

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد مرکب

بررسی اثر کسر حجمی و نسبت طول به قطر نانولوله کربن در زمینه پلی اتیلن بر استحکام و مدول کشسان کامپوزیت با شبیه سازی دینامیک مولکولی

نگارنده: پیمان کریمی خانقاه

استاد راهنما

دکتر آرش یزدانی

شهریور ۱۳۹۷

شماره: ۹۷،۱۳۸  
تاریخ: ۹۷،۷،۲۴



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال؛ ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای پیمان کریمی خانقاه با شماره دانشجویی ۹۴۱۴۷۵۴ رشته مهندسی مواد گرایش مواد مرکب تحت عنوان بررسی اثر کسر حجمی و نسبت طول به قطر نانولوله کربن در زمینه پلی اتیلن بر استحکام و مدول کشان کامپوزیت با شبیه سازی دینامیک مولکولی که در تاریخ ۱۳۹۷/۰۶/۲۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: <input checked="" type="checkbox"/> <u>خوب</u> )	<input type="checkbox"/> مردود
نوع تحقیق: <input checked="" type="checkbox"/> نظری	<input type="checkbox"/> عملی

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر آرش یزدانی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	-	-	-
۳- استاد مشاور	-	-	-
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر اسماعیل سلیمی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محسن کریمی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر سید وحید حسینی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: فرحان  
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۷،۷،۲۴

تقدیم به

آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگوختم قطره ای از دریای بی کران مهربانیان را پاس نتوانم بگویم.

امروز، مستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشم رضای شما

راهوردی کران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه غبار

مختگیان را بروداید.

بوسه بردستان پر مهرتان

## سپاس‌گزاری

بدین وسیله از جناب آقای دکتر نیردانی که در طول زمان پروژه بارها سنای‌های ارزشمند خود را برای بنده روشن نمودند و از جناب آقای دکتر سرگلزایی که با وقت و حوصله، بنده را در زمینه‌های پژوهشی همراهی کردند، کمال تشکر را دارم.

سیمان کریمی خانقاه

شهریور ۱۳۹۷

## تعهدنامه

اینجانب **پیمان کریمی خانقاه** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد دانشکده‌ی مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **بررسی اثر کسر حجمی و نسبت طول به قطر نانولوله کربن در زمینه پلی‌اتیلن بر استحکام و مدول کشسان کامپوزیت با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی** تحت راهنمایی دکتر آرش یزدانی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

## تاریخ

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

در این پژوهش، تلاشی در راستای مطالعه خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله تک‌جداره کربنی انجام شد. هدف بررسی اثر نسبت کسر حجمی و نسبت طول به قطر نانولوله کربنی بر خواص مکانیکی کامپوزیت بود. از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای این منظور استفاده شد. ابتدا ساختاری آرامش یافته از پلی‌اتیلن و نیز ساختار دیگری از نانوکامپوزیت حاصل شد. سپس کرنشی حدود ۰/۵٪ به سیستم شبیه‌سازی اعمال شد تا مدول الاستیک طولی و عرضی و نیز مدول برشی طولی حاصل شود. نتایج حاصل از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان داد که خواص الاستیک کامپوزیت در راستای جهت‌گیری فیبرها بهبود یافت. مدول یانگ و مدول برشی پس از افزودن نانولوله‌ها، افزایش یافت. در نهایت، مقادیر حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مربوط به مدول یانگ و مدول برشی کامپوزیت با مقادیر حاصل از قانون مخلوط‌ها، میکروساختار تناوبی، هالپین-تسای و موری-تاناکا مقایسه شد و نشان از کمی انحراف بین نتایج دینامیک مولکولی و مدل‌های ریاضی داشت.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت، پلی‌اتیلن، نانولوله تک‌جداره کربنی، مدل‌سازی ریاضی، شبیه‌سازی

دینامیک مولکولی، مدول یانگ، مدول برشی

## فصل اول - مقدمه

- ۱- مقدمه ..... ۲
- ۱-۱- مروری بر پژوهش‌های پیشین ..... ۴
- ۱-۲- ضرورت انجام پژوهش ..... ۱۴

## فصل دوم - مدل سازی

- ۲- مدل سازی ..... ۱۸
- ۱-۲- پیشرفت تئوری‌ها ..... ۱۸
- ۱-۱-۲- رابطه گوٹ و تئوری نیکولایس-نارکیس ..... ۱۸
- ۲-۱-۲- قانون مخلوط‌ها ..... ۱۹
- ۱-۲-۱-۲- مدل اصلاح‌شده قانون مخلوط‌ها ..... ۲۱
- ۳-۱-۲- مدل هاشین-اشتریکمان ..... ۲۱
- ۴-۱-۲- مدل هالپین-تسای ..... ۲۲
- ۵-۱-۲- مدل‌های میکرومکانیک ..... ۲۴
- ۱-۵-۱-۲- مدل هالپین-تسای اصلاح‌شده ..... ۲۴
- ۲-۵-۱-۲- مدل موری-تاناکا ..... ۲۵
- ۳-۵-۱-۲- مدل میکروساختار تناوبی ..... ۲۸
- ۴-۵-۱-۲- مدل فصل مشترک مؤثر ..... ۳۲
- ۲-۲- انتخاب مدل مناسب ..... ۳۳
- ۳-۲- خلاصه ..... ۳۴

## فصل سوم - شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

- ۳- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ..... ۳۶
- ۱-۳- معادله‌های دیفرانسیلی حرکت ..... ۳۸
- ۲-۳- شرایط مرزی دوره‌ای ..... ۴۰



۴۳	..... محاسبه نیروهای کوتاه برد
۴۴	..... ۱-۳-۳- تقریب قطع مکعبی
۴۵	..... ۲-۳-۳- تقریب قطع کروی
۴۵	..... ۳-۳-۳- تقریب کنش با نزدیک‌ترین همسایه یا تقریب برهمکنش‌های تصویری کمینه
۴۶	..... ۴-۳- سیاهه‌ی همسایه‌ها
۴۷	..... ۱-۴-۳- سیاهه‌ی همسایه‌ی ورله
۴۸	..... ۲-۴-۳- سیاهه‌ی همسایه‌ی مرتبط
۵۰	..... ۵-۳- جدول جستجوی پتانسیل
۵۰	..... ۶-۳- پتانسیل انتقال‌یافته و پتانسیل نیرو - انتقال‌یافته
۵۲	..... ۷-۳- محاسبه نیروهای بلند برد
۵۳	..... ۱-۷-۳- روش جمع اوالد
۵۶	..... ۲-۷-۳- روش میدان واکنش
۵۷	..... ۸-۳- سازماندهی شبیه‌سازی
۵۷	..... ۱-۸-۳- ایجاد شرایط اولیه
۶۰	..... ۲-۸-۳- ایجاد تعادل در شبیه‌سازی MD
۶۱	..... ۳-۸-۳- انجام شبیه‌سازی و تولید نتایج
۶۱	..... ۹-۳- کمیت‌های مهم در شبیه‌سازی
۶۱	..... ۱-۹-۳- انرژی
۶۲	..... ۲-۹-۳- دما
۶۲	..... ۳-۹-۳- فشار
۶۴	..... ۴-۹-۳- میانگین مربع جابه‌جایی
۶۵	..... ۵-۹-۳- تابع همبستگی زمانی
۶۶	..... ۶-۹-۳- تابع توزیع شعاعی
۶۹	..... ۷-۹-۳- پارامتر نظم انتقالی
۷۰	..... ۸-۹-۳- تنش
۷۲	..... ۱۰-۳- شیوه‌ی اندازه‌گیری کمیت‌ها در MD

۷۳	۱۱-۳- ایجاد انساملها در دینامیک مولکولی.....
۷۳	۱-۱۱-۳- تثبیت تعداد ذرات.....
۷۳	۲-۱۱-۳- تثبیت حجم دستگاه.....
۷۴	۳-۱۱-۳- تثبیت دما.....
۸۰	۴-۱۱-۳- تثبیت فشار.....
۸۱	۱۲-۳- تصحیحات بلند برد.....

### فصل چهارم- روش کار

۸۴	۴- روش کار.....
۸۴	۱-۴- استراتژی مدل سازی.....
۸۶	۲-۴- ساخت مدل مولکولی زمینه پلیمری.....
۸۷	۳-۴- ساخت مدل مولکولی نانولوله کربنی.....
۸۸	۴-۴- مطالعه سیستم کامپوزیتی پلی اتیلن/ نانولوله کربن.....

### فصل پنجم- مشاهدات، نتیجه گیری و بحث

۱۰۰	۵- مشاهدات، نتیجه گیری و بحث.....
۱۰۰	۱-۵- مشاهدات.....
۱۰۰	۱-۱-۵- اثر کسر حجمی نانولوله کربنی.....
۱۰۷	۲-۱-۵- اثر نسبت طول به قطر نانولوله کربنی.....
۱۱۰	۲-۵- نتیجه گیری.....
۱۱۱	۳-۵- پیشنهادات.....
۱۱۲	مراجع.....

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۲-۱- نمایی از کامپوزیت تقویت‌شده با فیبرهای همسانگرد دایره‌ای - استوانه‌ای که به صورت تناوبی در یک آرایش مربعی قرار گرفته‌اند [۶۵]..... ۲۹
- شکل ۲-۲- نمایی از یک کامپوزیت با چیدمان تناوبی فیبرها ..... ۳۱
- شکل ۳-۱- رابطه بین مفاهیم میکروسکوپی و کمیت‌های مشاهده‌پذیر از طریق دینامیک مولکولی و مکانیک آماری ..... ۳۶
- شکل ۳-۲- یاخته اصلی شبیه‌سازی (مربع مرکزی) و یاخته‌های تصویری اطراف آن در دو بعد ..... ۴۱
- شکل ۳-۳- تقریب‌های قطع مکعبی و قطع کروی برای محاسبه نیروهای کوتاه برد در دو بعد [۷۰]..... ۴۴
- شکل ۳-۴- تقریب کنش با نزدیک‌ترین همسایه در دو بعد [۷۰]..... ۴۶
- شکل ۳-۵- ساختن سیاهه همسایه ورله [۷۰]..... ۴۷
- شکل ۳-۶- از چپ به راست: سیاهه همسایه ورله در لحظه ساخت و لحظات بعدی ضمن تحول دستگاه. سیاهه ورله باید قبل از نفوذ ذراتی که در ابتدا خارج محدوده سیاهه بوده‌اند (دایره‌های سیاه‌رنگ) به داخل کره قطع پتانسیل، دوباره به هنگام شود..... ۴۸
- شکل ۳-۷ (الف) تقسیم کردن یاخته اصلی شبیه‌سازی به ۲۵ زیریاخته، در روش سیاهه مرتبط، (ب) نمایی دقیق‌تر از دو زیر یاخته ۱ و ۲ که ذره‌های درون آن‌ها و ارتباطشان را نشان می‌دهد [۷۰]..... ۴۹
- شکل ۳-۸- نمایی از انجام عملیات آرایه‌های List و Head در روش سیاهه مرتبط برای زیریاخته‌های ۱ و ۲ در شکل ۳-۷ (ب) [۷۰]..... ۵۰
- شکل ۳-۹- بزرگی پتانسیل دو ذره‌ای (خط پرنرنگ) و نیرو (خط متقاطع) برای (الف) پتانسیل لنارد-جونز و (ب) پتانسیل لنارد-جونز نیرو - انتقال یافته [۷۰]..... ۵۲
- شکل ۳-۱۰- تبدیل بارهای نقطه‌ای به دو توزیع گوسی شکل بار در فضای حقیقی و وارون، این دو نوع توزیع خیلی سریع همگرا می‌شوند [۷۰]..... ۵۵

- شکل ۳-۱۱- روش میدان واکنش، بردارهای سیاه نشان‌دهنده دوقطبی‌های مربوط به ذره‌های داخل کره‌اند. ذره‌های B، C و D مستقیماً با ذره A برهمکنش می‌کنند محیط قطبیده شده اطراف کره به وسیله ذره‌های داخل کره، یک میدان واکنش در مکان ذره A ایجاد می‌کند (بردار سایه‌دار) [۷۰]..... ۵۷
- شکل ۳-۱۲- نمایی از نحوه شمارش ذره‌ها در فاصله  $r$  از یک ذره نمونه در پوسته‌ای به ضخامت  $dr$  [۷۰] ۶۸
- شکل ۳-۱۳- دستگاه گسترش یافته مجازی ..... ۷۷
- شکل ۴-۱- نمایی از زنجیره پلی‌اتیلنی ایجادشده توسط کامپیوتر (اتم‌های سفید هیدروژن و اتم‌های تیره کربن هستند)..... ۸۶
- شکل ۴-۲- نمایی از جعبه شبیه‌سازی تناوبی شامل مولکول‌های آرامش یافته پلی‌اتیلن ..... ۸۷
- شکل ۴-۳- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۲٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه XY ..... ۹۳
- شکل ۴-۴- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۴٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه XY ..... ۹۳
- شکل ۴-۵- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۶٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه XY ..... ۹۴
- شکل ۴-۶- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۸٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه XY ..... ۹۴
- شکل ۴-۷- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۰٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه XY ..... ۹۵
- شکل ۴-۸- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۲٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه XY ..... ۹۵
- شکل ۴-۹- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۴٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه XY ..... ۹۶

- شکل ۴-۱۰- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۶٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه xy ..... ۹۶
- شکل ۴-۱۱- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=5$  و  $V_f=0.02$  در صفحه yz ..... ۹۷
- شکل ۴-۱۲- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=10$  و  $V_f=0.02$  در صفحه yz ..... ۹۷
- شکل ۴-۱۳- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=15$  و  $V_f=0.02$  در صفحه yz ..... ۹۸
- شکل ۴-۱۴- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=20$  و  $V_f=0.02$  در صفحه yz ..... ۹۸
- شکل ۵-۱- مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $V_f$  و  $l/d=10$  ..... ۱۰۲
- شکل ۵-۲- مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $V_f$  و  $l/d=10$  ..... ۱۰۴
- شکل ۵-۳- مقایسه نتایج مربوط به مدول برشی طولی ( $G_{12}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $V_f$  و  $l/d=10$  ..... ۱۰۶
- شکل ۵-۴- مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $l/d$  و  $V_f=0.02$  ..... ۱۰۸
- شکل ۵-۵- مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $l/d$  و  $V_f=0.02$  ..... ۱۰۹

## فهرست جداول

جدول ۴-۱- ابعاد جعبه شبیه‌سازی برای مقادیر مختلف کسر حجمی نانولوله کربنی ..... ۸۹

جدول ۴-۲- ابعاد جعبه شبیه‌سازی برای نسبت‌های مختلف طول به قطر نانولوله کربنی ..... ۹۰

جدول ۴-۳- پارامترهای مورد استفاده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ..... ۹۱

جدول ۵-۱- نتایج حاصل از تغییرات کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) بر مدول یانگ طولی (E11) .... ۱۰۱

جدول ۵-۲- نتایج حاصل از تغییرات کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) بر مدول یانگ عرضی (E22). ۱۰۳

جدول ۵-۳- نتایج حاصل از تغییرات کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) بر مدول برشی طولی (G12). ۱۰۵

جدول ۵-۴- نتایج حاصل از تغییرات ( $l/d$ ) بر مدول یانگ طولی (E11) ..... ۱۰۷

جدول ۵-۵- نتایج حاصل از تغییرات ( $l/d$ ) بر مدول یانگ عرضی (E22) ..... ۱۰۹

# فصل اول

## مقدمه

## ۱- مقدمه

به‌طور کلی کامپوزیت، از کنار هم قرار گرفتن حداقل دو نوع ماده مختلف ایجاد می‌شود و خواص کامپوزیت نیز ترکیبی از خواص مواد تشکیل‌دهنده آن است و فصل مشترک متفاوتی در ساختار نهایی کامپوزیت‌ها دارند. فاکتور اصلی در تعریف خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها، فاز تقویت‌کننده هست [۲].

تقویت‌کننده‌ها به‌عنوان افزودنی به پلیمر اضافه می‌شوند تا هم باعث کاهش هزینه‌های مواد مصرفی شوند و هم باعث بهبود برخی از خواص مکانیکی و فیزیکی مواد شوند. این تقویت‌کننده‌ها می‌توانند آلی یا غیر آلی باشند. مواد غیرفلزی مثل تالک، کلسیم کربنات، فیبرهای فلزی و سیلیکا جزئی از تقویت‌کننده‌های غیر آلی و فیبرهای طبیعی، چوب، فیبرهای سنتزی، تقویت‌کننده‌های آلی هستند. از نظر هندسی این تقویت‌کننده‌ها می‌توانند به شکل کروی، صفحه‌ای، سوزنی و حتی رشته‌ای باشند. شکل، نوع و غلظتشان (فراوانی) نیز می‌تواند روی خواص مکانیکی پلیمری که به آن اضافه می‌شود، تأثیرگذار باشد.

از این رو نانولوله‌های کربنی نیز به دلیل استحکام بالا و دانسیته پایین مورد توجه هستند. نانولوله‌های کربنی مدول یانگی در حدود ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ گیگاپاسکال و استحکام تسلیم بین ۴۰ تا ۱۲۰ گیگاپاسکال دارند [۳]. دانسیته نانولوله کربنی نیز در حدود  $1/3 \text{ gr.cm}^{-3}$  است. یکی از پلیمرهای مناسب برای ماتریس، پلی‌اتیلن بوده که واحد تکرارشونده‌ی آن مونومر اتیلن است. با شکستن پیوند دوگانه در مونومرهای اتیلن ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ )، یک فضای اضافی برای اتم کربن به وجود می‌آید و با اتصال مونومرها، زنجیره‌های پلی‌اتیلنی را خواهیم داشت  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ . کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی، کاربردهای متنوعی نظیر اجزای سبک‌وزن بدنه اتومبیل، عایق کابل‌های ولتاژ قوی، لوله‌های آب، تجهیزات ورزشی مثل راکت‌های تنیس و بدمینتون، چوب‌های اسکی و هاکی و ... دارند. این کامپوزیت‌ها همچنین در کاربردهای هوافضا نیز جهت کاهش وزن فضاپیماها مورد استفاده قرار گرفته



است [۲]. بنابراین، پیش از تولید تجاری، درک شناختی درست از رفتار مکانیکی این کامپوزیت‌ها نیز مهم است.

شبیه‌سازی مولکولی روش آنالیز میکروسکوپی است که جهت مطالعه پدیده‌های فیزیکی در سطح اتمی ضروری است و برای تولید مواد نوین نیز بسیار مفید است. مقادیر میکروسکوپی ضروری نیز با مطالعه سیستم به روش‌های موردنظر به دست می‌آیند. این روش‌ها، مرتبط با روش‌های شبیه‌سازی مولکولی مثل روش مونت‌کارلو (MC) و دینامیک مولکولی (MD) می‌باشد. روش‌های مونت‌کارلو، تعادل ترمودینامیکی را بررسی می‌کنند اما مناسب پدیده‌های دینامیکی نیست؛ اما روش دینامیک مولکولی هم برای تعادل ترمودینامیکی و هم برای پدیده‌های دینامیکی مناسب هستند [۴].

انجام آزمایش‌های سنتی رایج در سطح مولکولی دشوار است. با انجام شبیه‌سازی‌های کامپیوتری، ما مفهوم روشی از خواص مولکولی کامپوزیت در سطح مولکولی خواهیم داشت. دینامیک مولکولی روش شبیه‌سازی است که در آن ذرات پس از ایجاد، برای مدت زمانی مشخص باهم برهمکنش می‌کنند و بعد معادلات حرکت ذرات به دست می‌آید. در موارد بسیاری، از معادلات حرکت نیوتنی برای یک سیستم با مولکول‌های در تعامل استفاده می‌شود تا مسیر مولکول‌ها به دست آید. از میدان‌های نیرو نیز برای تعریف نیروهای بین ذرات استفاده می‌شود [۵]. این روش در دهه ۱۹۵۰ توسعه یافت، اما امروزه، در حوزه‌های مختلفی نظیر مدل‌سازی بیومولکول‌ها و علم شیمی و مواد کاربرد دارد. در یک سیستم پیچیده، هر چه قدر که سیستم مولکولی شامل تعداد ذرات بیش‌تری باشد، درک خصوصیات به‌صورت عددی، غیرممکن می‌شود. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از روش عددی برای حل این نوع مسائل استفاده می‌کند. در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی طولانی، با انتخاب درست الگوریتم‌ها و پارامترها، مسائل ریاضی و اشتباهات کلی در انتگرال‌گیری عددی کاهش می‌یابد؛ اما به‌طور کامل حذف نمی‌شود. دینامیک مولکولی، مکانیک آماری با استفاده از اعداد نیز نامیده می‌شود و مکانیک نیوتنی با دید لاپلاس، با اعمال نیروها و اجازه حرکت مولکولی در یک مقیاس اتمی تخمین زده می‌شود [۶]. در این‌جا، اثر کسر

حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) و نسبت طول به قطر ( $l/d$ ) روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله کربنی بررسی می‌شود.

## ۱-۱- مروری بر پژوهش‌های پیشین

یکی از نخستین مطالعات در مورد کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله کربنی توسط آجایان و همکارانش [۷]، انجام شد. آن‌ها با اختلاط مکانیکی، نانولوله‌های کربنی چند جداره را به صورت تصادفی در رزین اپوکسی مخلوط کردند. پس از آن گزارش‌های زیادی نشان داد که افزودن مقدار کمی نانولوله‌ی کربنی به زمینه پلیمری، توانایی بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی کامپوزیت‌ها را دارد.

ویتل و همکارانش [۸] رفتار شکست فیبرهای سرامیکی را مطالعه کردند و در لمینت‌های کامپوزیت با لایه‌های عرضی [0/90]، به دلیل تجزیه ترموشیمیایی فاز زمینه هنگام عملیات کربنیزه کردن، شاهد ترک عرضی لایه  $90^\circ$  بودند. همچنین مشاهده شد که بعضی از ترک‌های توزیع‌شده یا ترک‌های تکه‌تکه، در جایی که لای مد نظر توانایی تحمل بارگذاری را ندارد، به یک‌باره در لایه  $90^\circ$  شکل می‌گیرد و در کل سیستم رشد می‌کند. اسمیت و همکارانش [۹] از دینامیک مولکولی برای شناخت خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانوذره، استفاده کردند. به طوری که هدف بررسی اثر وزن و دوام برهمکنش بین مولکول‌های نانوذره بود. هم برای برهمکنش مولکولی و هم برای برهمکنش مولکولی نانوذرات، وزن در نظر گرفته شد. در حین شبیه‌سازی، سرعت مخلوط کردن برای برهمکنش مستقیم بین نانوذره-نانوذره آهسته‌تر از برهمکنش ماتریس-نانوذره بود. در نهایت برهمکنش ضعیفی بین پلیمر-نانوذره شکل گرفت و زمینه پلیمری، به دلیل وزن مولکولی پلیمر، باعث تجمع نانوذره شد. سیترو و همکارانش [۱۰] از روشی مستقیم برای محاسبه ثوابت مؤثر مواد کریستالی نانولوله کربنی استفاده کردند. از پتانسیل لنارد-جونز، برای مدل‌سازی نیروهای چسبنده استفاده شد. مشاهده شد که نانولوله‌های کربنی تمایل به تشکیل کریستال‌هایی به شکل هگزاگونال‌های فشرده دارند و به دنبال آن خواص مکانیکی نانولوله‌های کربنی مشخص شد. با وجود این که سفتی (چقرمگی) نانولوله کربنی حدود

۱ TPa است، اما برهمکنش‌های درون لوله‌ای آن به خاطر نیروهای غیر پیوندی و ضعیف واندروالسی آن خیلی کم بود. گریبل و همکارانش [۱۱] مدول الاستیک کامپوزیت پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله کربن را با دینامیک مولکولی به دست آوردند. از پتانسیل برنر استفاده کردند، برای اعمال تنش خارجی نیز از روش پارینلو و رحمان استفاده شد و در آخر نتایج شبیه‌سازی با مدل قانون مخلوط‌ها مقایسه شد که نتایج باهم در توافق بودند.

گو و همکارانش [۱۲]، برای بررسی پیوند فصل مشترکی در کامپوزیت زمینه اپوکسی تقویت‌شده با نانولوله کربنی، هم از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و هم از روش‌های آنالیزی استفاده کردند. طبق تئوری بیرون کشیدن<sup>۱</sup> تقویت‌کننده‌ها، استحکام فصل مشترکی حدود ۷۵ MPa تعیین شد که نشان از انتقال مؤثر تنش از رزین اپوکسی به نانولوله داشت.

ژو و همکارانش [۱۳] روی ویژگی جذب انرژی ساختاری کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی تک جداره مطالعه و برهمکنش بین نانولوله با ماده رزینی را بررسی کردند. آن‌ها برای این منظور چهار فاز در نظر گرفتند رزین، حفره‌ها، نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های پیوندی<sup>۲</sup> و جداشده<sup>۳</sup>. آن‌ها از این مدل برای توصیف کیفیت پیوند و برای بررسی احتمال پدیده جدا شدن نانولوله، از تابع استاتیکی ویبال استفاده کردند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که ویژگی‌های جذب انرژی در کامپوزیت، شدیداً وابسته به تنش برشی بحرانی، نسبت وزنی نانولوله و تغییر شکل ساختاری بود.

تومار و همکارانش [۱۴]، تغییر شکل کششی کامپوزیت‌های نانوکریستالی  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{fcc-Al}$  را با دینامیک مولکولی در دمای اتاق بررسی کردند. پارامتر متغیر در شبیه‌سازی، کسر حجمی فیلرها ( $V_f$ ) و اندازه دانه بود. نتایج محاسبات نشان داد که بخشی از اتم‌های مرز دانه و نیروهای الکترواستاتیکی بین

---

<sup>۱</sup>. Pull-out

<sup>۲</sup>. bonded

<sup>۳</sup>. debonded

اتم‌ها، پس از تغییر شکل به شدت وابسته به کسر جرمی فازهای آلومینیم و اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) بود. در مورد نانوکریستال آلومینیم که نیروهای الکترواستاتیکی در آن وجود نداشت، انتشار نابه‌جایی‌ها به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای در مرز دانه رخ داد. در کامپوزیت‌ها، نابه‌جایی‌ها در مرز دانه‌ها تجمع می‌یابند که نشانی از اثر الکترواستاتیکی فصل مشترک‌های  $Al-Fe_2O_3$  است. هان و الیوت [۱۵]، یک کامپوزیت پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌ی کربنی تک جداره (۱۰ و ۱۰) را با غوطه‌وری نانولوله به داخل دو زمینه آمورف متفاوت<sup>۱</sup> PMMA و PmPV با کسر حجمی‌های متفاوت ایجاد کردند. با بهره‌گیری از دینامیک مولکولی و روش مینیمم کردن انرژی با کرنش ثابت، مدول الاستیک طولی و عرضی کامپوزیت را به دست آوردند. نتایج به‌دست‌آمده عبارت‌اند از:

الف) افزودن نانولوله‌های کربنی به فاز زمینه پلیمری، باعث افزایش استحکام کامپوزیت به‌خصوص در جهت طولی می‌شوند.

ب) زمانی که در منطقه فصل مشترکی، برهمکنش‌ها بین نانولوله‌ی کربنی و زمینه پلیمری قوی باشد، نمی‌توان اثر نظم در این منطقه را نادیده گرفت.

ج) مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج مدل قانون مخلوط‌ها، نشان داد که زمانی که برهمکنش فصل مشترکی قوی باشد، اختلاف زیادی بین این نتایج خواهد بود.

ماکیو و همکارانش [۱۶]، از دینامیک مولکولی برای بررسی خواص حفاظتی در برابر سرعت فراصوتی در کامپوزیت CNT/silica-carbide استفاده کردند. نانولوله‌های مورد استفاده جهت‌گیری‌های مختلفی داشتند. در نانولوله‌های هم‌راستا، در ناحیه هدف، آسیب عمیق‌تری به وجود آمد و این آسیب به نواحی عمیق‌تر نیز رسید. اما برای نانولوله‌های با جهت‌گیری عمودی، آسیب محدود به ناحیه‌ی باریکی در زیر محل پرتابه نفوذی بود. در هر دو نمونه‌ی کامپوزیتی، نتایج به‌دست‌آمده، نشان داد که جذب انرژی ناشی

---

<sup>۱</sup>. Poly methyl methacrylate

از موج ضربه‌ای فشاری، میزان قابل توجهی بود. بنابراین باوجود این نانولوله‌ها، میزان فضای ناحیه‌ی ناشی از ضربه، کوچک شد.

پرگلر و همکارانش [۱۷]، ته‌نشینی<sup>۱</sup> آرگون روی کامپوزیت‌های پلی‌استایرن تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی را بررسی کردند. این کامپوزیت‌ها را در معرض آرگون قرار دادند. هدف بررسی تأثیر آرگون بر ساختار سطح و خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها بود. برای تعیین نیروهای کوتاه برد، از دینامیک مولکولی کلاسیک با کمک پتانسیل واکنشی تجربی پیوندی و پتانسیل لنارد-جونز استفاده شد. مشاهده شد که آرگون، باعث تشکیل اتصال‌های عرضی<sup>۲</sup> بین پلیمر و نانولوله شد. نتیجه‌ی دیگر این بود که استحکام این کامپوزیت‌ها، تحت تأثیر آرگون، افزایش یافت. ژانگ و همکارانش [۱۸]، روی کامپوزیت‌های با زمینه پلی متیل متاکریلات (PMMA) حاوی پلی هدرال الیگومریک سیلسسکوایکسان<sup>۳</sup> (POSS) جایگزین شده با ایزوبوتیل (iBuPOSS) با کمک دینامیک مولکولی مطالعه کردند. نتایج حاصل به شرح زیر بود:

الف) با افزودن مقدار قابل توجهی ایزوبوتیل (iBuPOSS)، تحرک PMMA به‌طور قابل توجهی افزایش یافت.

ب) ضریب (ثابت) نفوذ خود به خودی در کامپوزیت‌های حاوی ۵۱/۱۴ درصد وزنی ایزوبوتیل (iBuPOSS)، ۵ برابر بزرگ‌تر از PMMA خالص بود.

ج) با افزایش میزان ایزوبوتیل (iBuPOSS)، دانسیته انرژی چسبندگی و پارامتر حلالیت افزایش یافت.

---

<sup>1</sup>. deposition

<sup>2</sup>. cross link

<sup>3</sup>. polyhedral oligomeric silsesquioxane

یانا و همکارانش [۱۹]، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، به بررسی خواص میکروسکوپی سیستم‌های مختلف دارای کریتوکس سیلیکا<sup>۱</sup> در نافین<sup>۲</sup> و نافین خالص پرداختند. نتایج شبیه‌سازی با مطالعه اثر آب و دما به دست آمد. همچنین این نتایج با مقادیر آزمایشگاهی در توافق خوبی بود. آب باعث ایجاد انحراف در ثابت نفوذ شد. تأثیر مولکول‌های آب در ضریب نفوذ یا هدایت پروتون، دلیلی برای انحراف بیش‌تر بین کامپوزیت ۵ درصد وزنی کریتوکس-سیلیکا / نافین و سیستم حاوی نافین خالص بود. سیلیکا به‌عنوان جاذب آب در غشای هیبرید پلیمری، برهمکنش قوی با مولکول‌های آب ندارد. بنابراین افزودن کریتوکس سیلیکا به نافین خیلی روی هدایت پروتون اثری نداشت.

منتظری و همکارانش [۲۰]، خواص مکانیکی نانولوله‌های کربنی تک جداره را بررسی کردند. آن‌ها با استفاده از دینامیک مولکولی و مدل‌های پیوسته، با اعمال شرایط متفاوت بارگذاری، موفق شدند که پنج مدول مستقل را که همگی در راستای عرضی بودند، به‌دست آورند. این شرایط بارگذاری، شامل کشش محوری، پیچش، فشار محوری یکنواخت و غیریکنواخت بود. ثوابت الاستیک عرضی نیز با به تعادل رساندن انرژی محاسبه شد. سانگ و همکارانش [۲۱]، برای دستیابی به خواص مکانیکی کامپوزیت‌های رزینی دارای POSS با گروه‌های عاملی چندگانه، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده کردند. مدل دارای اتصال عرضی، با استفاده از یک روش بهبودیافته، ایجاد شد که با بررسی رفتار حجم، دما و تفرق اشعه ایکس، صحت و کیفیت مدل را ارزیابی شود. مشاهده شد که مدل و میدان نیرو در توافق خوبی بودند. باربن و همکارانش [۲۲]، خواص مکانیکی نانولوله‌های دوجداره را به دست آوردند. آن‌ها برای مطالعه‌ی ارتعاشات عرضی، از مدل پیوسته استفاده کردند. این مدل شامل نانولوله‌های کربنی دارای تغییر شکل اولیه و عیب بود. نتیجه این بود که فرکانس‌های لوله‌ی داخلی به‌شدت تحت تأثیر

---

1. Krytox Silica

2. Nafion

ثابت و اندروالس بود. بنابراین برای به دست آوردن مشخصات نانولوله‌های چند جداره، نیاز به مقدار مناسب ثابت و اندروالس بود.

جو و همکارانش [۲۳]، برای بررسی هدایت حرارتی کامپوزیت‌های فنیل دارای گرافیت ورقه‌ای، از دینامیک مولکولی استفاده کردند. مقادیر متفاوت کسر حجمی گرافیت را در مطالعات آزمایشگاهی، در نظر گرفتند. با روش پرس گرم و تزریق، مقادیر هدایت حرارتی را بررسی کردند. مشاهده شد که در روش پرس گرم، نمونه توزیع حرارتی یکنواختی داشت اما در روش تزریق، هدایت حرارتی نمونه، توزیع گرادسانی داشت. فردوس و همکارانش [۲۴]، خواص مکانیکی پلی‌اتیلن مستحکم شده با باکی بال را با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی کردند. هدف بررسی اثر عمق فیلر و فصل مشترک زمینه بود. نانوذرات نیز به صورت همگن توزیع شدند تا شرایط پخش نانوذرات نیز مطالعه شود. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها، وابسته به دانسیته زمینه بود.

لی و همکارانش [۲۵]، از روش شبیه‌سازی چند مقیاسی برای بررسی کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با فیبر کربن استفاده کردند. شبیه‌سازی‌ها با دینامیک مولکولی، دینامیک اتلافی ذرات بزرگ دانه (DPD) و مونت کارلو انجام شد. نتایج نشان داد که دانسیته اتصال عرضی در ناحیه انتقالی فصل مشترک خیلی کم‌تر از میزان آن در فاز زمینه بود. همچنین عرض ناحیه فصل مشترک در شبیه‌سازی‌ها با نمونه آزمایشگاهی یکسان بود و تغییری نداشتند. محبوب و همکارانش [۲۶]، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی مستحکم شده با نانولوله کربنی را با پذیرش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به دست آوردند. مشاهده شد که خواص مکانیکی به شدت وابسته به عیوب stone wall و کسر حجمی نانولوله کربن بود. والاس و همکارانش [۲۷]، خواص مکانیکی و سلامت سطح کامپوزیت‌های کاربیدسیلیسیم را بررسی کردند. آن‌ها یک عیب در فصل مشترک ایجاد کردند تا اثر عیب روی خواص مکانیکی را بررسی کنند. برای مدل‌سازی گرافیت/کاربید سیلیسیم، از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی استفاده شد. تغییر مکان

نیز به عنوان تابعی از زمان مطالعه شد. نتایج به دست آمده، آسیب در تعدادی از لایه‌های اولیه در منطقه فصل مشترک را تأیید کرد. اما در عمق‌های بیش‌تر، سیستم بدون تغییر ماند.

سیلوستر و همکارانش [۲۸]، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده کردند تا خواص کامپوزیت آلومینیوم تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی را تحت بارگذاری فشاری بررسی کنند. نتایج حاصل این بود که:

الف) نمودارهای وابسته به انرژی، جابه‌جایی کمی را در راستای محوری، نشان دادند.

ب) شکل و حالت شکست این کامپوزیت، تغییر یافت.

شهربابکی و همکارانش [۲۹]، از مدل ریتز<sup>۱</sup> برای مطالعه رفتار ارتعاشی کامپوزیت‌های شامل نانولوله‌های کربنی استفاده کردند. نتیجه این بود که در صفحات مستطیلی، فرکانس‌های حالت‌های خارج صفحه‌ای کم‌تر از میزان آن در حالت‌های درون صفحه‌ای بود. همچنین، در مورد صفحات مربعی، با کاهش نسبت  $a/h$ ، اختلاف بین فرکانس‌های طبیعی در حالت‌های درون صفحه‌ای و خارج صفحه‌ای، کاهش می‌یابد. لیو و همکارانش [۳۰]، یک باندل نانولوله‌ی کربنی را در راستای محوری بررسی کردند تا با روش درشت‌دانه، تغییر شکل پلاستیک را مطالعه کنند. نتیجه این بود که پس از یک‌میزان کم تغییر شکل الاستیک، تغییر شکل پلاستیک شروع شد.

شارما و همکارانش [۳۱]، تأثیرات ایجادشده ناشی از عیوب جای خالی و Stone-Wales را در مدول الاستیک نانولوله‌های کربنی تک جداره بررسی کردند. نانولوله مورد استفاده از نوع آرمچر (۴و۴) بود و تعداد عیوب نیز از ۱ تا ۴ تغییر کرد. از دینامیک مولکولی نیز برای بررسی اثر تغییرات شعاع نانولوله

---

<sup>1</sup>. Ritz



کربنی معیوب بر مدول الاستیک استفاده شد. نتیجه این بود که با افزایش قطر و تعداد عیوب در نانولوله‌ی کربنی، مدول الاستیک کاهش تدریجی می‌یابد.

ژانگ و همکارانش [۳۲]، پارامتر انتقال بار در نانوکامپوزیت هیبرید پلی‌اتیلن / نانولوله کربن / گرافن را با کمک دینامیک مولکولی مطالعه کردند. شبیه‌سازی‌ها تحت کشش تک‌محوره با تغییر موقعیت و قطر نانولوله کربنی در زمینه پلیمری انجام شد. نتایج نشان داد که:

الف) حد نهایی تنش و افزایش کرنش آهسته‌تر بود.

ب) همچنین دیده شد که منطقه‌ی آسیب‌دیده همواره در زمینه‌ی پلیمری جای دارد.

ج) بیش‌ترین استحکام نهایی نیز پیش از آن که نانولوله کربنی به سمت مرکز زمینه‌ی پلیمری حرکت کند، مشاهده شد. زمانی که نانولوله کربنی در مرکز زمینه‌ی پلیمری قرار گرفت، محل آسیب از قسمت بالایی به قسمت پایینی نانولوله منتقل شد.

د) تأثیر قطر نانولوله نیز بر استحکام نهایی واضح نبود، درحالی‌که با تغییر قطر نانولوله کربنی، شکل و محل آسیب در زمینه‌ی پلیمری، تغییر کرد.

گوون و همکارانش [۳۳]، تحت میدان مغناطیسی، ارتعاش عرضی به نانولوله کربنی تک جداره اعمال کردند. از پرتو تیموشنکو<sup>۱</sup>، برای مدل‌سازی نانولوله کربنی استفاده شد. هدف تعیین اثر تنش‌های اولیه و میدان مغناطیسی بود. این بررسی‌ها برای مطالعه رفتار کمانش (بشکه‌ای شدن) تحت شرایط گوناگون، مهم بودند.

فرانکلند و همکارانش [۳۴] اثر اتصال‌های عرضی شیمیایی بین نانولوله کربنی تک جداره و زمینه‌ی پلی‌اتیلنی بر استحکام فصل مشترکی را با دینامیک مولکولی بررسی کردند. شبیه‌سازی پیش‌بینی کرد

---

<sup>1</sup>. Timoshenko

که با افزایش میزان اتصالات عرضی به میزان یک درصد اتم‌های نانولوله‌ی کربنی، استحکام فصل مشترکی بهبود می‌یابد.

ژنگ و همکارانش [۳۵]، مشخصات فصل مشترکی بین نانولوله‌ی کربنی تک جداره دارای گروه‌های عاملی  $-COOH$ ،  $C_6H_{11}$  یا  $C_6H_5$  و زمینه‌ی پلی‌اتیلنی را با انجام شبیه‌سازی بیرون کشیدن نانولوله کربنی بررسی کردند. نتایج نشان داد که عامل دار کردن مناسب نانولوله‌ی کربنی و دانسیته‌های کم اتم‌های کربن عامل دار شده، پیوند فصل مشترکی و تنش برشی بین نانولوله و زمینه‌ی پلیمری را افزایش می‌دهد. حقیقت پناه و همکارانش [۳۶]، از دینامیک مولکولی و مکانیک مولکولی برای بررسی خواص فصل مشترکی کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله‌ی کربنی تک جداره و کامپوزیت پلی‌اکریلونیتریل تقویت‌شده با نانولوله کربنی با شبیه‌سازی پدیده‌ی بیرون کشیدن نانولوله کربنی استفاده کردند. آن‌ها همچنین دریافتند که میزان گروه‌های عاملی  $-COOH$  اتم‌های کربن و محل قرارگیری آن‌ها، روی استحکام فصل مشترکی تأثیرگذار است.

لو و همکارانش [۳۷]، با کمک دینامیک مولکولی، به مطالعه رفتار فصل مشترکی کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با فیبرهای نانولوله کربن<sup>۱</sup> (CNTf) پرداختند و اثر پارامترهای هندسی نظیر طول فیبر و عدد کایرال را روی برهمکنش فصل مشترکی کامپوزیت‌ها بررسی کردند و در ادامه، به مطالعه برهمکنش فصل مشترکی بین CNTf ها، هنگام بیرون کشیدن نانولوله‌ی کربنی از CNTf پرداختند.

لین و همکارانش [۳۸]، متوجه شدند که هنگام جذب انرژی در کامپوزیت‌های نانولوله‌ی کربنی، وجود آسیب در پیوند فصل مشترکی بین نانولوله‌های کربنی و زمینه، با اتلاف زیاد انرژی به صورت اصطکاک همراه خواهد بود. هارتمان و همکارانش [۳۹]، پی بردند که مدل تخریب پیوند فصل مشترکی بین

---

<sup>۱</sup> فیبر نانولوله‌ی کربن، ترکیبی از نانولوله‌های کربنی است که لوله‌های کربنی به صورت به هم فشرده، تشکیل فیبر را می‌دهند.

نانولوله‌های کربنی و زمینه‌ی فلزی، از نوع شکست کشویی<sup>۱</sup> بود و هیچ انرژی مشخصی، قبل از این که نانولوله کربنی به‌طور کامل بیرون کشیده شوند، آزاد نمی‌شود. کوپر و همکارانش [۴۰]، متوجه شدند که بیشتر ریسمان‌های<sup>۲</sup> نانولوله کربنی، پیش از آن که از زمینه اپوکسی، بیرون کشیده شوند، به دلیل پیوند فصل مشترکی قوی بین اجزاء، شکسته شدند. کوتو و همکارانش [۴۱]، کشف کردند که هر چه طول نانولوله کربنی کوتاه‌تر باشد، استحکام برشی فصل مشترکی میانگین کامپوزیت‌های نانولوله کربنی، نیز بیش‌تر خواهد بود. باربر و همکارانش [۴۲]، پی بردند که استحکام برشی فصل مشترکی میانگین با افزایش شعاع نانولوله‌های چند جداره، کاهش می‌یابد. بر اساس مدل برش با تأخیر<sup>۳</sup>، که در آن تنش برشی در راستای مسیر حرکت ترک، ثابت در نظر گرفته شد، لندیس و مک مکینگ [۴۳]، نشان دادند که تنش برشی فصل مشترکی، با افزایش نسبت طول به قطر فیبر، تمایل به افزایش دارد. یانگ و همکارانش [۴۴]، با روش المان محدود دریافتند که با کاهش طول مدفون فیبر، در شرایطی که در نوک ترک، تمرکز تنش عمودی و برشی وجود داشت، تنش برشی فصل مشترکی کاهش یافت و همچنین ثابت کردند که با طراحی مورفولوژی فیبر، انتقال تنش فصل مشترکی بهبود می‌یابد.

کوپر و همکارانش [۴۵]، دریافتند که مدول مؤثر نانولوله‌های کربنی تک جداره در کامپوزیت‌های با زمینه رزین اپوکسی می‌تواند بیش‌تر از ۱ TPa باشد و برای نانولوله‌های کربنی چند جداره حدود TPa ۰/۳ است. کیان و همکارانش [۴۶]، گزارش کردند که افزودن یک درصد وزنی نانولوله کربنی به زمینه‌ی پلی‌استایرن، ۴۲٪-۳۶٪ افزایش در مدول الاستیک و ۲۵٪ در تنش شکست را به دنبال دارد. شو و همکارانش [۴۷] نیز نتایج مشابهی برای کامپوزیت رزین اپوکسی تقویت‌شده با نانولوله کربنی چند جداره گزارش کردند. کادک و همکارانش [۴۸]، به بررسی نقش مساحت سطح نانولوله به‌عنوان فاز تقویت‌کننده

---

<sup>1</sup>. sliding failure

<sup>2</sup>. Ropes

<sup>3</sup>. shear-lag

در زمینه‌های پلیمری پرداختند. آن‌ها دریافتند که هر چه قطر کوچک‌تر و توزیع نانولوله‌ها بهتر، کیفیت خواص مکانیکی تقویت‌کننده‌ها بهتر می‌شود. معیار گسترش کاربرد یک فاز تقویت‌کننده، به فاکتورهایی مثل توزیع یکنواخت، درجه هم‌راستایی نانولوله‌ها و استحکام پیوند فصل مشترکی بین پلیمر و نانولوله کربنی بستگی دارد. از این‌رو چون کنترل بسیاری از این پارامترها در محیط‌های آزمایشگاهی سخت است، مدل‌سازی‌های محاسباتی وارد عمل می‌شوند.

لوردی و یاو [۴۹]، از مکانیک مولکولی برای بررسی مشخصات فصل مشترکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌ی کربنی استفاده کردند. علاوه بر مطالعات در مورد رفتار فصل مشترکی، گروه‌های مختلفی شبیه‌سازی‌های محاسباتی برای محاسبه‌ی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانولوله‌ی کربنی انجام دادند.

## ۱-۲- ضرورت انجام پژوهش

در اینجا تأثیر افزودن نانولوله‌های کربنی را در خواص مکانیکی کامپوزیت بررسی کردیم. مطالعات مختلفی به موضوع ساخت کامپوزیت‌ها پرداخته شده است. اما چالش‌های زیادی همچنان باقی است. توزیع مناسب و یکنواخت نانولوله‌ها و همین‌طور جهت‌گیری نانولوله‌ها داخل زمینه پلیمری، جز مهم‌ترین مراحل در تولید کامپوزیت‌های با خواص بهبودیافته است. نانولوله‌ها به دلیل اندازه کوچکشان، حین پخش شدن در رزین پلیمری، تمایل به آگلومره شدن دارند. علاوه بر این، سرخوردن نانولوله‌ها سبب می‌شود که به زمینه نچسبند، توده‌های متراکم از باندهای نانولوله‌ها نیز سبب می‌شود که نسبت طول به قطر فیلر کاهش یابد. آگلومره شدن در نانولوله‌های ساخته‌شده به روش CVD پدیده‌ای رایج است زیرا در حین رشد نانولوله‌ها، گیرکردن نانولوله‌ها در هم رخ می‌دهد [۵۰]. جی و همکارانش درباره دشواری‌های ایجاد توزیع یکنواخت نانولوله‌ها در زمینه‌ی پلیمری بحث کرده‌اند [۵۱]. زو و همکارانش

دریافتند که در سرعت‌های بالای ماریپیچ همزن<sup>۱</sup>، برای تولید HDPE/CNT توزیع یکنواخت بود [۵۲]. علاوه بر این، در کامپوزیت‌های هم‌راستا، مدول یانگ می‌تواند تا ۵ برابر بزرگ‌تر از کامپوزیت‌های با جهت‌گیری تصادفی باشد. مقادیر آزمایشگاهی سفتی، یک افزایش خطی در مدول الاستیک را با کسر حجمی نانولوله کربنی نشان می‌دهد [۵۰]. لذا کنترل تمامی فاکتورهای اشاره‌شده، کاری دشوار است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به‌عنوان ابزاری جهت سهولت و کنترل این فاکتورها عمل می‌کند.

---

<sup>۱</sup>. Screw



## فصل دوم

### مدل سازی

## ۲- مدل سازی

در گذشته، کامپوزیت‌ها با افزودنی‌هایی با اندازه میکرون ساخته می‌شدند؛ اما اخیراً با توسعه تکنیک‌های تولید، این افزودنی‌ها در مقیاس نانو نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مشکلی که به دنبال آن پیش می‌آید این است که برای تولید این مواد و حتی ارزیابی خواص نیز با فرایندها و روش‌های پیچیده‌ای روبه‌رو می‌شویم که هزینه‌های زیادی را به دنبال خواهند داشت. برای این منظور، استفاده از تکنیک‌های مدل‌سازی محاسباتی جهت بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها کمک شایانی نموده است. مدل‌سازی محاسباتی برای ارزیابی خواص مکانیکی خیلی مطلوب هستند.

مدل‌سازی‌های محاسباتی برای پیش‌بینی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلیمری توسط والاوالا و اودگارد در سال ۲۰۰۵ پیشنهاد شد [۵۳]. مدل‌سازی نانوکامپوزیت‌های پلیمری موضوع مهمی در قرن‌های اخیر شده است. به دلیل نیاز روزافزون به این مواد در کاربردهای مهندسی، تئوری‌های مختلفی در زمینه‌ی مدل‌سازی ارائه و روابط گوناگونی برای توصیف مکانیزم استحکام‌بخشی زمینه‌ی پلیمری توسط این افزودنی‌ها (مثل فیلرها) پیشنهاد شده است که در این بخش آن‌ها را بررسی می‌کنیم:

### ۲-۱- پیشرفت تئوری‌ها

#### ۲-۱-۱- رابطه گوث<sup>۱</sup> و تئوری نیکولایس-نارکیس<sup>۲</sup>

مدول و استحکام تسلیم کامپوزیت‌های ذره‌ای، توسط رابطه گوث (رابطه ۲-۱) و تئوری نیکولایس-نارکیس (رابطه ۲-۲) قابل پیش‌بینی است [۵۴].

$$E_c = E_m(1 + 2.5\phi_f + 14.7\phi_f^2) \quad (1-2)$$

---

1. Guth equation

2. Nicolais-Narkis



$$\sigma_{yc} = \sigma_{yc}(1 - 1.21\phi_f^{2/3}) \quad (2-2)$$

$\sigma_y$  و  $E$  مدول یانگ و استحکام تسلیم، اندیس‌های  $m$ ،  $f$  و  $c$ ، نشانگر زمینه، فیبر و کامپوزیت است.  $\phi_f$  کسر حجمی ذرات است. یکی از مشکلات این تئوری، دقیق نبودن در مقیاس نانو و نادیده‌گیری تأثیر پیوند فصل مشترکی است.

## ۲-۱-۲- قانون مخلوطها<sup>۱</sup>

حوزه رفتار مواد کامپوزیتی در دو شاخه‌ی میکرو مکانیک و ماکرو مکانیک قابل مطالعه است. هدف بیش‌تر معیارهای میکرو مکانیک، تعیین مدول الاستیک و چقرمگی کامپوزیت با استفاده از مدول الاستیک مواد تشکیل‌دهنده آن است. در بیش‌تر مدل‌های تحلیلی ارائه‌شده، شرایط ایده‌آل در نظر گرفته‌شده است. به طوری که چسبندگی کاملی بین فازها وجود دارد و ذرات کروی هستند و به خوبی در فاز زمینه، پخش شده‌اند.

برخی از کارهای انجام‌شده گذشته در مدل‌سازی کامپوزیت‌ها توسط انیشتین و گوٹ انجام شد. گوٹ و اسمال وود<sup>۲</sup>، تئوری انیشتین در توصیف رابر را بهبود دادند؛ اما ایراد هر دو کار، این بود که برای مقادیر کم تقویت‌کننده کاربرد داشتند؛ بنابراین، در مطالعات جدید، دو رویکرد جدید در نظر گرفته شد. یکی مکانیک مواد و دیگری رویکرد الاستیسیته. در رویکرد مکانیک مواد، برخی از فرض‌های ساده‌سازی اعمال شده که بارزترین آن، برابر بودن میزان کرنش در فاز زمینه با فاز تقویت‌کننده است. با این فرض، ساده‌ترین روش پیش‌بینی مدول کامپوزیت، به نام قانون مخلوطها، مطرح شد (البته مدل روٹ<sup>۳</sup> هم نامیده می‌شود) [۵۵].

<sup>1</sup>. Rule of mixtures

<sup>2</sup>. Smallwood

<sup>3</sup>. Reuss

$$\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m \quad (3-2)$$

$$E_c = E_f \Phi_f + E_m \Phi_m \quad (4-2)$$

$$\nu_{12} = \nu_f + \nu_m \quad (5-2)$$

$E_c$ ،  $E_m$  و  $E_f$ ، مدول الاستیک کامپوزیت، فیلر و زمینه و نیز  $\Phi_f$  کسر حجمی فیلر و  $\Phi_m$  کسر حجمی زمینه است.  $\nu_{12}$ ،  $\nu_f$  و  $\nu_m$  هم ضریب پوواسون محوری، فیلر و زمینه است. در این قانون، رابطه‌ای خطی بین مدول الاستیک اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت وجود دارد که اثر اندازه، شکل و توزیع ذرات در آن در نظر گرفته نشده است. به‌طور کلی مدل روٹ، حد بالایی مدول الاستیک را تعیین می‌کند.

در مدل وویت<sup>۱</sup> هم با فرض آن که تنش در زمینه و فیلر یکسان باشد، حد پایین به‌صورت زیر تعیین می‌شود [۵۵].

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\Phi_f}{E_f} + \frac{\Phi_m}{E_m} \quad (6-2)$$

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{\Phi_f}{G_f} + \frac{\Phi_m}{G_m} \quad (7-2)$$

$G_m$  و  $G_f$ ،  $G_{12}$  مدول برشی صفحه‌ای، مدول برشی فیبر و زمینه می‌باشد.

حدهای بالا و پایینی مدول الاستیک در قانون مخلوط‌ها، روابطی پرکاربرد در مکانیک مواد هستند که حد بالا برای تعیین مدول الاستیک طولی و حد پایین برای تعیین مدول الاستیک عرضی استفاده می‌شود؛ اما در نگرش الاستیسیته از فرض‌های مختلفی استفاده می‌شود. دو مورد از مهم‌ترین مدل‌های این نگرش که امروزه برای پیش‌بینی خواص نانوکامپوزیت‌ها نیز پذیرفته شده‌اند، توسط هاشین و هالپین-تسای مطرح شده است. اگرچه مقادیر محاسبه‌شده با این مدل‌ها به‌طور دقیق، خواص مکانیکی را

---

<sup>۱</sup>. Voigt

پیش‌بینی نمی‌کند، اما می‌تواند تخمینی از مدول الاستیک نمونه‌های کامپوزیتی در نظر گرفته شود. در ادامه، روابط مربوط به این مدل‌ها بحث می‌شود.

## ۲-۱-۲-۱- مدل اصلاح‌شده قانون مخلوط‌ها

در این‌جا هم فرض این بود که فیلرها به‌صورت تصادفی در فاز زمینه توزیع شوند و پیوند بین ذرات زمینه و تقویت‌کننده نیز کامل باشد [۵۵].

$$E_c = (\eta_l \eta_0 E_f - E_m) V_f + E_m \quad (۸-۲)$$

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh(a \cdot (\frac{l}{d}))}{a \cdot (\frac{l}{d})} \quad (۹-۲)$$

$$a = \sqrt{\frac{-3E_m}{2E_f \ln(V_f)}} \quad (۱۰-۲)$$

$E_c$ ،  $E_f$  و  $E_m$  مدول الاستیک کامپوزیت، فیلر و زمینه،  $V_f$  کسر حجمی فیلر،  $\eta_l$  فاکتور مؤثر طولی و  $\eta_0$  فاکتور مؤثر جهت‌گیری که در این‌جا برابر ۲ است.

## ۲-۱-۳- مدل هاشین-اشتریکمان

مدل کره‌های کامپوزیتی، توسط هاشین مطرح شد، در این مدل ذرات کروی بدون در نظر گرفتن اندازه، در فاز زمینه جای گرفته‌اند. هاشین و اشتریکمان، کران‌هایی را نیز برای مدول بالک و برشی تعیین کردند [۵۶، ۵۷]. کران‌های بالا و پایین پیشنهادی در مدول الاستیک به‌صورت زیر است.

کران پایین مدول بالک ( $K^l$ ):

$$K^l = K_1 + \frac{\Phi_2}{\frac{1}{K_2 - K_1} + \frac{3\Phi_1}{3K_1 + 4G_1}} \quad (۱۱-۲)$$

کران بالا مدول بالک ( $K^u$ ):

$$K^u = K_2 + \frac{\Phi_1}{\frac{1}{K_1 - K_2} + \frac{3\Phi_2}{3K_2 + 4G_2}} \quad (۱۲-۲)$$

به‌طور مشابه کران پایین مدول برشی ( $G^l$ ):

$$G^l = G_1 + \frac{\phi_2}{\frac{1}{G_2 - G_1} + \frac{6(K_1 + 2G_1)\phi_1}{5G_1(3K_1 + 4G_1)}} \quad (13-2)$$

کران بالای مدول برشی ( $G^u$ ):

$$G^u = G_2 + \frac{\phi_1}{\frac{1}{G_1 - G_2} + \frac{6(K_2 + 2G_2)\phi_2}{5G_2(3K_2 + 4G_2)}} \quad (14-2)$$

کران‌های پایین و بالا مدول یانگ نیز به‌صورت زیر است:

$$E^l = \frac{9K^l G^l}{3K^l + G^l}$$

$$= \frac{9 \left[ K_1 + \frac{\phi_2}{\frac{1}{K_2 - K_1} + \frac{3\phi_1}{3K_1 + 4G_1}} \right] \left[ G_1 + \frac{\phi_2}{\frac{1}{G_2 - G_1} + \frac{6(K_1 + 2G_1)\phi_1}{5G_1(3K_1 + 4G_1)}} \right]}{3 \left[ K_1 + \frac{\phi_2}{\frac{1}{K_2 - K_1} + \frac{3\phi_1}{3K_1 + 4G_1}} \right] + \left[ G_1 + \frac{\phi_2}{\frac{1}{G_2 - G_1} + \frac{6(K_1 + 2G_1)\phi_1}{5G_1(3K_1 + 4G_1)}} \right]} \quad (15-2)$$

$$E^u = \frac{9K^u G^u}{3K^u + G^u}$$

$$= \frac{9 \left[ K_2 + \frac{\phi_1}{\frac{1}{K_1 - K_2} + \frac{3\phi_2}{3K_2 + 4G_2}} \right] \left[ G_2 + \frac{\phi_1}{\frac{1}{G_1 - G_2} + \frac{6(K_2 + 2G_2)\phi_2}{5G_2(3K_2 + 4G_2)}} \right]}{3 \left[ K_2 + \frac{\phi_1}{\frac{1}{K_1 - K_2} + \frac{3\phi_2}{3K_2 + 4G_2}} \right] + \left[ G_2 + \frac{\phi_1}{\frac{1}{G_1 - G_2} + \frac{6(K_2 + 2G_2)\phi_2}{5G_2(3K_2 + 4G_2)}} \right]} \quad (16-2)$$

در روابط فوق، اندیس‌های ۱ و ۲ به ترتیب مربوط به پلیمر و فیلر هستند. البته بدیهی است که روابط

بالا زمانی قابل‌پذیرش هستند که  $G_1 < G_2$  و  $K_1 < K_2$  [۵۸].

## ۲-۱-۴- مدل هالپین-تسای

روابط نیمه تجربی ارائه‌شده توسط هالپین-تسای نیز در پیش‌بینی خواص کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار

می‌گیرد.

$$E = \frac{E_1(1+\zeta\eta\phi_2)}{1-\eta\phi_2} \quad (17-2)$$

$$\eta = \frac{\frac{E_2-1}{E_1}}{\frac{E_2+\zeta}{E_1}} \quad (18-2)$$

این روابط از ساده‌سازی و تخمین مدل‌های پیچیده میکرو مکانیکی به دست آمده است. اهمیت این روش در ساده‌سازی و تعمیم‌پذیری آن است. تنها مشکل این روش، پارامتر  $\zeta$  است که به صورت تجربی به دست می‌آید. به طور کلی مقدار این پارامتر، برای کامپوزیت‌های ذره‌ای، حدود ۲ تخمین زده شده است [۵۹].

برخی روابط مکانیکی دیگر نیز برای مدول یانگ و ضریب پوواسون کامپوزیت‌ها توسط بودیانسکی در سال ۱۹۶۵ به صورت زیر پیشنهاد شد [۵۹].

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \quad (19-2)$$

$$\nu = \frac{3K-2G}{6K+2G} \quad (20-2)$$

و برای هر جز تشکیل دهنده داریم:

$$K_n = \frac{E_n}{3-6\nu_n} \quad (21-2)$$

$$G_n = \frac{E_n}{2+2\nu_n} \quad (22-2)$$

۲ و ۱ نشانگر فازهای زمینه و فیلر هستند.

## ۲-۱-۵- مدل های میکرومکانیک

بیش تر مواد کامپوزیتی، ناهمسانگرد یا همسانگرد عرضی هستند. آنالیزهای انجام شده در مورد خواص مکانیکی کامپوزیتها با رویکرد ماکروسکوپی، فرض بر آن بود که ساختار همگن باشد؛ اما در رویکرد میکرومکانیکی برای بررسی خواص کامپوزیتها، فیلر و فاز زمینه را جداگانه بررسی می کند و بار گذاری و اعمال شرایط مرزی نیز به روی تک فیلر و زمینه به صورت مجزا مطالعه می شود. خواص کلی کامپوزیت نیز از طریق وابستگی میان تنش میانگین و کرنش بررسی می شود؛ بنابراین در رویکرد میکرومکانیکی، انتظار این می رود که دید دقیق تری از جزییات برهمکنش های میان فیلر و زمینه ارائه شود که به دنبال آن با مدل دقیق تری از رفتار کامپوزیت روبه رو خواهیم بود [۶۰].

در ادامه به دو مدل میکرومکانیکی پیوسته اشاره می شود:

## ۲-۱-۵-۱- مدل هالپین-تسای اصلاح شده

این مدل نیز توسط هالپین و کادوس، ارائه شد و بر اساس روش میکرومکانیک self-consistent می باشد و به صورت زیر است [۶۱]:

$$\frac{E_C}{E_m} = \frac{3}{8} E_l + \frac{5}{8} E_T \quad (23-2)$$

$$E_l = \frac{1+2\left(\frac{l}{d}\right)\eta_l V_f}{1-\eta_l V_f} \quad (24-2)$$

$$E_T = \frac{1+2\eta_T V_f}{1-\eta_T V_f} \quad (25-2)$$

$$\eta_l = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1} + 2\left(\frac{l}{d}\right)} \quad (26-2)$$

$$\eta_T = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1} + 2} \quad (27-2)$$

$E_c$ ,  $E_f$  و  $E_m$  مدول الاستیک کامپوزیت، فیلر و زمینه،  $E_l$  و  $E_T$  مدول الاستیک طولی و مدول الاستیک عرضی کامپوزیت،  $V_f$  کسر حجمی فیلر،  $\frac{l}{d}$  نسبت طول به قطر فیلر است.

این مدل نیز برای تقویت‌کننده‌هایی با جهت‌گیری تصادفی و نیز برای تقویت‌کننده‌هایی که  $\frac{E_f}{E_m} > 100$  باشد، کاربرد دارد [۶۱].

## ۲-۱-۵-۲- مدل موری-تاناکا

این مدل بر اساس تانسور اشلبی است که در آن خواص الاستیک کامپوزیت‌های تقویت‌شده را با تابعی از کسر حجمی ذرات مؤثر و هندسه پیش‌بینی می‌کند. البته ممکن است که این ذرات به‌طور کامل با زمینه نیز پیوند داشته باشند [۶۲, ۶۳].

این مدل برای تخمین خواص کلی کامپوزیت‌هایی استفاده شد که ذرات تقویت‌کننده در اندازه میکرومتر یا بزرگ‌تر بودند [۶۴]. در این مقیاس، فرض وجود دو فاز قابل‌پذیرش است. با این حال، در تقویت‌کننده‌های نانو مشاهده شد که ساختار مولکولی زمینه پلیمری، در فصل مشترک پلیمر/تقویت‌کننده مزاحمت ایجاد می‌کند و این ناحیه مزاحم، مشابه با محل اطراف تقویت‌کننده است. بنابراین، در مقیاس نانو، ناحیه تقویت‌کننده و پلیمر مجاور، به‌طور دقیق شامل فقط دو فاز توصیف می‌شود. پس مدل موری-تاناکا برای تقویت‌کننده نانو ساختاری به‌خوبی عمل نمی‌کند.

در این مدل فرض شد که فاز تقویت‌کننده، فیبرهای کوتاه یا برفکی شکل با آرایش تک‌جهته باشند، فاز زمینه و تقویت‌کننده هر دو الاستیک خطی، ایزوتروپ و همگن بوده و ذرات تقویت‌کننده نیز توزیع یکنواختی داشته باشند.

مدل موری-تاناکا، بین تنش‌های میانگین و کرنش در فیبر و زمینه رابطه‌ای ایجاد می‌کند؛ مثلاً برای فاز تقویت‌کننده این رابطه به‌صورت زیر است:

$$\bar{\epsilon}^f = A^{Eshelby} \bar{\epsilon} \quad (2-28)$$

$A^{Eshelby}$  تانسور تمرکز کرنش،  $\bar{\epsilon}^f$  کرنش میانگین در فیلر و  $\bar{\epsilon}$  کرنش میانگین کامپوزیت است.

$$A^{MT} = A^{Eshelby} \left[ (1 - V_f)I + V_f A^{Eshelby} \right]^{-1} \quad (29-2)$$

رابطه فوق، رابطه اصلی مدل موری-تاناکا است و ثوابت الاستیکی که از آن استخراج می‌شود به صورت زیر است [۶۵]:

$$E_{11} = \frac{E_m}{1 + \frac{c(A_1 + 2\nu_m A_2)}{A}} \quad (30-2)$$

$$E_{22} = \frac{E_m}{1 + \frac{c[(1-\nu_m)A_4 - 2\nu_m A_3 + (1+\nu_m)A_5 A]}{2A}} \quad (31-2)$$

$$G_{12} = G_m \left( 1 + \frac{c}{2(1-c)S_{1212} + \frac{G_m}{G_f - G_m}} \right) \quad (32-2)$$

$$G_{23} = G_m \left( 1 + \frac{c}{2(1-c)S_{2323} + \frac{G_m}{G_f - G_m}} \right) \quad (33-2)$$

$$K_{23} = K_m \frac{(1-\nu_m)(1-2\nu_m)}{1-\nu_0(1+2\nu_{12}) + \frac{c[2(\nu_{12}-\nu_0)A_3 + [1-\nu_0(1+2\nu_{12})]A_4]}{A}} \quad (34-2)$$

$$\nu_{12} = \frac{E_{11}}{E_{22}} - \frac{E_{11}}{4} \left( \frac{1}{G_{23}} + \frac{1}{K_{23}} \right) \quad (35-2)$$

$$\nu_{23} = \frac{E_{22}}{2G_{23}} - 1 \quad (36-2)$$

اجزای تانسور اشلیبی،  $S_{ijkl}$ ، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$S_{1111} = \frac{1}{2(1-\nu_m)} \left\{ 1 - 2\nu_m + \frac{3\alpha^2 - 1}{\alpha^2 - 1} - \left[ 1 - 2\nu_m + \frac{3\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right] g \right\} \quad (37-2)$$

$$S_{2222} = S_{3333} = \frac{3}{8(1-\nu_m)} \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 1} + \frac{1}{4(1-\nu_m)} \left[ 1 - 2\nu_m - \frac{9}{4(\alpha^2 - 1)} \right] g \quad (38-2)$$

$$S_{2233} = S_{3322} = \frac{1}{4(1-\nu_m)} \left\{ \frac{\alpha^2}{2(\alpha^2 - 1)} - \left[ 1 - 2\nu_m + \frac{3}{4(\alpha^2 - 1)} \right] g \right\} \quad (39-2)$$



$$S_{2211} = S_{3311} = -\frac{1}{2(1-\nu_m)} \frac{\alpha^2}{\alpha^2-1} + \frac{1}{4(1-\nu_m)} \left\{ \frac{3\alpha^2}{\alpha^2-1} - (1-2\nu_m) \right\} g \quad (40-2)$$

$$S_{1122} = S_{1133} - \frac{1}{2(1-\nu_m)} \left[ 1 - 2\nu_m + \frac{1}{\alpha^2-1} \right] + \frac{1}{2(1-\nu_m)} \left[ 1 - 2\nu_m + \frac{3}{2(\alpha^2-1)} \right] g \quad (41-2)$$

$$S_{2323} = S_{3232} = \frac{1}{4(1-\nu_m)} \left\{ \frac{\alpha^2}{2(\alpha^2-1)} + \left[ 1 - 2\nu_m - \frac{3}{4(\alpha^2-1)} \right] g \right\} \quad (42-2)$$

$$S_{1212} = S_{1313} = \frac{1}{4(1-\nu_m)} \left\{ 1 - 2\nu_m - \frac{\alpha^2+1}{\alpha^2-1} - \frac{1}{2} \left[ 1 - 2\nu_m - \frac{3(\alpha^2+1)}{\alpha^2-1} \right] g \right\} \quad (43-2)$$

$$g = \frac{\alpha}{(\alpha^2-1)^{3/2}} \left\{ \alpha \sqrt{\alpha^2-1} - \cosh^{-1} \alpha \right\} \quad (44-2)$$

$$A_1 = D_1(B_4 + B_5) - 2B_2 \quad (45-2)$$

$$A_2 = (1 + D_1) B_2 - (B_4 + B_5) \quad (46-2)$$

$$A_3 = B_1 - D_1 B_3 \quad (47-2)$$

$$A_4 = (1 + D_1) B_1 - 2B_3 \quad (48-2)$$

$$A_5 = (1 - D_1) / (B_4 - B_5) \quad (49-2)$$

$$A = 2B_2 B_3 - B_1(B_4 + B_5) \quad (50-2)$$

$$B_1 = cD_1 + D_2 + (1-c)(D_1 S_{1111} + 2S_{2211}) \quad (51-2)$$

$$B_2 = c + D_3 + (1-c)(D_1 S_{1122} + S_{2222} + S_{2233}) \quad (52-2)$$

$$B_3 = c + D_3 + (1-c)[S_{1111} + (1+D_1)S_{2211}] \quad (53-2)$$

$$B_4 = cD_1 + D_2 + (1-c)(S_{1122} + D_1 S_{2222} + S_{2233}) \quad (54-2)$$

$$B_5 = c + D_3 + (1-c)(S_{1122} + S_{2222} + D_1 S_{2233}) \quad (55-2)$$

$$D_1 = 1 + 2(\mu_f - \mu_m) / (\lambda_f - \lambda_m) \quad (56-2)$$

$$D_2 = (\lambda_f + 2\mu_m) / (\lambda_f - \lambda_m) \quad (57-2)$$

$$D_3 = \lambda_m / (\lambda_f - \lambda_m) \quad (58-2)$$

$\alpha$  و  $c$ ، نسبت طول به قطر و میزان کسر حجمی فیبر،  $E_m$  و  $E_f$ ، مدول الاستیک زمینه و فیبر،  $\nu_m$  و  $\nu_f$ ، ضریب پوواسون زمینه و فیبر،  $E_{11}$  و  $E_{22}$ ، مدول الاستیک طولی و عرضی کامپوزیت،  $G_{12}$  و  $G_{23}$ ، مدول برش درون صفحه‌ای و بیرون صفحه‌ای،  $K_m$  و  $K_{23}$ ، مدول بالک زمینه و مدول بالک کرنش صفحه‌ای کامپوزیت و  $\nu_{12}$  هم ضریب پوواسون اصلی کامپوزیت است.  $\mu_m$ ،  $\mu_f$ ،  $\lambda_m$  و  $\lambda_f$  هم ثابت لامه برای زمینه و تقویت کننده هستند. رابطه بین مدول یانگ، ضریب پوواسون و ثابت لامه نیز به صورت زیر است:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (59-2)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (60-2)$$

مشخص است که  $S_{ijkl}$ ، تانسور تبدیل اشلبی بوده و اجزای آن بستگی به شکل (در اینجا نسبت طول به قطر) فیبر و مدول الاستیک زمینه دارد.

## ۲-۱-۵-۳- مدل میکروساختار تناوبی<sup>۱</sup>

اگر کامپوزیت، میکروساختار تناوبی داشته باشد یا اگر تقریباً به صورت تناوبی باشد (در بخش بعدی اشاره می‌شود)، با استفاده از سری‌های فوریه می‌توان تمام اجزای تانسور سفتی<sup>۲</sup> کامپوزیت را به دست آورد. یک سری روابط برای کامپوزیت تقویت شده با فیبرهای همسانگرد دایره‌ای<sup>۳</sup> - استوانه‌ای<sup>۳</sup> که

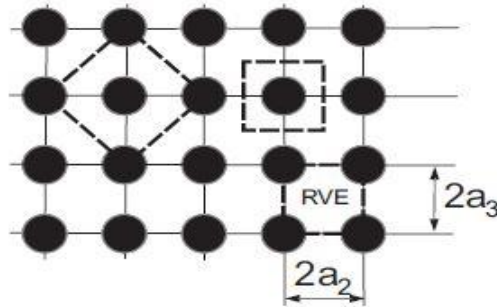
---

1. Periodic Microstructure Model

2. Stiffness

3. Isotropic, circular-cylindrical fibers

به صورت تناوبی در یک آرایش مربعی قرار گرفته‌اند (شکل ۲-۱) که توسط لوسیانو و باربرو، ارائه شد و در این جا آورده می‌شود [۶۶]. فیبرها موازی با محور  $x_1$  جهت گیری کرده‌اند (به طوری که  $2a_2=2a_3$ ). اگر فیبرها، در سطح مقطع، به صورت تصادفی توزیع شوند، کامپوزیت حاصل، خواص همسانگرد عرضی دارد که در بخش بعدی توضیح و روابط مربوط به آن نیز آورده می‌شود.



شکل ۲-۱- نمایی از کامپوزیت تقویت شده با فیبرهای همسانگرد دایره‌ای - استوانه‌ای که به صورت تناوبی در یک آرایش مربعی قرار گرفته‌اند [۶۶].

به دلیل این که میکروساختار، تقارن مربعی<sup>۱</sup> دارد، تانسور سفتی، ۶ ثابت منحصر به فرد دارد [۶۶]:

$$C_{11}^* = \lambda_m + 2\mu_m - \frac{V_f}{D} \left[ \frac{S_3^2}{\mu_m^2} - \frac{2S_6S_3}{\mu_m^2 g} - \frac{aS_3}{\mu_m c} + \frac{S_6^2 - S_7^2}{\mu_m^2 g^2} + \frac{aS_6 + bS_7}{\mu_m gc} + \frac{a^2 - b^2}{4c^2} \right] \quad (۶۱-۲)$$

$$C_{12}^* = \lambda_m - \frac{V_f}{D} b \left[ \frac{S_3}{2c\mu_m} - \frac{S_6 - S_7}{2c\mu_m g} - \frac{a+b}{4c^2} \right] \quad (۶۲-۲)$$

$$C_{23}^* = \lambda_m + \frac{V_f}{D} \left[ \frac{aS_7}{2\mu_m gc} - \frac{ba + b^2}{4c^2} \right] \quad (۶۳-۲)$$

$$C_{22}^* = \lambda_m + 2\mu_m - \frac{V_f}{D} \left[ -\frac{aS_3}{2\mu_m c} + \frac{aS_6}{2\mu_m gc} + \frac{a^2 - b^2}{4c^2} \right] \quad (۶۴-۲)$$

$$C_{44}^* = \mu_m - V_f \left[ -\frac{2S_3}{\mu_m} + (\mu_m - \mu_f)^{-1} + \frac{4S_7}{\mu_m(2-2\nu_m)} \right]^{-1} \quad (۶۵-۲)$$

$$C_{66}^* = \mu_m - V_f \left[ -\frac{S_3}{\mu_m} + (\mu_m - \mu_f)^{-1} \right]^{-1} \quad (۶۶-۲)$$

<sup>۱</sup>. Square symmetry

که ثوابت D، a، b، c و g به صورت زیر به دست می آیند:

$$D = \frac{aS_3^2}{2\mu_m^2 c} - \frac{aS_6S_3}{\mu_m^2 gc} + \frac{a(S_6^2 - S_7^2)}{2\mu_m^2 g^2 c} + \frac{S_3(b^2 - a^2)}{2\mu_m c^2} + \frac{S_6(a^2 - b^2) + S_7(ab + b^2)}{2\mu_m gc^2} + \frac{(a^3 - 2b^3 - 3ab^2)}{8c^3} \quad (67-2)$$

$$a = \mu_f - \mu_m - 2\mu_f v_m + 2\mu_m v_f \quad (68-2)$$

$$b = -\mu_m v_m + \mu_f v_f + 2\mu_m v_m v_f - 2\mu_f v_m v_f \quad (69-2)$$

$$c = (\mu_m - \mu_f)(\mu_f - \mu_m + \mu_f v_f - \mu_m v_m + 2\mu_m v_f - 2\mu_f v_m + 2\mu_m v_m v_f - 2\mu_f v_m v_f) \quad (70-2)$$

$$g = (2 - 2v_m) \quad (71-2)$$

اندیس های m و f مربوط به زمینه و فیبر هستند. با فرض این که زمینه و فیبر، هر دو همسانگرد باشند،

ثوابت لامه به صورت زیر به دست می آید:

$$\lambda = \frac{Ev}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (72-2)$$

$$\mu = G \quad (73-2)$$

E مدول یانگ،  $\nu$  ضریب پوواسون و G مدول برشی است.

برای کامپوزیت تقویت شده با فیبرهای استوانه ای دایره ای که به صورت تناوبی، در آرایش مربعی

قرار گرفته اند (شکل ۱-۲)، که موازی با محور  $x_1$  بوده و  $a_2 = a_3$  است، ثوابت  $S_3$ ،  $S_6$  و  $S_7$  به صورت

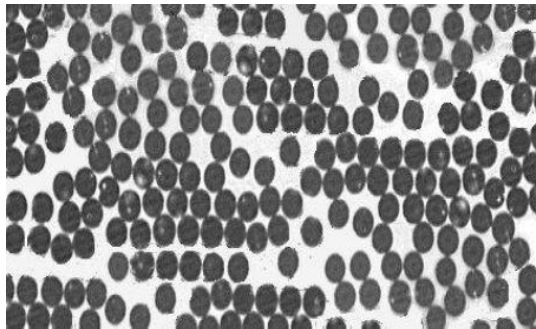
زیر به دست می آید:

$$S_3 = 0.49247 - 0.47603V_f - 0.02748V_f^2 \quad (74-2)$$

$$S_6 = 0.36844 - 0.14944V_f - 0.27152V_f^2 \quad (75-2)$$

$$S_7 = 0.12346 - 0.32035V_f + 0.23517V_f^2 \quad (76-2)$$

تانسور  $C^*$  حاصل، به خاطر چیدمان تناوبی با آرایش مربعی، تقارن مربعی دارد (نه همسانگرد عرضی). پس تانسور  $C^*$  دارای ۶ ثابت است. با این حال، بیش تر کامپوزیت‌ها، با چیدمان تصادفی فیبرها (شکل ۲-۲)، دارای تانسور سفتی همسانگرد عرضی با ۵ ثابت مستقل هستند [۶۶]. بنابراین، تانسور  $C$  برای یک ماده همسانگرد عرضی از تانسور  $C^*$  در بخش بعد به دست می‌آید:



شکل ۲-۲- نمای از یک کامپوزیت با چیدمان تناوبی فیبرها

### ۲-۱-۳-۵-۱-۲- میانگین‌گیری همسانگرد عرضی

جهت رسیدن به تانسور سفتی همسانگرد عرضