Heme (6-liganded): substituents (KK 05/13/91)
CT3  X    X    CPB   90.0000          0     0.0000 ! ALLOW HEM
                ! Heme (6-liganded): substituents (KK 05/13/91)
!HA   C    C    HA    20.0000          0     0.0000 ! ALLOW   PEP POL ARO
```

- بخش بعدی فایل پارامتر مقادیر درونیابی برای انرژی دایهدرال بکبن است که به آن CMAP می گویند

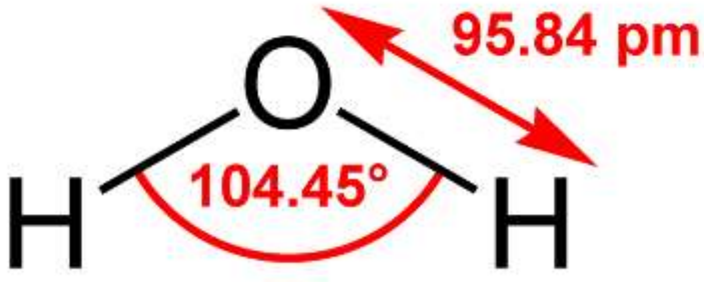
```
CMAP
! 2D grid correction data.  The following surfaces are the correction
! to the CHARMM22 phi, psi alanine, proline and glycine dipeptide surfaces.
! Use of CMAP requires generation with the topology file containing the
! CMAP specifications along with version 31 or later of CHARMM.  Note that
! use of "skip CMAP" yields the charmm22 energy surfaces.
!
! references
!MacKerell, A.D., Jr., Feig, M., Brooks, C.L., III, Accurate Treatment of
!Protein Backbone Conformational Energetics in Empirical Force Fields, Submitted
!for publication.

!MacKerell, A.D., Jr., Feig, M., Brooks, C.L., III, Improved Treatment of the
!Protein Backbone in Empirical Force Fields, Journal of the American Chemical
!Society, In Press.


! alanine map
C    NH1  CT1  C    NH1  CT1  C    NH1   24

!-180
0.126790 0.768700 0.971260 1.250970 2.121010
2.695430 2.064440 1.764790 0.755870 -0.713470
0.976130 -2.475520 -5.455650 -5.096450 -5.305850
-3.975630 -3.088580 -2.784200 -2.677120 -2.646060
-2.335350 -2.010440 -1.608040 -0.482250

!-165
-0.802290 1.377090 1.577020 1.872290 2.398990
2.461630 2.333840 1.904070 1.061460 0.518400
-0.116320 -3.575440 -5.284480 -5.160310 -4.196010
-3.276210 -2.715340 -1.806200 -1.101780 -1.210320
-1.008810 -0.637100 -1.603360 -1.776870
```

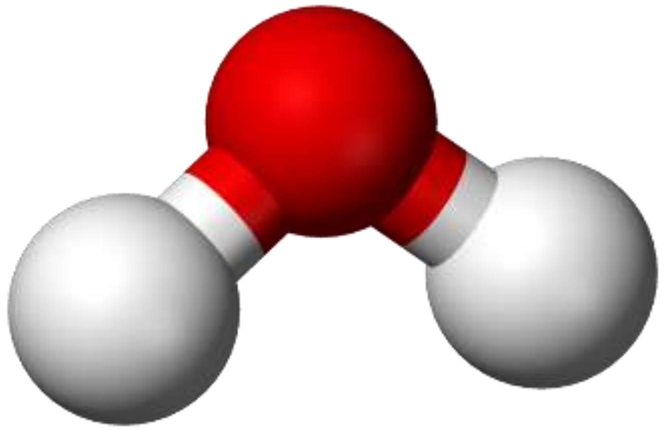
- بخش بعدی فایل پارامتر مربوط به پارامترهای غیر پیوندی می شود:

```
!V(Lennard-Jones) = Eps,i,j[(Rmin,i,j/ri,j)**12 - 2(Rmin,i,j/ri,j)**6]
!
!epsilon: kcal/mole, Eps,i,j = sqrt(eps,i * eps,j)
!Rmin/2: A, Rmin,i,j = Rmin/2,i + Rmin/2,j
!
!atom  ignored    epsilon      Rmin/2   ignored   eps,1-4      Rmin/2,1-4
!
C       0.000000  -0.110000     2.000000 ! ALLOW   PEP POL ARO
                  ! NMA pure solvent, adm jr., 3/3/93
CA      0.000000  -0.070000     1.992400 ! ALLOW   ARO
                  ! benzene (JES)
CC      0.000000  -0.070000     2.000000 ! ALLOW   PEP POL ARO
                  ! adm jr. 3/3/92, acetic acid heat of solvation
CD      0.000000  -0.070000     2.000000 ! ALLOW  POL
                  ! adm jr. 3/19/92, acetate a.i. and dH of solvation
CE1     0.000000  -0.068000     2.090000 !
                  ! for propene, yin/adm jr., 12/95
CE2     0.000000  -0.064000     2.080000 !
                  ! for ethene, yin/adm jr., 12/95
CM      0.000000  -0.110000     2.100000 ! ALLOW HEM
                  ! Heme (6-liganded): CO ligand carbon (KK 05/13/91)
```

پتانسیل های مختلف استفاده شده برای مدلسازی آب

- مدلهای زیادی تا کنون برای شبیه سازی آب توسعه داده شده اند.
- این مدلها را می توان بر اساس تعداد نقاطی که برای آب در نظر می گیرند (که شامل مکان اتمها و مکان های مجازی است) دسته بندی نمود.
- مدل می تواند صلب یا انعطاف پذیر باشد.



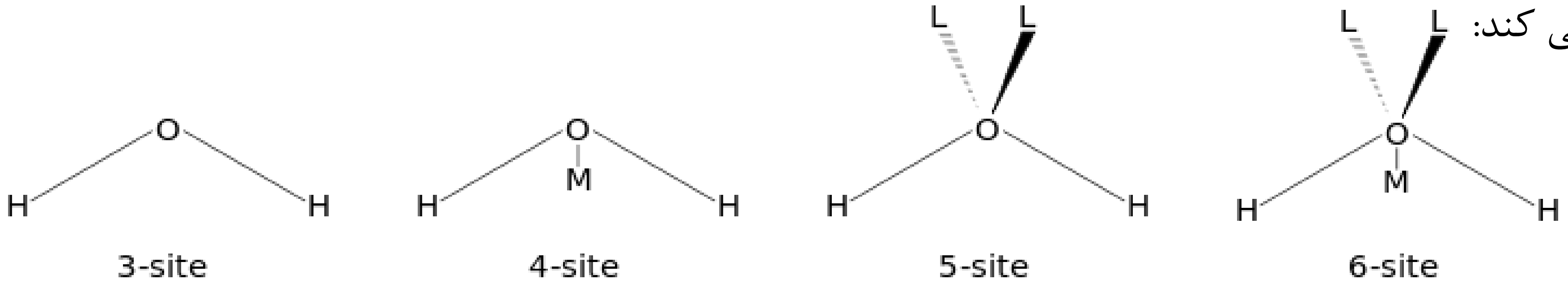


مدل های ساده برای آب

- ساده ترین مدل آب، مولکول را صلب فرض نموده و صرفا تبادلات غیرپیوندی را لحاظ می نماید.
- تبادلات الکترواستاتیکی توسط قانون کولن و تبادلات واندروالسی توسط پتانسیل لنارد-جونز مدل می شوند.
- مدل پتانسیل TIP3P و TIP4P بوسیله فرمول زیر بیان می شوند:

$$E_{ab} = \sum_{i}^{\text{on } a} \sum_{j}^{\text{on } b} \frac{k_C q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{\mathrm{OO}}^{12}} - \frac{B}{r_{\mathrm{OO}}^{6}}$$

- در این رابطه k_C ثابت الکترواستاتیک برابر با 332.1 Å·kcal/mol/e^2 است.
- **در بیشتر مدلهای آب تبادلات لنارد-جونز تنها بین اتمهای اکسیژن لحاظ می شوند.**
- شکل کلی مدلهای ۳ تا ۶ نقطه ای آب به صورت زیر هستند. فاصله باند OH و زاویه باند وابسته به مدل تغییر می کند:



مدل سه نقطه ای

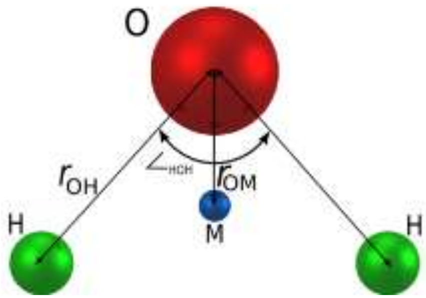
- در این مدل متناسب با مکان اتم های سیستم تبادلات نیرویی تعریف می شوند.
- در این مدل در محل هر اتم یک بار لحاظ می شود و تبادلات لنارد-جونز نیز تنها برای اکسیژن ها لحاظ می گردد.
- این مدل به علت سادگی کاربرد زیادی در شبیه سازی های دینامیک مولکولی دارد.
- مدلهای سه نقطه ای انواع مختلفی دارند که یکی از آنها با نام SPC به جای زاویه ی واقعی 104.5 درجه زاویه ی ایده آل 109.5 درجه را برای HOH فرض می کند.

	SPC	TIP3P
r(OH), Å	1.0	0.9572
HOH, deg	109.47	104.52
$A \times 10^{-3}$, kcal $Å^{12}$/mol	629.4	582.0
B, kcal $Å^{6}$/mol	625.5	595.0
q(O)	−0.82	−0.834
q(H)	+0.41	+0.417

مدل چهار نقطه ای

- در مدل چهار نقطه ای یک بار منفی روی یک اتم مجازی با نام M نزدیک به اکسیژن روی نیم ساز HOH قرار داده می شود. اینکار منجر به افزایش دقت در مدلسازی توزیع بار مولکول آب می شود.
- مدل آب TIP4P به طور وسیعی در نرم افزارهای شبیه سازی سیستم های زیستی برای مدلسازی آب استفاده می شود.
- بعدها مدل TIP4p توسعه داده شد تا بتوان از آن در کاربردهای خاص نظیر مدل TIP4P-Ew برای روشهای جمع اولد، TIP4P/Ice برای مدلسازی یخ، وTIP4P/2005 برای فازهای متفاوت آب استفاده نمود.

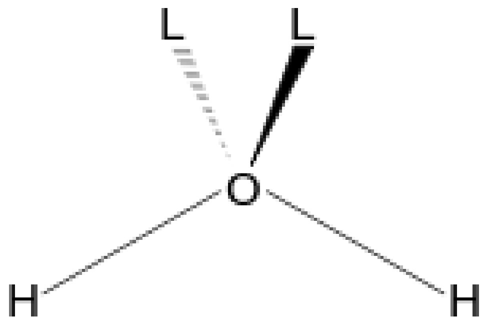
	TIP4P	TIP4P-Ew	TIP4P/Ice	TIP4P/2005
r(OH), Å	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572
HOH, deg	104.52	104.52	104.52	104.52
r(OM), Å	0.15	0.125	0.1577	0.1546
$A \times 10^{-3}$, kcal $Å^{12}$/mol	600.0	656.1	857.9	731.3
B, kcal $Å^{6}$/mol	610.0	653.5	850.5	736.0
q(M)	−1.04	−1.04844	−1.1794	−1.1128
q(H)	+0.52	+0.52422	+0.5897	+0.5564



مدل پنج نقطه ای

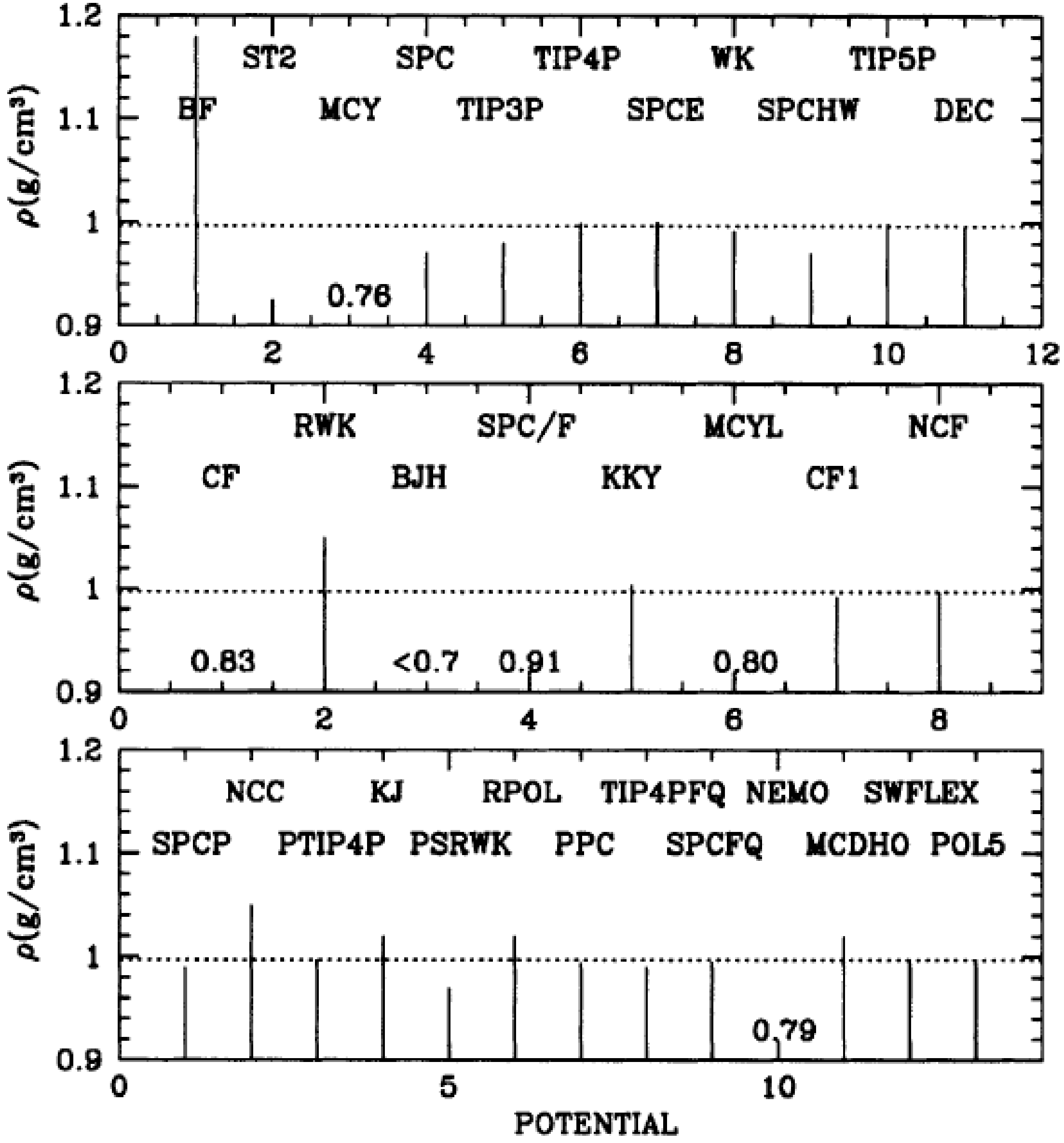
- در مدل پنج نقطه ای دو بار روی دو اتم مجازی بالای اتم اکسیژن (فرض این است که هیدروژن ها پایین باشند) لحاظ می شود.
- به دلیل حجم بالای محاسباتی مدل پنج نقطه ای در سال ۲۰۰۰ به بعد توسعه یافتند.

	TIP5P
r(OH), Å	0.9572
HOH, deg	104.52
r(OL), Å	0.70
LOL, deg	109.47
$A \times 10^{-3}$, kcal $Å^{12}$/mol	544.5
B, kcal $Å^{6}$/mol	590.3
q(L)	−0.241
q(H)	+0.241



5-site

مقایسه مدلهای آب در پیش بینی چگالی آب

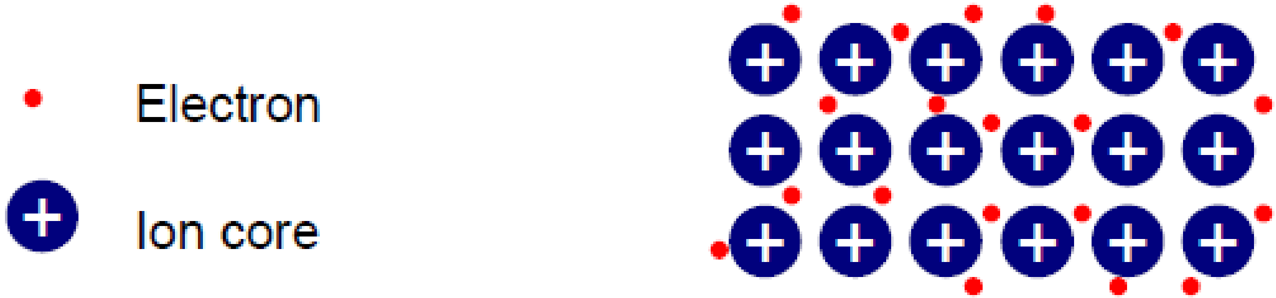


پتانسیل های استفاده شده برای مدلسازی فلزات

- پتانسیل EAM که برای دسته زیادی از فلزات FCC و BCC کاربرد دارد.
- پتانسیل های Finnis-Sinclair که دسته خاصی از پتانسیلهای EAM هستند و برای فلزات Transition Metals استفاده می شود.
- Sutton-Chen که دسته خاصی از پتانسیلهای Finnis-Sinclair هستند برای فلزات Transition Metals استفاده می شود.
- پتانسیل Rafii-Tabar and Sutton Potential که برای آلیاژهای فلزات Transition Metals کاربرد دارد.
- و ...

ویژگی مشترک فلزات

- انرژی یونش (مقدار انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از یک اتم) در فلزات به نسبت غیرفلزات کمتر است. از این رو، تعدادی از الکترونهای سست لایه ظرفیت اتم فلز که در اصطلاح دریای الکترون فلزی نیز نامیده می‌شوند، باقیمانده اتمهای فلز را که دارای بارمثبت خواهند بود، فرا می‌گیرد.



- جاذبه الکتروستاتیک حاصل بین این ذره‌های مثبت فلزی و بار منفی توده ابر الکترونی آزاد فلزی که سرتاسر شبکه بلور فلز را گرفته است عامل پیوند بین ذره‌های فلز محسوب می‌شود و اتصال ذره‌های فلز را در شبکه و انسجام بلور فلزی را تأمین می‌کند. چون چنین پیوندی دارای جهت خاصی نیست و ذره‌های فلز نیز جابجا شدن در داخل توده ابر الکترون آزاد فلزی را در شبکه بلور دارند، از این رو، می‌توان بسیاری ازخواص ویژه مکانیکی فلزها، مانند قابلیت چکش خواری، مفتول شدن، تورق و غیره را توجیه کرد.

پتانسیل EAM ([Daw, Foiles and Baskes, *Mat. Sci. Rep.* **9** (1993) 251])

- پتانسیل EAM سعی بر این دارد که اثر این ابر الکترونی که هسته فلزات در آن غوطه ور هستند و منجر به ایجاد یک پیوند فلزی بین اتمهای ساختار فلزی می گردد را در نظر بگیرد.
- این پتانسیل از دو بخش تشکیل شده است ۱- یک بخش پتانسیل جفتی یا pair interaction است و ۲- بخش دیگر که از نوع چند جسمی است که در واقع می گوید نیروی وارد شده از اتم های دیگر به اتم شماره j نه تنها به مکان این اتم ها بستگی دارد بلکه به چگالی ابر الکترونی در محل اتم j بستگی خواهد داشت:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij}(r_{ij})$$

$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij})$ is the electron density at atom i,

$\rho_j^a(r)$ is the electron density of atom j and

F_i is the embedding function.

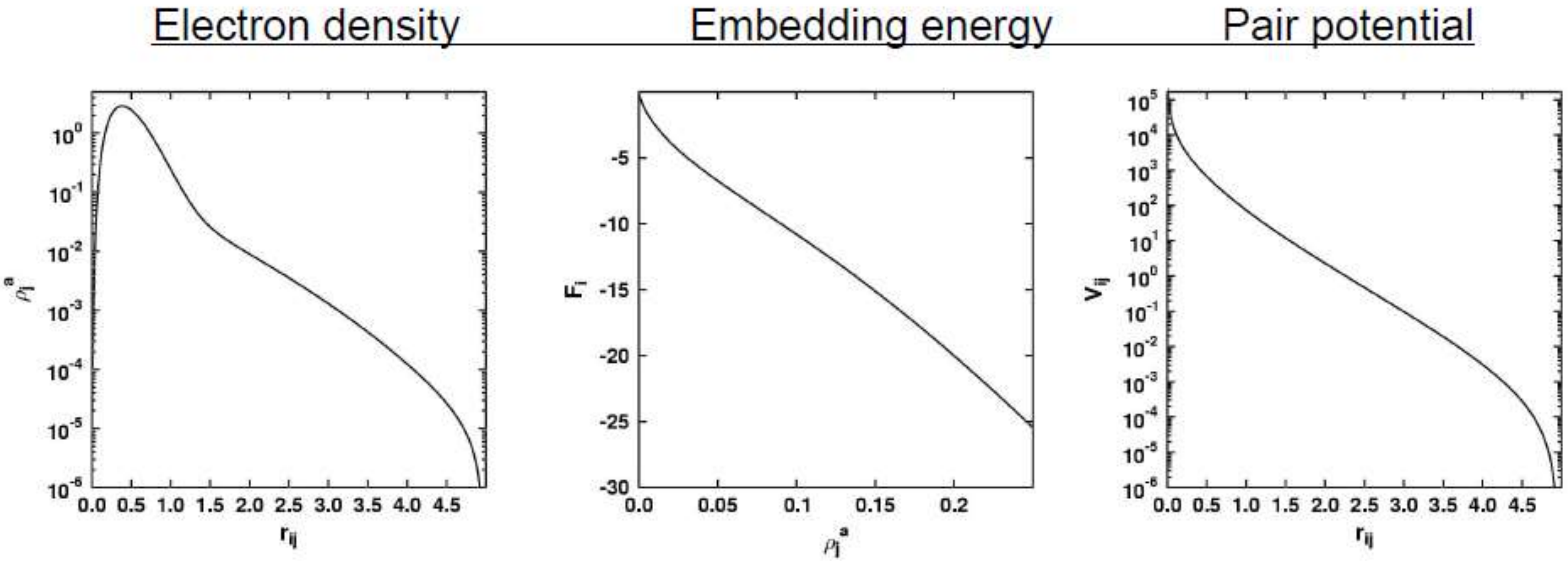
- چگالی الکترون در هر مکان اتمی از بر هم نهی خطی چگالی الکترون ایجاد شده توسط تمامی اتم ها به جز چگالی اتم مورد نظر به دست می آید.

- نکات مربوط به پتانسیل EAM:

۱- تابع embedding یعنی F می تواند یک فرم کلی داشته باشد و وابستگی ماده فقط در چگالی الکترون باشد.

۲- Daw, Baskes and Foiles توابع F و V را با فیت کردن نتایج تجربی (نظیر ثابت شبکه، ثوابت الاستیک، انرژی چسبندگی Cohesive energy، و ... و تفاوت بین ساختارهای FCC و BCC) بدست آوردند.

شکل های زیر کارهای آقای فویلز Foiles را برای تعیین پتانسیل EAM برای مس نشان می دهد:



- اگر شکل تابع EAM را با عبارت کلی یک تابع پتانسیل چند جسمی مقایسه نماییم

$$V = \sum_{i} V_1(r_i) + \sum_{i,j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

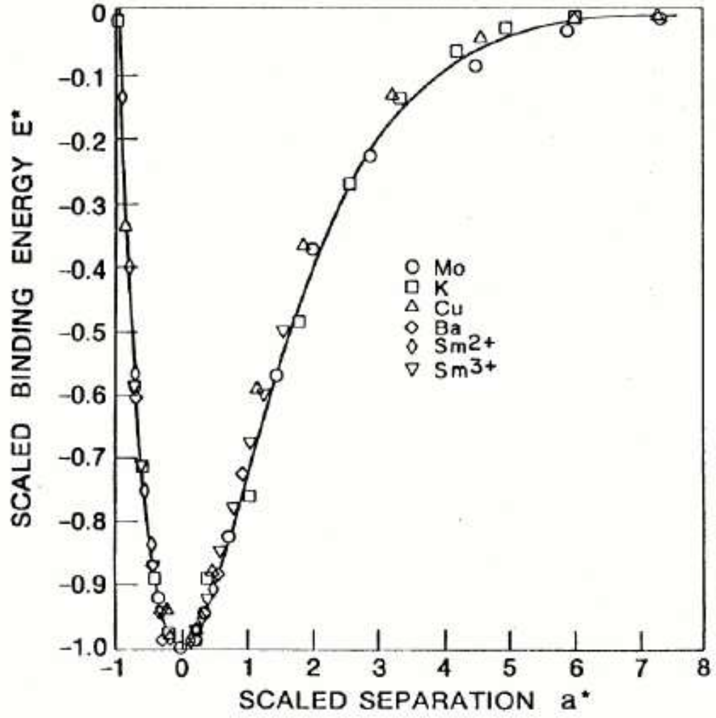
- می توان نتیجه گرفت که ترم V_{ij} در پتانسیل Embedding از نوع V_2 یا به عبارتی جفتی یا دو جسمی است در حالیکه ترم Embedding یعنی F اینگونه نیست.
- ساده ترین توضیحی که می توان برای ترم Embedding داد این است که این ترم را می توان یک ترم **پتانسیل جفتی دانست که قدرت این تبادل بوسیله دانسیته ابر الکترونی محلی**، مورد اصلاح قرار می گیرد یا به عبارتی دیگر **environment-dependent pair potential** است.
- در واقع بایستی گفت که پتانسیل Embedding را نمی توان به صورت توان محدودی از چند جسمی ها نوشت.
- تابع پتانسیل جفتی را به صورت زیر می نویسند:

$$V_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_i^a(r)Z_j^a(r)}{r}$$

در این رابطه Z_i بار موثر هسته اتم مربوطه i است.

- چگالی الکترون(r) ρ_j^a را از چگالی الکترون روش HF تصحیح شده برای بیرونی ترین الکترون های ماده بدست می آورند.
- در موارد زیادی تابع embedding یعنی $F(\rho)$ با فیت کردن در رابطه انرژی پیوند بدست می آید:

[Rose *et al.*, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 2963.]



$$E(a^*) = -E_{\mathrm{coh}} f(a^*)$$

$$f(a^*) = (1 + a^*)e^{-a^*}$$

$$a^* = \left(\frac{a}{a_0} - 1\right)\left(\frac{E_{\mathrm{coh}}}{9B\Omega}\right)^{-1/2}$$, B = bulk modulus, Ω = atomic volume

- استاندارد فرمت "Universal 3" برای پتانسیل EAM ، Daw, Baskes and Foiles به صورت زیر است:

```
Arbitrary comment line
Z1 m a latticename
nrho drho nr dr rcut
((nr points of F(rho) data))
((nr points of Z(r) data, V(r)=1/(4 pi epsilon_0) Z(r)2 /r))
((nrho points of rho data))
```

where Z1 is the atomic number, m the mass and a the lattice constant.

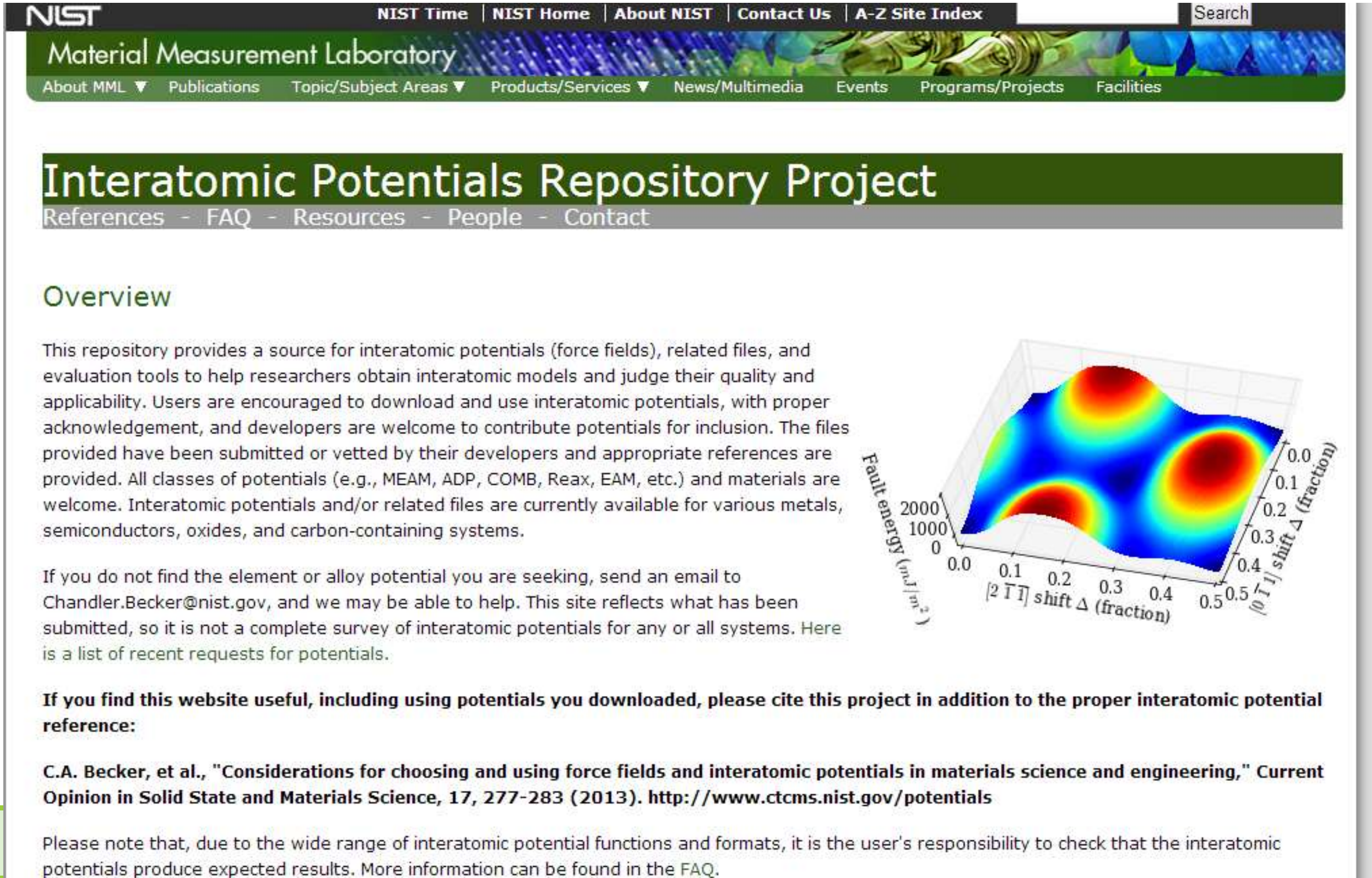
- A real example (Foiles Cu potential):

```
Cu functions (universal 3)
29 63.550 3.6150 FCC
500 5.0100200400801306e-04 500 1.0000000000000009e-02 4.9499999999999886e+00
0.
-3.1561636903424350e-01
-5.2324876182494506e-01
```

and so on, with 1497 more data points.

- نمونه ای از فایل پتانسیل EAM با فرمت بالا برای طلا

- همانطور که دیده می شود پتانسیل EAM در این فایل متنی آورده شده است.
- در فایل متنی نشان داده شده، مشخصاتی مانند عدد اتمی، جرم اتمی، شعاع بریدن، و ... دو تابع V_{ij} و ρ_{ij} بر حسب مقادیر مختلف فاصله و تابع F بر حسب چگالی الکترونی ρ_i لیست شده اند.
- سایت http://www.ctcms.nist.gov/potentials/ پتانسیل مناسب برای اکثر مواد را دارد.



www.ctcms.nist.gov/potentials/Download/Au-GRS05/Au-Grochola-JCP05-F.table

www.ctcms.nist.gov/potentials/Download/Au-GRS05/Au-Grochola-JCP05-rou.table

...اله ای که در مورد طلا کار

Interatomic

References - FAQ - Re

Note that elemental potentials t
compounds instead of being opt
your problem.

Au

Gold (Au)

G. Grochola, S.P. Russo, and I.I
123, 204719 (2005). DOI: 10

Notes: This file was generated b
on 21 Feb. 2011. This version is
notes_v2.pdf. If you use this ea

Format: EAM/alloy setfl
File(s): Au-Grochola-JCP05.eam.

Notes: These files were approve

Format: EAM table
File(s):
F(ρ): Au-Grochola-JCP05-F.table
ρ(r): Au-Grochola-JCP05-rou.tab
φ(r): Au-Grochola-JCP05-Phi.tabl

www.ctcms.nist.gov/potentials/Download/Au-GRS05/Au-Grochola-JCP05-Phi.table

0.17000000000000000E+01	0.14245250858388546E+02
0.17007600000000000E+01	0.14193662976299191E+02
0.17015199999999999E+01	0.14142225138779848E+02
0.17022800000000000E+01	0.14090937113400702E+02
0.17030399999999999E+01	0.14039798667732043E+02
0.17038000000000000E+01	0.13988809569344049E+02
0.17045599999999999E+01	0.13937969585807016E+02
0.17053199999999999E+01	0.13887278484691123E+02
0.17060800000000000E+01	0.13836736033566632E+02
0.17068399999999999E+01	0.13786342000003810E+02
0.17076000000000000E+01	0.13736096151572838E+02
0.17083599999999999E+01	0.13685998255844003E+02
0.17091200000000000E+01	0.13636048080387491E+02
0.17098800000000001E+01	0.13586245392773563E+02
0.17106399999999999E+01	0.13536589960572485E+02
0.17114000000000000E+01	0.13487081551354438E+02
0.17121599999999999E+01	0.13437719932689710E+02
0.17129200000000000E+01	0.13388504872148486E+02
0.17136799999999999E+01	0.13339436137301060E+02
0.17144400000000000E+01	0.13290513495717603E+02
0.17152000000000001E+01	0.13241736714968386E+02
0.17159599999999999E+01	0.13193105562623675E+02
0.17167200000000000E+01	0.13144619806253646E+02
0.17174799999999999E+01	0.13096279213428591E+02
0.17182400000000000E+01	0.13048083551718694E+02
0.17189999999999999E+01	0.13000032588694243E+02
0.17197600000000000E+01	0.12952126091925422E+02
0.17205200000000000E+01	0.12904363828982493E+02
0.17212799999999999E+01	0.12856745567435722E+02
0.17220400000000000E+01	0.12809271074855289E+02
0.17227999999999999E+01	0.12761940118811482E+02
0.17235600000000000E+01	0.12714752466874490E+02
0.17243199999999999E+01	0.12667707886614595E+02
0.17250799999999999E+01	0.12620806145601986E+02
0.17258400000000000E+01	0.12574047011406922E+02
0.17265999999999999E+01	0.12527430251599668E+02

مشتق گیری از پتانسیل EAM

- تعیین نیرو روی اتم k (مشتق بخش embedding):

$$\mathbf{F}_k = -\nabla_k \sum_i F(\rho_i) = -\nabla_k \sum_i F\Big(\sum_{j\neq i} \rho(r_{ij})\Big)$$

$$= -\nabla_k F\Big(\sum_{j\neq k} \rho(r_{kj})\Big) - \nabla_k \sum_{i\neq k} F\Big(\sum_{j\neq i} \rho(r_{ij})\Big)$$

$$= -F'(\rho_k) \sum_{j\neq k} \rho'(r_{kj})\hat{\mathbf{r}}_{kj} - \sum_{i\neq k} F'(\rho_i)\rho'(r_{ik})\hat{\mathbf{r}}_{ki}$$

$$= -\sum_{i\neq k} [F'(\rho_k) + F'(\rho_i)]\rho'(r_{ik})\hat{\mathbf{r}}_{ki}$$

پتانسیل های فینیس–سیکلر Finnis-Sinclair potentials

- یگ گروه مهم از پتانسیل های مشابه با EAM پتانسیل های گروه فینیس سینکلر

[*Phil.Mag. A* **50** (1984) 45; for an improvement see *Phil. Mag. A* **56** (1987) 15]

هستند. این پتانسیل فلزات transition metals را مدل می نمایند و این پتانسیل بر اساس روش tight binding بدست آمده است.

- فرم پتانسیل Finnis-Sinclair-potential به صورت زیر است:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) - A\sum_{i}\sqrt{n_i} \ ,$$

$$n_i = \sum_{i \neq j} \rho(r_{ij})$$

- همانطور که دیده می شود این تابع حالت خاص روش EAM است. و جمله رادیکالی در این شکل همان شکل تابع embedding در روش EAM است.

$$F(n_i) = -A\sqrt{n_i}$$

- پارامترهای تابع پتانسیل بوسیله فیت کردن با داده های تجربی تعیین می شوند.

پتانسیل ساتن-چن Sutton-Chen Potential

Sutton, A. P., and Chen, J., 1990, Philos. Mag. Lett., 61, 139

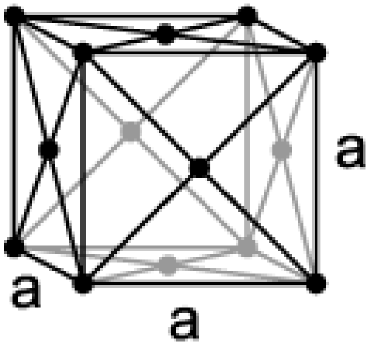
- ساتن و چن با استفاده از فرم کلی معادلات فینیس-سینکلر، برای ترم دافعه و تابع چگالی شکل زیر را پیشنهاد دادند:

$$E^{SC} = \varepsilon[\frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i}V(r_{ij}) - c\sum_{i}\sqrt{\rho_i}]$$

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^{n} \qquad \rho_i = \sum_{j\neq i}\varphi(r_{ij}) = \sum_{j\neq i}\left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^{m}$$

در این رابطه ε دارای بعد انرژی، a پارامتر مربوط به طول است که همان ثابت تعادلی شبکه است، و پارامترهای m و n اعداد طبیعی با شرط $n > m$ هستند.

این تابع پتانسیل برای مدلسازی تبادلات نیرویی بین اتمهای ۱۰ فلز FCC توسعه داده شده است.



پارامترهای پتانسیل ساتن-چن و مقایسه خواص با مقادیر واقعی

Table 1. Potential parameters for f.c.c. metals. The cohesive energy per atom, E_c^f, in electronvolts and the lattice parameter, a^f, in Ångström units, are fitted exactly; experimental values are from Kittel (1971). B^f is the calculated bulk modulus (eV Å^{-3}) and the experimental value is in brackets. The calculated elastic constants c_{11}, c_{12} and c_{44} are in eV Å^{-3}, and the experimental values are in brackets. Experimental elastic constants for Ni, Cu, Pd, Ag, Ir, Pt and Au are from Simmons and Wang (1971); for Rh from Walker, Ashkenazi and Dacarogna (1981); for Pd and Al from Hirth and Lothe (1982).

	m	n	ε (eV)	c	E_c^f	a^f	B^f	c_{11}	c_{12}	c_{44}
Ni	6	9	$1{\cdot}5707\times10^{-2}$	39·432	4·44	3·52	1·22 (1·17)	1·44 (1·63)	1·11 (0·94)	0·50 (0·82)
Cu	6	9	$1{\cdot}2382\times10^{-2}$	39·432	3·50	3·61	0·89 (0·89)	1·06 (1·10)	0·81 (0·78)	0·36 (0·51)
Rh	6	12	$4{\cdot}9371\times10^{-3}$	144·41	5·75	3·80	1·68 (1·68)	2·12 (2·63)	1·45 (1·20)	0·89 (1·21)
Pd	7	12	$4{\cdot}1790\times10^{-3}$	108·27	3·94	3·89	1·25 (1·22)	1·55 (1·46)	1·10 (1·10)	0·58 (0·44)
Ag	6	12	$2{\cdot}5415\times10^{-3}$	144·41	2·96	4·09	0·69 (0·68)	0·88 (0·82)	0·60 (0·61)	0·37 (0·32)
Ir	6	14	$2{\cdot}4489\times10^{-3}$	334·94	6·93	3·84	2·28 (2·31)	2·97 (3·74)	1·94 (1·60)	1·32 (1·68)
Pt	8	10	$1{\cdot}9833\times10^{-2}$	34·408	5·86	3·92	1·73 (1·80)	1·96 (2·23)	1·61 (1·59)	0·46 (0·48)
Au	8	10	$1{\cdot}2793\times10^{-2}$	34·408	3·78	4·08	0·99 (1·03)	1·12 (1·17)	0·92 (0·97)	0·26 (0·28)
Pb	7	10	$5{\cdot}5765\times10^{-3}$	45·778	2·04	4·95	0·26 (0·26)	0·31 (0·29)	0·24 (0·24)	0·10 (0·09)
Al	6	7	$3{\cdot}3147\times10^{-2}$	16·399	3·34	4·05	0·47 (0·48)	0·51 (0·67)	0·45 (0·38)	0·10 (0·18)

پارامترهای پتانسیل شاتن-چن برای فلزات FCC مختلف

Element	m	n	$\varepsilon(eV)$	c
Ni	6	9	1.5707×10^{-2}	39.432
Cu	6	9	1.2382×10^{-2}	39.432
Rh	6	12	4.9371×10^{-3}	144.41
Pd	7	12	4.1790×10^{-3}	108.27
Ag	6	12	2.5415×10^{-3}	144.41
Ir	6	14	2.4489×10^{-3}	334.94
Pt	8	10	1.9833×10^{-2}	34.408
Au	8	10	1.2793×10^{-2}	34.408
Pb	7	10	5.5765×10^{-3}	45.778
Al	6	7	3.3147×10^{-2}	16.399

فرمول نیرو در پتانسیل ساتن-چن

- فرمول نیرو

$$\vec{F}_k = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{r}_k} = -\frac{\partial\{\varepsilon[\frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} V(r_{ij}) - c\sum_i \sqrt{\rho_i}]\}}{\partial \vec{r}_k}$$

$$\Rightarrow \vec{F}_k = \varepsilon.n.\sum_{j\neq k} V(r_{kj}).\frac{1}{r_{kj}}.\frac{\vec{r}_{kj}}{r_{kj}} - \varepsilon.c.\frac{m}{2}\left\{\sum_{j\neq k}\{\frac{1}{\sqrt{\rho_j}} + \frac{1}{\sqrt{\rho_k}}\}.\varphi(r_{kj}).\frac{1}{r_{kj}}.\frac{\vec{r}_{kj}}{r_{kj}}\right\}$$

$$\vec{r}_{kj} = \vec{r}_k - \vec{r}_j$$

پتانسیل رفیعی-تبار و ساتن
Rafii-Tabar and Sutton Potential

- پتانسیل رفیعی-تبار و ساتن به منظور مدلسازی تبادلات بین خوشه های اتمی متفاوت توسعه داده شده است:

$$E^{RTS} = \frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i} V(r_{ij}) - d^{AA}\sum_{i}\hat{p}_i\sqrt{\rho_i^A} - d^{BB}\sum_{i}(1-\hat{p}_i)\sqrt{\rho_i^B}$$

$$V(r_{ij}) = \hat{p}_i\hat{p}_j V^{AA}(r_{ij}) + (1-\hat{p}_i)(1-\hat{p}_j)V^{BB}(r_{ij}) + [\hat{p}_i(1-\hat{p}_j) + \hat{p}_j(1-\hat{p}_i)]V^{AB}(r_{ij})$$

$$\rho_i^A = \sum_{j\neq i}\phi^A(r_{ij}) = \sum_{j\neq i}\left[\hat{p}_j\phi^{AA}(r_{ij}) + (1-\hat{p}_j)\phi^{AB}(r_{ij})\right]$$

$$\rho_i^B = \sum_{j\neq i}\phi^B(r_{ij}) = \sum_{j\neq i}\left[(1-\hat{p}_j)\phi^{BB}(r_{ij}) + \hat{p}_j\phi^{AB}(r_{ij})\right]$$

$$\hat{p}_i = \begin{cases} 1 & \text{if site } i \text{ is occupied by an A atom} \\ 0 & \text{if site } i \text{ is occupied by a B atom} \end{cases}$$

$$V^{AA}(r)=\varepsilon^{AA}\left[\frac{a^{AA}}{r}\right]^{n^{AA}}, V^{AA}(r)=\varepsilon^{BB}\left[\frac{a^{BB}}{r}\right]^{n^{BB}}, \quad V^{AB}(r)=\varepsilon^{AB}\left[\frac{a^{AB}}{r}\right]^{n^{AB}}$$

$$\phi^{AA}(r)=\left[\frac{a^{AA}}{r}\right]^{m^{AA}} , \quad \phi^{AA}(r)=\left[\frac{a^{BB}}{r}\right]^{m^{BB}} , \quad \phi^{AB}(r)=\left[\frac{a^{AB}}{r}\right]^{m^{AB}}$$

$$d^{AA}=\varepsilon^{AA}c^{AA} , \quad d^{BB}=\varepsilon^{BB}c^{BB}$$

$$V^{AB}=(V^{AA}V^{BB})^{1/2} , \quad \phi^{AB}=(\phi^{AA}\phi^{BB})^{1/2}$$

$$m^{AB}=\frac{1}{2}(m^{AA}+m^{BB}) , n^{AB}=\frac{1}{2}(n^{AA}+n^{BB}) , a^{AB}=(a^{AA}a^{BB})^{1/2} , \varepsilon^{AB}=(\varepsilon^{AA}\varepsilon^{BB})^{1/2}$$

- کد فرترن محاسبه نیرو بر اساس پتانسیل رفیعی-تبار ساتن

```
do i = 1, atomnum
  atom(i).Fx=0
  atom(i).Fy=0
  atom(i).Fz=0
  do j = Beta(i),Beta(i+1)-1
      DxTemp = atom(i).X - atom(p(j)).X
      DyTemp = atom(i).Y - atom(p(j)).Y
      DzTemp = atom(i).Z - atom(p(j)).Z

      r2t = (DxTemp)*(DxTemp) + (DyTemp)*(DyTemp)+ (DzTemp)*(DzTemp)

      ftemp = mmix(atom(i).mat,atom(p(j)).mat).Eps *
      mmix(atom(i).mat,atom(p(j)).mat).N * rijn(i,p(j))/ (r2t)
      ftemp=ftemp-mmix(atom(i).mat,atom(p(j)).mat).d/2.0 *
      mmix(atom(i).mat,atom(p(j)).mat).M * (atom(i).Ru + atom(p(j)).Ru) *
      rijm(i,p(j))/r2t !(Kj/mol.A)

      atom(i).Fx = atom(i).Fx + ftemp * (DxTemp)
      atom(i).Fy = atom(i).Fy + ftemp * (DyTemp)
      atom(i).Fz = atom(i).Fz + ftemp * (DzTemp)
      !write(30,*)rijn(i,p(j)),rijm(i,p(j))
  end do
end do
```

پتانسیل های توسعه داده شده برای فلزات HCP

- در مقایسه با فلزات FCC وBCC فلزات HCP خیلی کم مورد مطالعه (هم از نظر تجربی و هم از نظر شبیه سازی) قرار گرفته اند.
- Pasianot and Savino [Phys. Rev. B **45** (1992) 12704] پتانسیل مشابه با EAM را برای فلزات HCP نظیر Ti, Mg and Co توسعه دادند ولی خودشان نشان دادند که مدل EAM نمی تواند همه ثوابت الاستیک را برای همه فلزات HCP مدل نماید.
- فلزاتی که دارای رابطه زیر بین ثوابت کشسانی هستند نمی توانند توسط روش EAM مدل شوند:

$$c_{13} - c_{44} < 0 \quad \text{or} \quad \frac{1}{2}(3c_{12} - c_{11}) < c_{13} - c_{44}$$

- از جمله این فلزات عبارتند ازCd and Zn
- برای فلزاتی نظیر فلزات بالا پتانسیل استلینگر-وبر توسعه داده شده است:

- X. W. Zhou, D. K. Ward, J. E. Martin, F. B. van Swol, J. L. Cruz-Campa, and D. Zubia, "Stillinger-Weber potential for the II-VI elements Zn-Cd-Hg-S-Se-Te." Phys. Rev. B 88, 085309 (2013). doi:10.1103/PhysRevB.88.085309

تعیین ثوابت الاستیک مواد بر اساس پتانسیل های بین اتمی

ثوابت الاستیک

- بین تنش اعمال شده به یک جسم جامد و کرنش های ایجاد شده در آن رابطه زیر بر قرار است:

$$\underset{\text{stress}}{\begin{pmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{zz}\\ \hline \sigma_{yz}\\ \sigma_{zx}\\ \sigma_{xy}\end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \underset{\text{strain}}{\begin{pmatrix}\varepsilon_{xx}\\ \varepsilon_{yy}\\ \varepsilon_{zz}\\ \hline \varepsilon_{yz}\\ \varepsilon_{zx}\\ \varepsilon_{xy}\end{pmatrix}}$$

(labels: upper-left block: compression; upper-right block: mixed; lower-left block: mixed; lower-right block: shear; upper rows of strain: compression; lower rows: shear)

- C_{ij}ها ضرایب الاستیک ماده محسوب می شوند. در کلی ترین حالت این ۳۶ ضریب مستقل هستند. با این وجود در تعداد زیادی از کریستالها به دلیل تقارن تعداد ضرایب الاستیک مستقل کمتر از ۳۶ است.

- به عنوان مثال برای کریستالهای مکعبی داریم:

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}, \quad C_{12} = C_{21} = C_{23} = C_{32} = C_{13} = C_{31}, \quad C_{44} = C_{55} = C_{66}$$

$$C_{45} = C_{54} = C_{56} = C_{65} = C_{46} = C_{64} = 0 \quad C_{14} = C_{41} = \ldots = 0$$

- لذا ثوابت الاستیک برای یک کریستال مکعبی برابر است با

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11}&C_{12}&C_{13}&0&0&0\\C_{12}&C_{22}&C_{23}&0&0&0\\C_{13}&C_{23}&C_{33}&0&0&0\\0&0&0&C_{44}&0&0\\0&0&0&0&C_{55}&0\\0&0&0&0&0&C_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{bmatrix}$$

تانسور سختی

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}S_{11}&S_{12}&S_{13}&0&0&0\\S_{12}&S_{22}&S_{23}&0&0&0\\S_{12}&S_{23}&S_{33}&0&0&0\\0&0&0&S_{44}&0&0\\0&0&0&0&S_{55}&0\\0&0&0&0&0&S_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{bmatrix}$$

تانسور نرمی

- همچنین ماتریس نرمی که وارون ماتریس سختی است به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$
\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix}
\frac{\boldsymbol{C}_{11}+\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & \frac{-\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & \frac{-\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & 0 & 0 & 0 \\
\frac{-\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & \frac{\boldsymbol{C}_{11}+\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & \frac{-\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & 0 & 0 & 0 \\
\frac{-\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & \frac{-\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & \frac{\boldsymbol{C}_{11}+\boldsymbol{C}_{12}}{\boldsymbol{C}_{11}^2+\boldsymbol{C}_{11}\boldsymbol{C}_{12}-2\boldsymbol{C}_{12}^2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{1}{\boldsymbol{C}_{44}} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\boldsymbol{C}_{44}} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\boldsymbol{C}_{44}}
\end{bmatrix}
$$

- در ساختار مکعبی ارتباط بین خواص با جهات مختلف به صورت زیر بیان می شود

$$\frac{1}{E_{ijk}} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_{i1}^2 l_{j2}^2 + l_{j2}^2 l_{k3}^2 + l_{i1}^2 l_{k3}^2)$$

$$\frac{1}{G_{ijk}} = S_{44} - 4(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_{i1}^2 l_{j2}^2 + l_{j2}^2 l_{k3}^2 + l_{i1}^2 l_{k3}^2)$$

E_{ijk} and G_{ijk} are the Young's and shear modulus, respectively, in the [ijk] direction; l_{i1}, l_{j2}, l_{k3} are the direction cosines of the direction [ijk]

Stiffness and compliance constants for cubic crystals

Metal	C_{11}	C_{12}	C_{44}	S_{11}	S_{12}	S_{44}
Aluminum	10.82	6.13	2.85	1.57	-0.57	3.51
Copper	16.84	12.14	7.54	1.49	-0.62	1.33
Iron	23.70	14.10	11.60	0.80	-0.28	0.86
Tungsten	50.10	19.80	15.14	0.26	-0.07	0.66

روشی جهت تعیین ثوابت الاستیک یک ماده

- برای بدست آوردن هر یک از درایه‌های تانسور سختی، می‌توان نوشت:

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}$$

- این مشتقات با روش‌های عددی به صورت زیر قابل انجام هستند:

$$c_{11} = \frac{-u_{x-2dx} + 16\, u_{x-dx} - 30\, u_x + 16\, u_{x+dx} - u_{x+2dx}}{12\, \varepsilon_x^2}$$

$$c_{12} = \frac{u_{x+dx,y+dy} - u_{x+dx,y-dy} - u_{x-dx,y+dy} + u_{x-dx,y-dy}}{4\varepsilon_x \varepsilon_y}$$

$$c_{44} = \frac{-u_{yz-2dyz} + 16\, u_{yz-dyz} - 30\, u_{yz} + 16\, u_{yz+dyz} - u_{x+2dyz}}{12\, \varepsilon_{yz}^2}$$

- برای اطمینان از درستی داده‌ها، ضرایب الاستیک فوق را با مراجعه به داده‌های تجربی موجود در مراجع درستی آزمایی می‌کنیم. برای هر یک از سه ضریب فوق، درصد خطای نسبی نسبت به مراجع را محاسبه کرده و میانگین این سه خطا را به عناون معیار دقت هر پتانسیل استفاده می کنیم.

تعیین ثوابت الاستیک طلا

مقادیر گزارش شده در مراجع

C11 (GPa)	C12 (GPa)	C44 (Gpa)	E (GPa)	G (GPa)	ν
193	163	42	78	27	0.44

مقادیر بدست آمده در شبیه‌سازی

Potential	C11 (GPa)	C12 (GPa)	C44 (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν	error (%)
Foiles (1986)	183.168	158.760	44.726	76.00	26.68	0.424	**4.72**
Ackland (1986)	186.526	157.757	42.110	77.94	27.40	0.422	**2.28**
Adams (1989)	183.250	158.716	45.262	76.68	26.93	0.423	**5.15**
Zhou (2004)	186.088	157.292	41.936	77.77	27.37	0.422	**2.41**
Grochola (2005)	202.238	166.501	48.030	91.43	32.32	0.415	**7.10**
Olsson (2010)	201.633	169.974	45.441	84.72	29.79	0.422	**5.65**
Sheng (2011)	198.657	165.773	46.035	86.47	30.48	0.418	**4.75**

تعیین ثوابت الاستیک مس

مقادیر گزارش شده در مراجع:

C11 (GPa)	C12 (GPa)	C44 (Gpa)
176	125	82
E (GPa)	G (GPa)	ν
110-128	48	0.34

مقادیر بدست آمده در شبیه‌سازی:

Potential	C11 (GPa)	C12 (GPa)	C44 (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν	error (%)
Foiles (1985)	168.645	123.47	76.593	126.84	47.07	0.347	4.00
Foiles (1986)	167.267	124.156	76.448	124.69	46.18	0.350	4.14
Ackland (1987)	168.884	112.100	75.457	127.26	47.27	0.346	4.78
Adams (1989)	168.065	123.757	78.484	128.05	47.57	0.346	3.12
Mishin (2001)	169.884	122.652	76.191	128.43	47.73	0.345	4.16
Zhou (2001)	180.342	117.029	70.652	136.69	51.19	0.335	7.56
Zhou (2004)	168.077	121.890	74.986	126.22	46.86	0.347	5.18
Mendelev (2008)	174.477	127.811	84.438	135.86	50.62	0.342	2.03
Sheng (2011)	167.561	119.815	75.973	128.45	47.85	0.342	5.43
Mendelev (2012)	174.130	127.196	83.719	135.43	50.46	0.342	1.64

پتانسیلهای چند جسمی (Many-body Potentials)

- انرژی واندروالس و الکترواستاتیک که تا کنون مورد بررسی قرار گرفته اند بر اساس برهم کنش های جفت اتمها یا مولکولها محاسبه می شوند. بنابراین انرژی برهمکنش غیرپیوندی مجموع تبادلات بین همه جفت مکانهای سیستم هستند. ولی در واقعیت انرژی برهمکنش بین دو اتم می تواند توسط اتمهای دیگر هم متاثر شود:

$$v(\mathrm{A},\mathrm{B},\mathrm{C}) \neq v(\mathrm{A},\mathrm{B}) + v(\mathrm{A},\mathrm{C}) + v(\mathrm{B},\mathrm{C})$$

- فرم کلی یک پتانسیل که فقط اثرات دو جسمی و سه جسمی را در نظر می گیرد:

$$\mathscr{V}(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N} v^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}\sum_{k=j+1}^{N} v^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$$

- در نظر گرفتن اثرات سه جسمی و بالاتر دقت مدلسازی ها را تا حد زیادی بهبود می بخشد. ولی از نظر حجم محاسباتی بسیار زمانبر هستند.

- انواع پتانسیلهای چند جسمی: ۱- ساتن-چن ۲- رفیعی تبار-ساتن ۳- ترسف ۴- برنر

پتانسیل های استفاده شده برای مدلسازی ساختارهای کربنی

- مکانیک مولکولی
- پتانسیل ترسف
- پتانسیل برنر
- پتانسیل rebo
- پتانسیل airebo

پتانسیل چند جسمی ترسف

Tersoff Many-Body C-C, Si-Si and C-Si Potentials

- این پتانسیل برای استفاده در سیستمهای کووالانسی شامل پیوندهای **کربن-کربن**، **سیلیکون-سیلیکون** و **ژرمانیم-ژرمانیم** توسعه داده شده است. این پتانسیل اثرات دو جسمی و چند جسمی را به خوبی در یک مدل ترکیب می کند.
- **این پتانسیل از اولین پتانسیل های است که اثر مرتبه پیوند و انرژی پیوند را نیز لحاظ می کند.**
- **ایده ی اصلی این پتانسیل آن است که در سیستمهای واقعی، قدرت هر پیوند به محیط موضعی آن بستگی دارد، یعنی اتمی که تعداد زیادی همسایه دارد، پیوندهای ضعیف تری نسبت به اتمی که همسایه های کمتری دارد تشکیل می دهد.**
- این پتانسیل از نگاهی دیگر یک پتانسیل جفتی است که قدرت آن به محیط بستگی دارد.
- پتانسیل ترسف دارای ۱۳ پارامتر است. انرژی به صورت مجموع بر هم کنش های جفتی- مانند مدلسازی می شود، اما **ضریب جمله جاذبه** ای در این پتانسیل جفتی-مانند (که نقش مرتبه پیوند را ایفا می کند) **به محیط موضعی بستگی دارد.**

- شکل تابع پتانسیل ترسف:

$$E^{Tersoff} = \sum_i E_i = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij})$$

در این رابطه اندیسهای i و j اندیسهای روی اتمهای سیستم هستند و r_{ij} فاصله از اتم i تا اتم j، E_i انرژی مربوط به سایت i و $V(r_{ij})$ انرژی تبادلی بین اتمهای i و j هستند که توسط رابطه زیر داده شده اند:

$$V(r_{ij}) = f_{cut}(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]$$

در اینجا تابع f_R پتانسیل جفتی دافعه است که به علت همپوشانی اربیتالهای اتمی اتمهای مقابل پیش می آید، و f_A پتانسیل جفتی جاذبه ناشی از پیوند است. تابع f_{cut} یک تابع هموار برای محدود کردن فاصله اعمال پتانسیل است. اثر چند جسمی در اینجا با b_{ij} نشان داده شده است که نشان دهنده مرتبه پیوند است که به محیط اتمی محلی بستگی دارد که پیوند مورد نظر در آنجا قرار دارد. فرم تحلیلی توابع توصیف شده عبارتند از:

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} e^{-\lambda_{ij} r_{ij}}$$

$$f_A(r_{ij}) = -B_{ij} e^{-\mu_{ij} r_{ij}}$$

$$f_{cut}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < S_{ij} - D_{ij} \\ 0.5 - 0.5\sin(\frac{\pi}{2}(r_{ij} - S_{ij})/D_{ij}), & S_{ij} - D_{ij} < r_{ij} < S_{ij} + D_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} + D_{ij} \end{cases}$$

$$b_{ij} = \chi_{ij}(1+\beta_i^{n_i}\zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k\neq i,j} f_{cut}(r_{ik})\,\omega_{ijk}\,g(\theta_{ijk})$$

$$g(\theta) = 1 + c_0^{\,2}/d_0^{\,2} - c_0^{\,2}/[d_0^{\,2} + (h_0 - \cos\theta)^2]$$

$$\omega_{ijk} = e^{\left[\gamma_{ik}^3 (r_{ij} - r_{ik})^3\right]}$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2} \quad , \quad \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2}$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \quad , \quad B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}$$

$$S_{ij} = \sqrt{S_i S_j} \quad , \quad D_{ij} = \sqrt{D_i D_j}$$

- پارامترهای پتانسیل ترسف برای کربن و سیلیکون

	C	Si
$A\,(eV)$	1.3936×10^{3}	1.8308×10^{3}
$B\,(eV)$	3.467×10^{2}	4.7118×10^{2}
λ (Å^{-1})	3.4879	2.4799
μ (Å^{-1})	2.2119	1.7322
β	1.5724×10^{-7}	1.1000×10^{-6}
n	7.2751×10^{-1}	7.8734×10^{-1}
c_0	3.8049×10^{4}	1.0039×10^{5}
d_0	4.384	16.217
h_0	-0.57058	-0.59825
S	1.8	2.7
D	0.3	1.3
χ	1	1
χ_{C-Si}	0.9776	

- پارامترهای کربن با فیت کردن انرژی چسبندگی نمونه های کربنی و همچنین استفاده از ثابت شبکه و مدول بالک الماس بدست آمده اند.

پتانسیل برنر D.W. Brenner, Phys. Rev. B 42 (1990) 9458

- پتانسیل برنر برای مدلسازی مولکولهای هیدروکربنی دقت بالاتری از پتانسیل ترسف دارد.

$$H_1^{\mathrm{Br}} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{i \neq j} V(r_{ij})$$

$$V(r_{ij}) = f_c(r_{ij})[V^{\mathrm{R}}(r_{ij}) + \bar{b}_{ij} V^{\mathrm{A}}(r_{ij})] \, ,$$

$k \neq i, j$

$$\pi_{ij}^{\mathrm{rc}} = F_{ij}(N_i^{(t)}, N_j^{(t)}, N_{ij}^{\mathrm{conj}})$$

$$N_i^{(\mathrm{C})} = \sum_{k \neq i, j}^{\text{carbon atoms}} f_c(r_{ik}) \, ,$$

$$N_{ij}^{\mathrm{conj}} = 1 + \sum_{k \neq i, j}^{\text{carbon atoms}} f_c(r_{ik}) F(x_{ik}) + \sum_{l \neq i, j}^{\text{carbon atoms}} f_c(r_{jl}) F(x_{jl}) \, ,$$

$$F(x_{ik}) = \begin{cases} 1, & x_{ik} \leq 2 \, , \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos[\pi(x_{ik} - 2)], & 2 < x_{ik} < 3 \, , \\ 0, & x_{ik} \geq 3 \end{cases}$$

$$x_{ik} = N_k^{(t)} - f_c(r_{ik}) \, .$$

$$V^{\mathrm{R}}(r_{ij}) = \frac{D_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r_{ij} - R_{ij}^{(e)})} \, ,$$

$$V^{\mathrm{A}}(r_{ij}) = \frac{-D_{ij} S_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2/S_{ij}}\beta_{ij}(r_{ij} - R_{ij}^{(e)})} \, ,$$

$$\bar{b}_{ij} = \frac{(b_{ij} + b_{ji})}{2} + F_{ij}(N_i^{(t)}, N_j^{(t)}, N_{ij}^{\mathrm{conj}}) \, ,$$

$$b_{ij} = [1 + G_{ij} + H_{ij}(N_i^{(\mathrm{H})}, N_i^{(\mathrm{C})})]^{-\delta_i} \, ,$$

$$G_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) G_i(\theta_{ijk}) e^{\alpha_{ijk}[(r_{ij} - R_{ij}^{(e)}) - (r_{ik} - R_{ik}^{(e)})]} \, ,$$

$$G_c(\theta) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta)^2} \right] .$$

پتانسیل REBO (Reactive Empirical Bond Order)

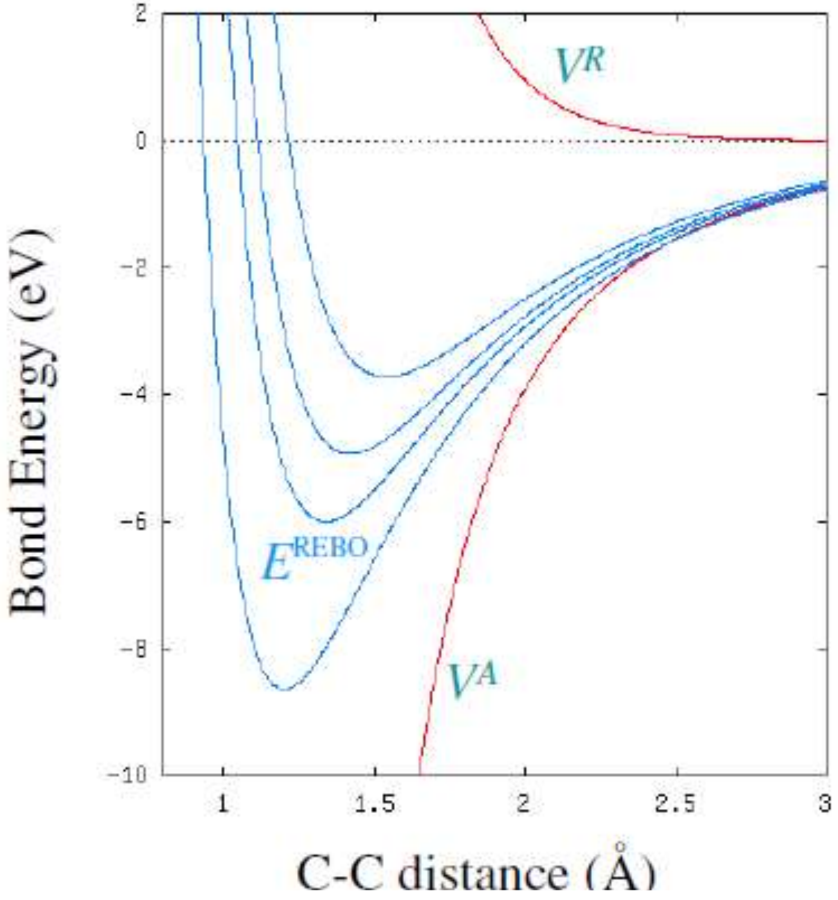
- پتانسیل REBO نسل بعدی پتانسیلی بود که توسط برنر و همکاران او توسعه یافت تا بتواند سیستم های هیدروکربنی را در حالتهای مختلف شبیه سازی نماید.

$$V_{ij}^{\mathrm{REBO}} = V_{ij}^{R} + b_{ij} V_{ij}^{A}$$

$$V_{ij}^{R} = \left(1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}}\right) A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}}$$

$$V_{ij}^{A} = \sum_{n=1}^{3} B_{ij}^{(n)} e^{-\beta_{ij}^{(n)}}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{\sqrt{1 + g(\theta) + P_{ij}}}$$



پتانسیل AIREBO

AIREBO: Adaptive intermolecular REBO potential (Stuart et al. 2000)

- پتانسیل AIREBO نسبت به REBO سه فرق عمده دارد:

۱- اثر تبادلات لنارد-جونز دوربرد را در نظر می گیرد.

۲- یک جمله پیچشی برای در نظر گرفتن زاویه دایهدرال باندهای کربن-کربن و کربن-هیدروژن لحاظ می کند.

۳- پارامترهای آن اندکی اصلاح شده اند.

$$E = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{TORSION} \right]$$

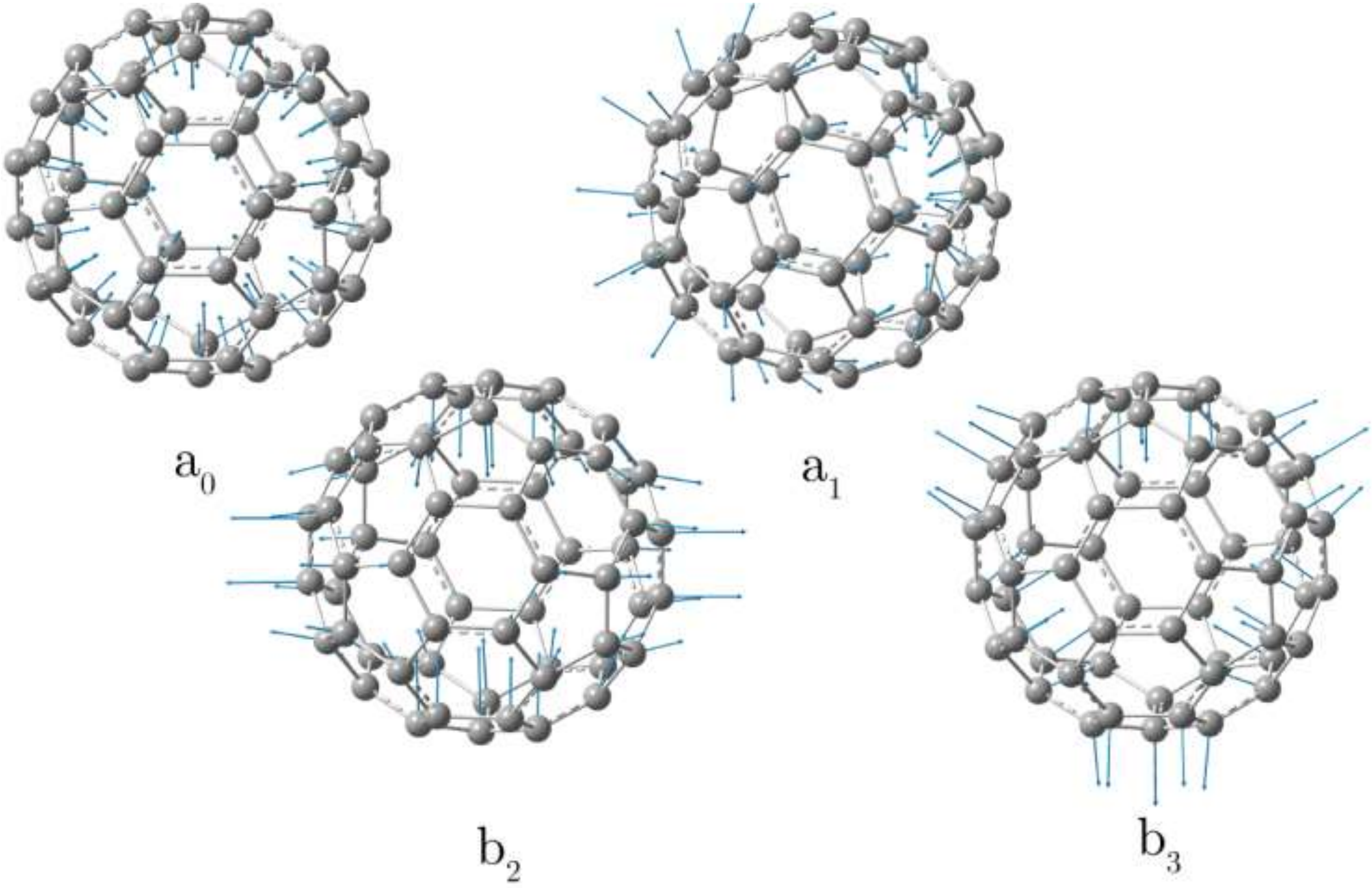
اثر پتانسیل AIREBO نسبت به پتانسیل REBO روی خواص مکانیکی گرافن بررسی شده است. نتایج:

۱- طول تعادلی باندهای اتمی اندکی کمتر است از 1.397 A vs 1.420 A

۲- سختی صفحه ای را اندکی افزایش می دهد.

تعیین خواص ارتعاشی یک مولکول با استفاده از پتانسیل های بین اتمی

بررسی خواص ارتعاشی فولرین به کمک انواع پتانسیل های بین اتمی



بردارویژه چهار مود ارتعاشی مورد مطالعه با پتانسیل ترسوف

بررسی خواص ارتعاشی فولرین به کمک انواع پتانسیل های بین اتمی

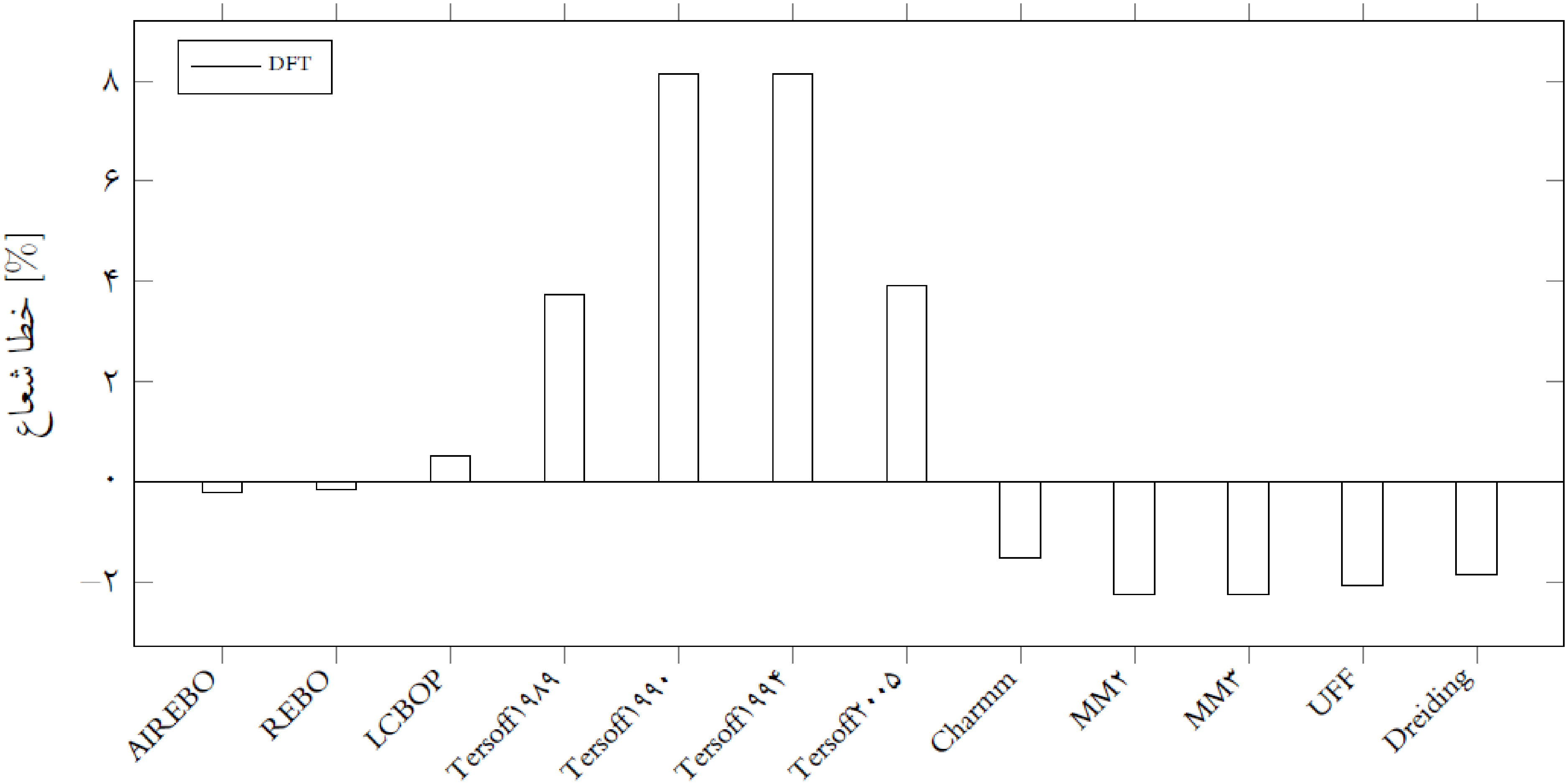
- فرکانس های طبیعی

$$[M](\ddot{\xi}_i) = -[H_{ij}](\xi_i)$$

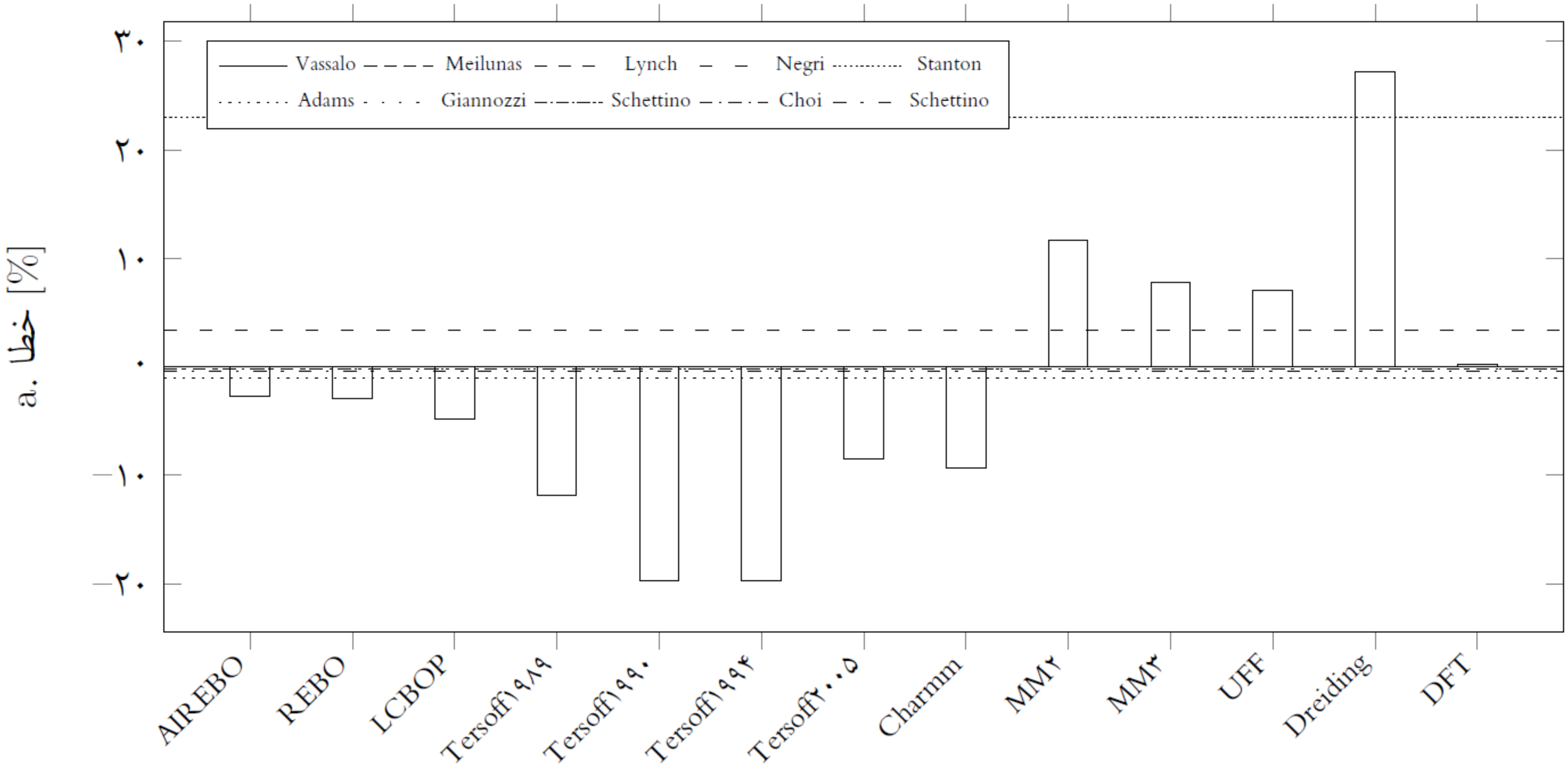
$$H_{ij} = [\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}]. \qquad m_i \ddot{\xi}_i = -\frac{\partial V}{\partial \xi_i}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \xi_i} = \frac{\partial V}{\partial \xi_i}\Big|_{equilibrium} + (\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j})^T\Big|_{equilibrium} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_{3N} \end{pmatrix}$$

مقایسه پتانسیلهای مختلف در تخمین شعاع فولرین



مقایسه پتانسیلهای مختلف در تخمین فرکانس مود تنفس



خطای نسبی مود .a برای پتانسیل‌های مختلف و کارهای قبلی انجام شده

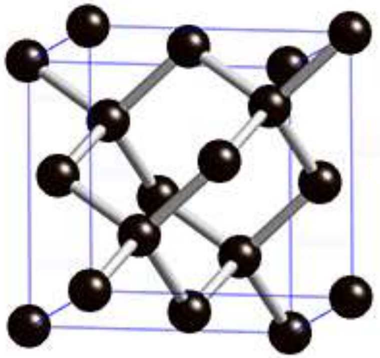
مقایسه پتانسیلهای مختلف در تخمین فرکانس مود های مختلف

فرکانس های طبیعی $C_{۶۰}$ با استفاده از پتانسیل‌های مختلف

$T_{۲g}$(۱)($cm^{-۱}$)	A_g(۱)($cm^{-۱}$) Breathing	H_g(۱)($cm^{-۱}$) Squashing	
۵۶۵.۳	۴۸۲.۷	۲۱۲.۶	AIREBO
۵۶۳.۸	۴۸۱.۶	۲۱۹.۳	REBO
۵۵۶	۴۷۲.۴	۲۳۷.۴	LCBOP
۵۲۱.۵	۴۳۷.۴	۲۸۰.۹	۱۹۸۹ Tersoff
۴۸۴.۷	۳۹۸	۱۹۴.۸	۱۹۹۰ Tersoff
۴۸۴.۷	۳۹۸	۱۹۴.۸	۱۹۹۴ Tersoff
۵۴۶.۷	۴۵۳.۹	۲۸۲.۵	۲۰۰۵ Tersoff
۵۲۹.۷	۴۴۹.۹	۲۱۹.۸	Charmm
۶۶۱.۸	۵۵۳.۸	۲۰۵	MM۲
۶۳۹	۵۳۴.۸	۲۰۳.۵	MM۳
۶۳۳.۸	۵۳۰.۸	۲۹۴.۸	UFF
۷۵۲.۲	۶۳۰.۷	۲۶۹	Dreiding
۵۸۸	۴۹۷	۲۶۶	DFT

پتانسیل های استفاده شده برای silicon

- پتانسیل **Stillinger-Weber** (F. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985))



- پتانسیل ترسف (J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988))

- پتانسیل **(EDIP)** Environment Dependent Interatomic Potential

J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov and S. Yip, Phys. Rev. B 58, 2539 (1998)

- پتانسیل **MEAM** Seunghwa Ryu Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **17** (2009) 075008 (14pp)

پتانسیل Stillinger-Weber

- این پتانسیل از اولین تلاشهای دانشمندان جهت مدلسازی سیلیکون بود.

$$V = \sum_{i,j} v_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} v_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$$

- که r_{ij} فاصله‌ی پیوندی بین دو اتم i و j، و r_{ik} فاصله‌ی پیوندی بین دو اتم i و k، و θ_{ijk} زاویه‌ی بین پیوندهای ij و ik است. v_2 و v_3 به ترتیب ترم‌های دوجزئی و سه‌جزئی پتانسیل استرینگر-وبر هستند که به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$v_2(r_{ij}) = \begin{cases} \varepsilon A\left[B\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^q\right] e^{\left(\frac{\sigma}{r_{ij}-a\sigma}\right)}, & r_{ij} < a \\ 0 & r_{ij} \geq a \end{cases}$$

$$v_3(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{ijk}) = \begin{cases} \varepsilon\lambda e^{\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij}-a\sigma}\right)} e^{\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik}-a\sigma}\right)} \left(\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3}\right)^2, & r_{ij} \text{ and } r_{ik} < a \\ 0 & r_{ij} \text{ or } r_{ik} \geq a \end{cases}$$

- که a شعاع تابع پتانسیل SW است و همچنین A، Bو p پارامترهایی مثبت هستند. همان طور که مشاهده می‌شود پتانسیل SW از 9 پارامتر تشکیل می‌گردد که این پارامترها در جدول زیر ارائه شده است.

A	B	p	q	a	λ	γ	σ (nm)	ε (kcal/mol)
7.049556277	0.6022245584	4	0	1.80	21.0	1.20	0.20951	**3.4723×10^{-12}**

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j\neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij}\epsilon_{ij} \left[B_{ij}(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{p_{ij}} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{q_{ij}} \right] \exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk}\epsilon_{ijk} \left[\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0ijk}\right]^2 \exp\left(\frac{\gamma_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \exp\left(\frac{\gamma_{ik}\sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik}\sigma_{ik}} \right)$$

```
# Stillinger-Weber parameters for various elements and mixtures
# multiple entries can be added to this file, LAMMPS reads the ones it needs
# these entries are in LAMMPS "metal" units:
#   epsilon = eV; sigma = Angstroms
#   other quantities are unitless

# format of a single entry (one or more lines):
#   element 1, element 2, element 3,
#   epsilon, sigma, a, lambda, gamma, costheta0, A, B, p, q, tol

# Here are the original parameters in metal units, for Silicon from:
#
# Stillinger and Weber,  Phys. Rev. B, v. 31, p. 5262, (1985)
#

Si Si Si 2.1683  2.0951  1.80  21.0  1.20  -0.333333333333
         7.049556277  0.6022245584  4.0  0.0 0.0
```

پتانسیل EDIP

- پتانسیل EDIP که شامل ترم‌های دو جسمی و سه جسمی است و به صورت زیر بیان می‌شوند

$$\boldsymbol{E_i} = \sum_{\boldsymbol{j}} \boldsymbol{V}_2(\boldsymbol{R_{ij}}, \boldsymbol{Z_i}) + \sum_{\boldsymbol{jk}} \boldsymbol{V}_3(\boldsymbol{R_{ij}}, \boldsymbol{R_{ik}}, \boldsymbol{Z_i})$$

- و پارامتر Z_i به‌صورت زیر بیان می‌شود

$$\boldsymbol{Z_i} = \sum_{\boldsymbol{m \neq i}} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{R_{im}})$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & r < c \\ e^{\frac{\alpha}{1-x^{-3}}} & c < r < b \\ 0 & r > b \end{cases}$$

- که $x = (r-c)/(b-c)$ است، c و b شعاع قطع پتانسیل EDIP هستند. تابع $V_2(R_{ij}, Z_i)$ برای مدل‌سازی پیوندهای جفت اتمی است، درحالی‌که $V_3(R_{ij}, R_{ik}, Z_i)$ تابع سه جسمی برای زاویه پیوند است.

- این توابع نیز به زیر بیان می‌شوند.

$$\boldsymbol{V_2(r,Z) = A\left[\left(\frac{B}{r}\right)^{\rho} - p(Z)\right]e^{\frac{\sigma}{r-a}}}$$

$$V_3(R_{ij}, R_{ik}, Z_i) = g(R_{ij})g(R_{ik})h(l_{ijk}, Z_i)$$

$$g(r) = e^{\frac{\gamma}{r-b}}$$

$$h(l,Z) = \lambda\left[\left(1 - e^{-Q(Z)(1+\tau(Z))^2} + \eta Q(Z)(1+\tau(Z))^2\right]\right.$$

$$Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z} \qquad \tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} + e^{-2u_4 Z})$$

- در تعریف پتانسیل EDIP از 17 پارامتر استفاده شده است که در آمده است.

A **(eV)**	***B*** **(Å)**	***c*** **(Å)**	***b*** **(Å)**	$\boldsymbol{\alpha}$	$\boldsymbol{\beta}$
7.9821730	1.5075463	3.1213820	2.5609104	3.1083847	**7.0975×10^{-3}**
η	γ (Å)	λ (eV)	μ	ρ	σ **(Å)**
0.2	1.1247945	1.4533108	0.6966326	1.2085196	**0.5774108**
Q_0	u_1	u_2	u_3	u_4	
312.1341346	-0.165799	32.557	0.286198	0.66	

پتانسیل MEAM

اگرچه پتانسیل EAM برای پیش‌بینی خواص فلزات استفاده می‌شود ولی توانایی مدل‌سازی دقیق پیوندهای بین اتمی ساختار کریستالی الماس را ندارد.

آقای بسکس و همکاران با اضافه کردن **ترم زاویه‌ای** به پتانسیل EAM موفق به پیش‌بینی خواص عناصر **سیلیکون و ژرمانیوم** شدند.

در واقع MEAM همان EAM است که نیروهای زاویه‌ای نیز به آن اضافه شده است و با این اصلاح پتانسیل MEAM هم توانایی توصیف رفتار عناصر سیلیکون و ژرمانیوم را دارد و هم می‌تواند به‌طور هم‌زمان پیوندهای فلزی و کووالانسی را مدل کند.

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}\Phi_{ij}\left(r_{ij}\right) + \sum_{i}^{N} F_i\left(n_i\right)$$

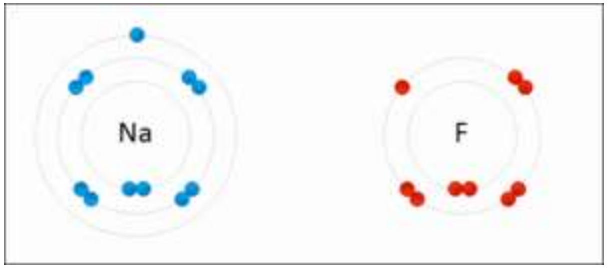
$$n_i = \sum_{j\neq i}^{N}\rho_j\left(r_{ij}\right) + \frac{1}{2}\sum_{j,k\neq i}^{N} f_{ij}\left(r_{ij}\right) f_{ik}\left(r_{ik}\right) g_i\left(\cos\theta_{jik}\right)$$

مقادیر ثوابت الاستیک سیلیکون با استفاده از پتانسیل های مختلف

	SW	Tersoff	EDIP	MEAM
E_x	100.1590	90.3752	136.6040	125.0769
G_{yz}	56.4493	69.0129	72.7521	73.2534
v	0.3354	0.3459	0.2734	0.2865

پتانسیل مناسب برای سیستم های یونی

- ساده ترین راه برای مدلسازی سیستم های یونی این است که در ترکیبات یونی تبادلات انرژی بین اتم ها را ناشی از **دو بخش** **برد بلند (الکترواستاتیکی)** و **برد کوتاه (معمولا از نوع دافعه)** به صورت زیر در نظر بگیریم:



$$V(r_{ij}) = V_{SR}(r_{ij}) + \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}};$$

- بارهای z_i اغلب بارهای جزئی هستند، که وابسته به درجه یونی بودن ماده دارد.

- بخش کوتاه برد V_{SR} مربوط به دافعه و احتمالا جاذبه بین پوسته های الکترون و مراکز هسته هستند که به یکی از اشکال زیر می باشند

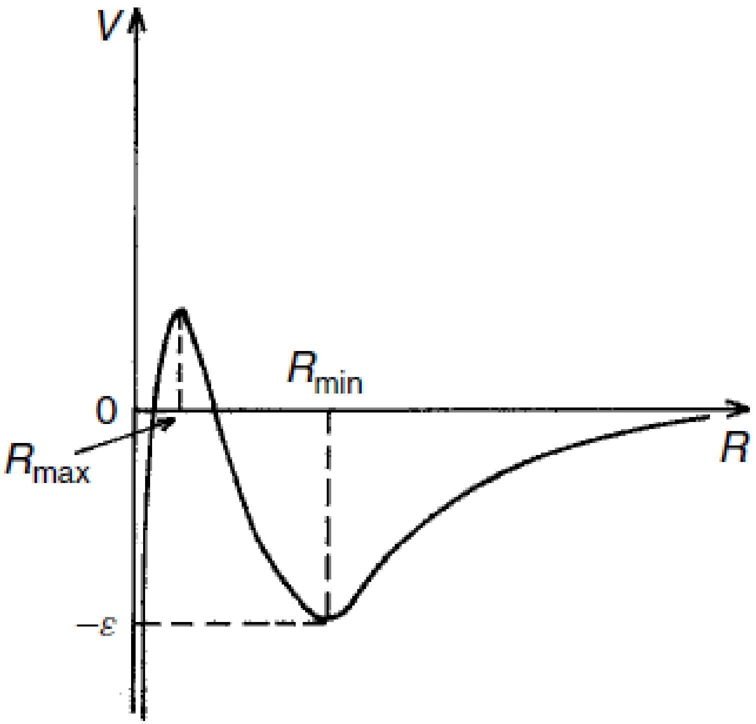
- Buckingham: $V_{SR}(r) = Ae^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6}$
- Born-Huggins-Mayer: $V_{SR}(r) = Ae^{-B(r-\sigma)} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}$
- Morse: $V_{SR}(r) = De^{-2\alpha(r-r_0)} - 2De^{-\alpha(r-r_0)}$

پتانسیل باکینگهام

- پتانسیل باکینگهام به علت استفاده از جمله نمایی به جای استفاده از بخش دافعه لنارد جونز قابلیت بهتری در مدلسازی دارد.

$$\Phi_{ij} = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

- مشکل پتانسیل باکینگهام در فواصل خیلی کوچک بین اتمها



پارامترهای پتانسیل باکینگهام برای اکسیدهای دوتایی مختلف

Table 1 Buckingham potential parameters derived for some binary oxides (potential cut-off=1.20 nm)

Oxide	A /eV	ρ /nm	C /eV	M^{x+} q(core)	M^{x+} q(shell)	O^{2-} q(core)	O^{2-} q(shell)	k^+ /eV nm^{-2}	k^- /eV nm^{-2}
Mn^{2+}–O^{2-}	1823.1	2.872	0.000	0.09	1.91	0.513	−2.513	1.85	0.2053
Co^{2+}–O^{2-}	2088.9	2.708	0.000	0.03	1.97	0.513	−2.513	1.75	0.2053
Ni^{2+}–O^{2-}	3051.98	2.511	0.000	0.72	1.28	0.513	−2.513	1.20	0.2053
Ge^{4+}–O^{2-}	4010.9	2.578	7.000	0.40	2.60	0.513	−2.513	4.02	0.2053
Sn^{4+}–O^{2-}	2301.88	3.073	6.000	1.40	2.60	0.513	−2.513	1.52	0.2053
Ce^{4+}–O^{2-}	7549.87	2.831	70.00	2.75	1.25	0.513	−2.513	2.22	0.2053
Th^{4+}–O^{2-}	8638.5	2.856	70.00	4.64	−0.64	0.513	−2.513	1.10	0.2053
U^{4+}–O^{2-}	9296.65	2.796	90.00	5.00	−1.00	0.513	−2.513	1.34	0.2053
Zr^{4+}–O^{2-}	8888.5	2.655	90.00	3.79	0.21	0.513	−2.513	1.57	0.2053

مقایسه نتایج بدست آمده برای اکسیدهای دوتایی مختلف با استفاده از پتانسیل باکینگهام

Table 2 Comparison of calculated and experimental values for structural parameters and physical properties of binary oxides

Oxide		Lattice parameters					Elastic constants (10^{11}dyne/cm^2)			Relative permittivities	
		$a=b$ /nm	c /nm	$\alpha=\beta=\gamma$	volume /nm^3	E_{latt} /eV	c_{11}	c_{12}	c_{44}	ε_0^{11}	ε_∞^{11}
MnO	expt.	0.4445	0.4445	90	0.0878	−39.54	22.30	12.00	7.90	12.80	–
	calc.	0.4446	0.4446	90	0.0879	−38.82	26.00	16.04	16.04	13.03	4.10
CoO	expt.	0.4267	0.4267	90	0.0777	−41.40	26.12	14.70	8.30	12.90	–
	calc.	0.4267	0.4267	90	0.0777	−40.37	30.38	19.09	19.09	13.56	4.62
NiO	expt.	0.4168	0.4168	90	0.0724	−42.30	–	–	–	11.90	–
	calc.	0.4168	0.4168	90	0.0724	−41.46	36.99	20.99	20.99	11.91	4.55
GeO_2	expt.	0.4395	0.2859	90	0.0552	–	–	–	–	–	–
	calc.	0.4378	0.2922	90	0.0547	−125.29	35.55	18.49	21.75	14.98	5.38
SnO_2	expt.	0.4737	0.3186	90	0.0715	−117.80	–	–	–	14.00	–
	calc.	0.4768	0.3221	90	0.0732	−112.91	27.10	16.08	14.14	14.37	4.32
CeO_2	expt.	0.5411	0.5411	90	0.1584	−107.20	–	–	–	7.00	–
	calc.	0.5410	0.5410	90	0.1584	−108.07	64.23	17.89	13.64	7.00	3.68
ThO_2	expt.	0.5595	0.5595	90	0.1752	−104.70	36.70	10.60	7.97	18.90	–
	calc.	0.5594	0.5594	90	0.1751	−104.97	57.28	16.83	13.19	18.80	4.41
UO_2	expt.	0.5468	0.5468	90	0.1635	−106.80	39.60	12.10	6.40	24.00	5.30
	calc.	0.5475	0.5475	90	0.1641	−107.48	62.60	18.68	14.41	19.21	4.86
ZrO_2	expt.	0.5070	0.5070	90	0.1303	–	–	–	–	12.50	–
	calc.	0.5069	0.5069	90	0.1302	−115.51	83.04	23.67	16.98	12.10	5.02

پتانسیل بورن–هاگینز–مایر

- این پتانسیل دوجسمی (جفتی) برای مدلسازی تبادلات نیرویی در ساختارهای یونی کاربرد دارد.

$$E = A\exp\left(\frac{\sigma - r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}$$

- جملات جاذبه ای این پتانسیل مربوط به برهم کنش های پراکندگی دو قطبی–دو قطبی ($\sim r^6$) و دو قطبی–چهارقطبی ($\sim r^8$) در نظر گرفته شده اند.
- ترم دافعه نیز با یک جمله نمایی تقریب زده شده است.

پتانسیل EIM (embedded-ion method)

- این پتانسیل قابلیت مدلسازی سیستم های یونی را با دقت بیشتری دارد:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i_1}^{i_N}\phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N} E_i(q_i, \sigma_i)$$

$$q_i = \sum_{j=i_1}^{i_N}\eta_{ji}(r_{ij})$$

$$\sigma_i = \sum_{j=i_1}^{i_N} q_j \cdot \psi_{ij}(r_{ij})$$

$$E_i(q_i, \sigma_i) = \frac{1}{2}\cdot q_i \cdot \sigma_i$$

$$\phi_{ij}(r) = \begin{cases} \left[\frac{E_{b,ij}\beta_{ij}}{\beta_{ij}-\alpha_{ij}}\exp\left(-\alpha_{ij}\frac{r-r_{e,ij}}{r_{e,ij}}\right) - \frac{E_{b,ij}\alpha_{ij}}{\beta_{ij}-\alpha_{ij}}\exp\left(-\beta_{ij}\frac{r-r_{e,ij}}{r_{e,ij}}\right)\right] f_c(r, r_{e,ij}, r_{c,\phi,ij}) \\ \left[\frac{E_{b,ij}\beta_{ij}}{\beta_{ij}-\alpha_{ij}}\left(\frac{r_{e,ij}}{r}\right)^{\alpha_{ij}} - \frac{E_{b,ij}\alpha_{ij}}{\beta_{ij}-\alpha_{ij}}\left(\frac{r_{e,ij}}{r}\right)^{\beta_{ij}}\right] f_c(r, r_{e,ij}, r_{c,\phi,ij}), \end{cases}$$

$$\eta_{ji} = A_{\eta,ij}(\chi_j - \chi_i) f_c(r, r_{s,\eta,ij}, r_{c,\eta,ij})$$

$$\psi_{ij}(r) = A_{\psi,ij}\exp(-\zeta_{ij} r) f_c(r, r_{s,\psi,ij}, r_{c,\psi,ij})$$

نکاتی راجع به پتانسیل ترکیبات یونی

- بخش دافعه معمولا برای نزدیکترین همسایه مهم است و بخش واندروالس برای همسایه دوم.
- در اکسیدها اغلب تبادلات کاتیون ها را فقط شامل دافعه کولن لحاظ می نمایند.
- در بسیاری از ترکیبات واقعی، تبادلات مخلوطی از تبادلات کووالانسی، فلزی و یونی است (مانند بسیاری از کاربیدها و نیتریدها)

پتانسیل استفاده شده بین اتمهای کربن و فلزات

مورس تعمیم یافته (Generalized Morse)

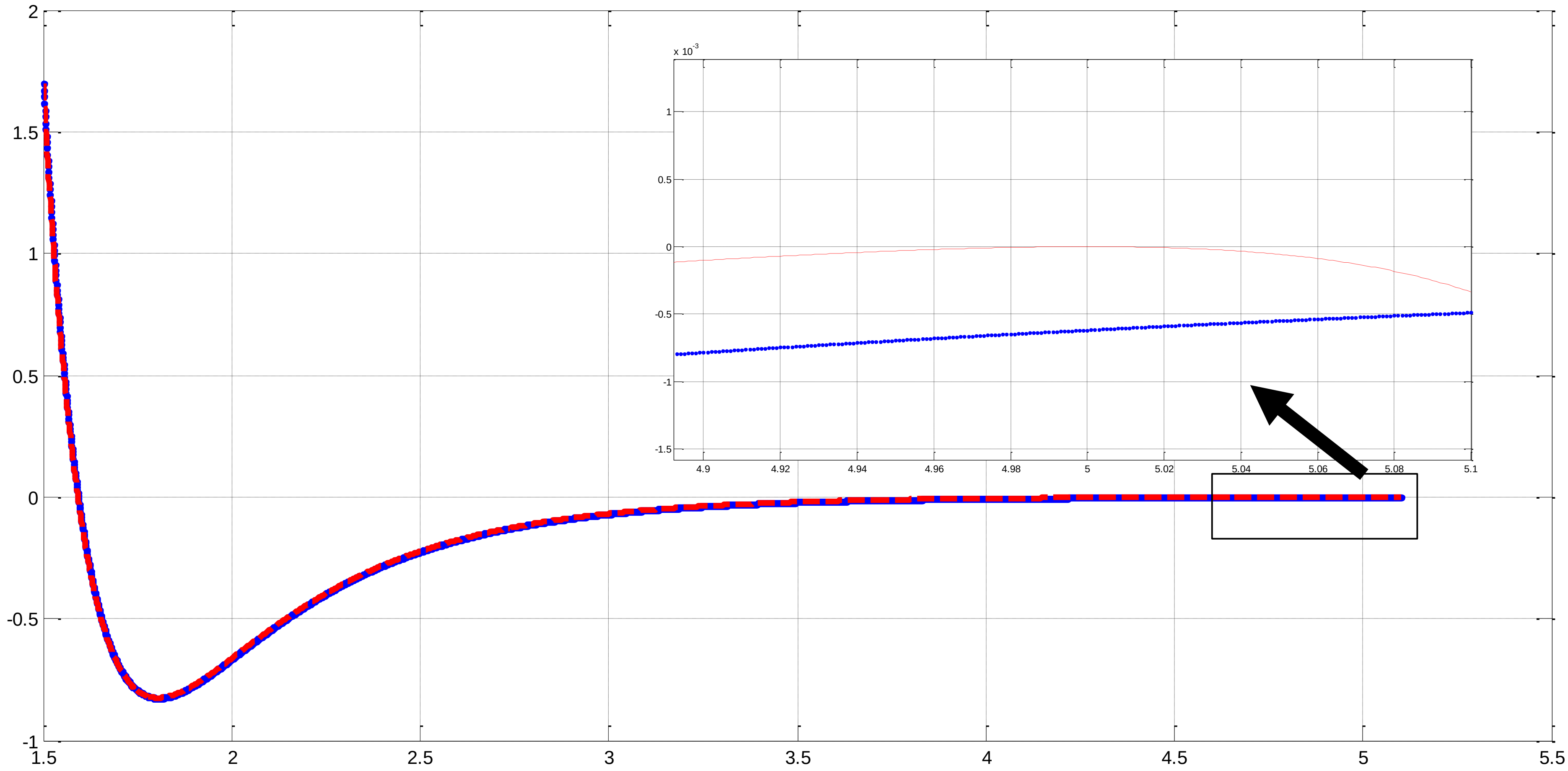
- یک پتانسیلی که قادر به مدلسازی برهم کنشهای اتمهای کربن با فلزات FCC است به عنوان تابع پتانسیل مورس تعمیم یافته شناخته می شود. با توجه به شعاع بریدن که در پتانسیلهای تبادلی استفاده می شود مقدار صفر پتانسیل و نیرو در شعاع بریدن r_{cut} بوسیله رابطه زیر حاصل شده است:

$$
\begin{aligned}
E_{GM}^{MC} = \sum_{i}\sum_{j>i} D_{MC}\left(e^{-N_{MC}\alpha_{MC}(r_{ij}-r_{0MC})} - N_{MC}e^{-\alpha_{MC}(r_{ij}-r_{0MC})}\right) \\
- D_{MC}\left(e^{-N_{MC}\alpha_{MC}(r_{cut}-r_{0MC})} - N_{MC}e^{-\alpha_{MC}(r_{cut}-r_{0MC})}\right) \\
- \frac{D_{MC}N_{MC}\alpha_{MC}}{\lambda}\left(1-e^{\lambda(r_{ij}-r_{cut})}\right)\left(e^{-N_{MC}\alpha_{MC}(r_{cut}-r_{0MC})} - e^{-\alpha_{MC}(r_{cut}-r_{0MC})}\right)
\end{aligned}
$$

مقدار پارامتر λ را روی عدد بزرگی مانند ۲۰ تنظیم می کنند تا اثر آن فقط در نزدیکی شعاع بریدن باشد.

$$D_{MC} = \sqrt{D_M D_C} \qquad \alpha_{MC} = \sqrt{\alpha_M \alpha_C} \qquad r_{0MC} = \sqrt{r_{0M} r_{0C}} \qquad N_{MC} = \sqrt{N_M N_C}$$

شکل پتانسیل مورس با لحاظ کردن جمله اثر بریدن



در جدول زیر پارامترهای استفاده شده برای تبادلات بین اتم کربن و نیکل آورده شده است.

α_C	4.9519 $Å^{-1}$	α_{NiC}	2.3650088 $Å^{-1}$
α_{Ni}	1.1295193 $Å^{-1}$		
D_C	3.1 eV	D_{NiC}	0.33479005 eV
D_{Ni}	0.03615625 eV		
r_C	1.2419 Å	r_{NiC}	1.80628937 Å
r_{Ni}	2.6272 Å		
N_{Ni}	6.00	N_{NiC}	3.4641016

برای تعیین پارامترهای بین اتم کربن با سایر فلزات FCC به مقالات زیر رجوع کنید:

1. Rafii-Tabar, H., "Modelling the Nano-Scale Phenomena in Condensed Matter Physics via Computer-Based Numerical Simulations", Physics Reports, 325, pp.240–310, 2000.

2. Milstein, F., "Applicability of exponentially attractive and repulsive interatomic potential functions in the description of cubic crystals", J. Appl. Phys. 44 3825, 1973.

تبادلات نیرویی بین فولرین و سطح گرافیت
Ruoff-Hickman potential

- تبادلات نیرویی بین یک مولکول فولرین و سطح گرافیت را می توان با انتگرال گیری از تابع پتانسیل لنارد-جونز روی تمام اتمهای فولرین و گرافیت به صورت زیر بدست آورد:

$$H_1(R) = E_{12}(R) - E_6(R) \,,$$

$$E_n(R) = \frac{c_n}{4(n-2)(n-3)} \frac{N^2}{b^3} \left[\frac{1}{(R-b)^{n-3}} - \frac{1}{(R+b)^{n-3}} \right] ,$$

$$c_6 = 19.97 \, \text{ev} \, \mathring{A}^6 \text{ and } c_{12} = 34812 \, \text{ev} \, \mathring{A}^{12}$$

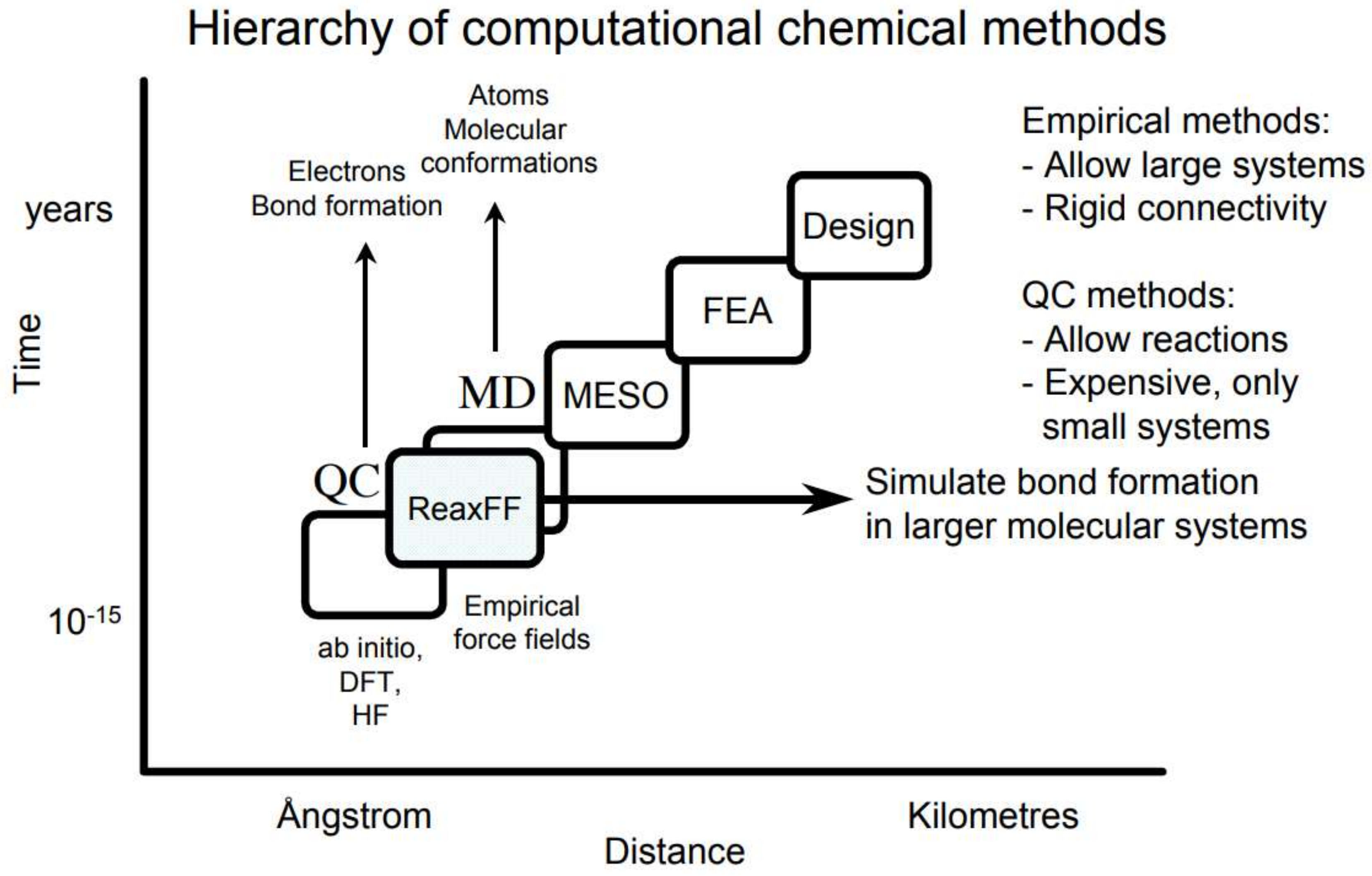
$$b = 0.355 \, nm \,, N = 60$$

- در این رابطه R فاصله بین مرکز کره و سطح گرافیت می باشد.

پتانسیل ReaxFF

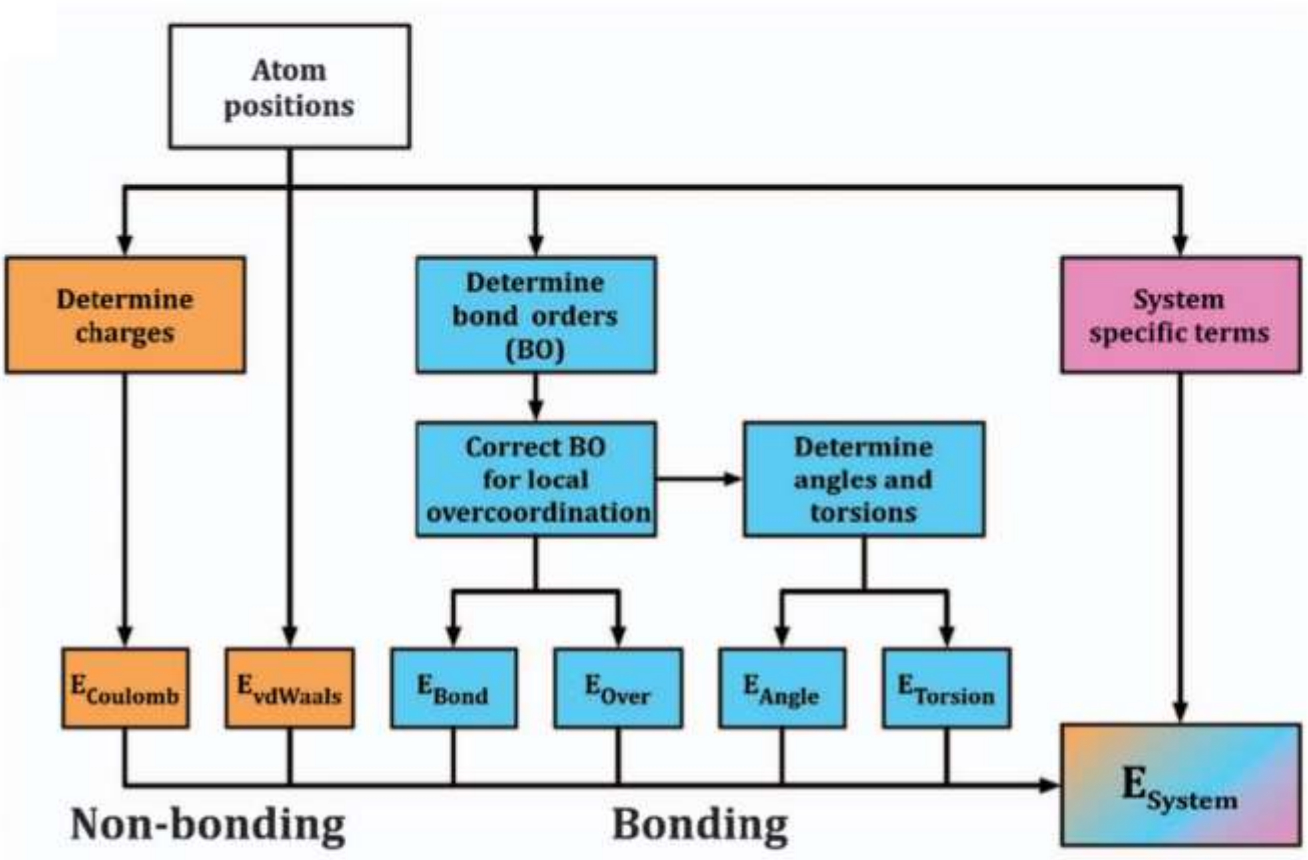
- میدان نیرویی Reax یک **پتانسیل عمومی وابسته به مرتبه پیوند** است که در آن نیروهای **ون در والس** و **الکترواستاتیک** نیز در نظر گرفته می شود.
- این میدان در **ابتدا برای هیدورکربنها** و سپس برای گروه های دیگر توسعه داده شد.
- از این میدان نیرویی می توان برای مدلسازی **انفجار، کاتالیزگرها، پیلهای سوختی، هیدراسیون سیمان و خوردگی** استفاده کرد.
- با استفاده از این پتانسیل **نیازی به مشخص کردن گونه اتم و هیبریداسیون از ابتدای شبیه سازی نیست** و گونه آن با توجه به محیط اتمی مشخص می گردد.
- با استفاده از این پتانسیل **نیازی به تعیین جایگاه های واکنش پذیر از قبل نیست** و اگر دما و شرایط شیمیایی مهیا باشد واکنش به صورت خودکار صورت می پذیرد.

پتانسیل ReaxFF



فرمول پتانسیل ReaxFF

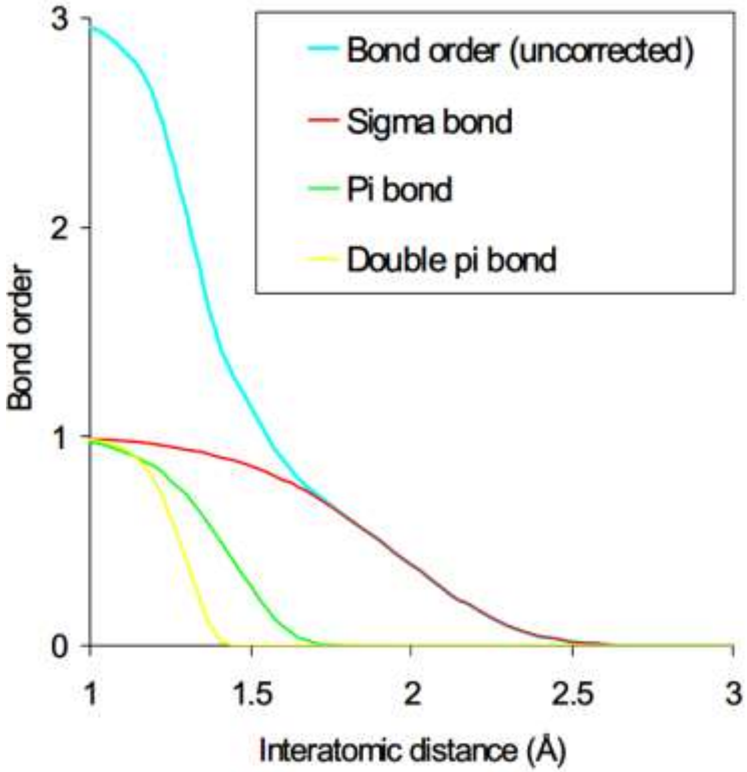
$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{angle} + E_{tors} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} + E_{Specific}$$

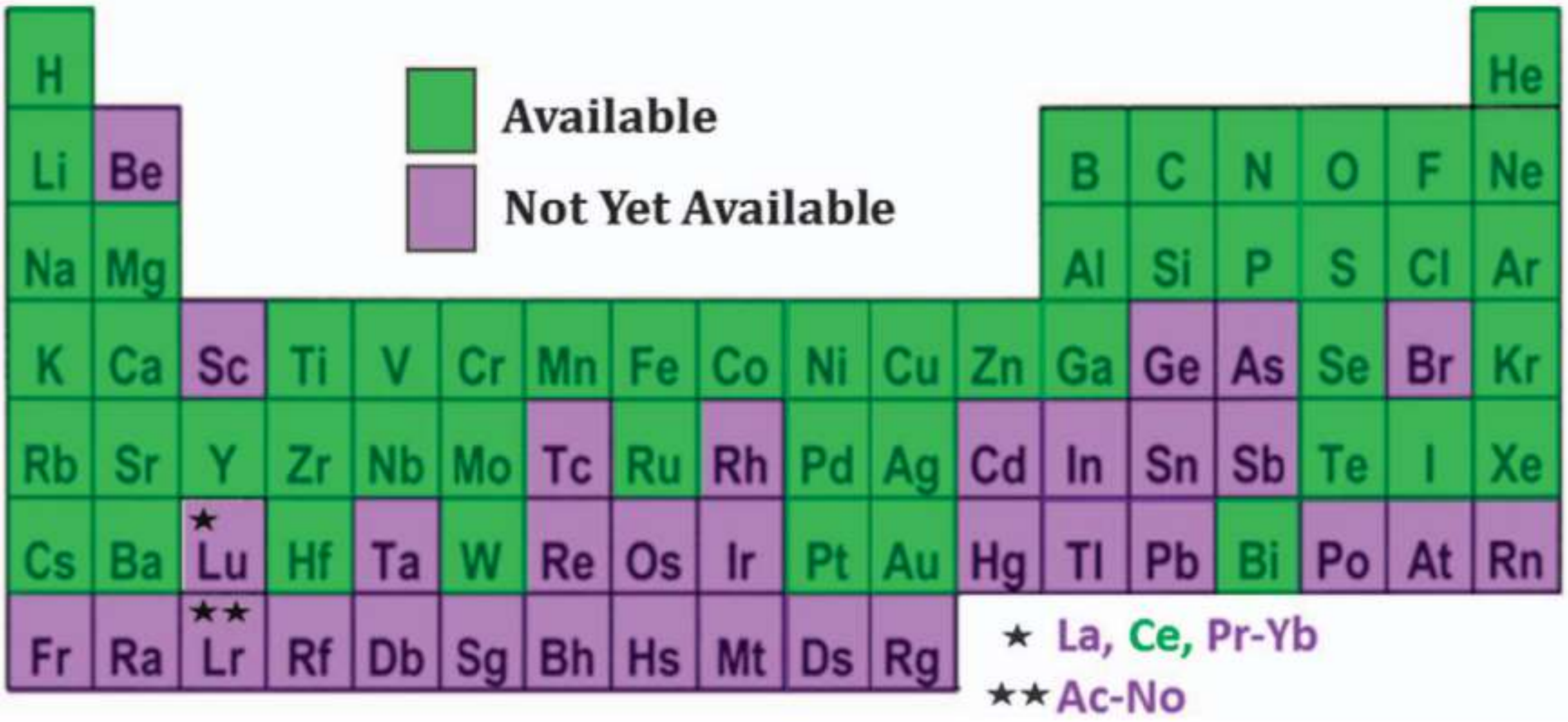


مرتبه ی پیوند

- یک فرض اساسی در ReaxFF آن است که مرتبه پیوند BO_{ij} بین یک جفت اتم را می توان به طور مستقیم از فاصله بین اتمی r_{ij} به دست آورد:

$$\mathrm{BO}_{ij} = \mathrm{BO}_{ij}^{\sigma} + \mathrm{BO}_{ij}^{\pi} + \mathrm{BO}_{ij}^{\pi\pi} = \exp\left[p_{\mathrm{bo1}}\left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}}\right)^{p_{\mathrm{bo2}}}\right] + \exp\left[p_{\mathrm{bo3}}\left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}}\right)^{p_{\mathrm{bo4}}}\right] + \exp\left[p_{\mathrm{bo5}}\left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}}\right)^{p_{\mathrm{bo6}}}\right]$$



عناصری که تا کنون پتانسیل ReaxFF برای آنها توسعه داده شده است

Current ReaxFF parameter sets: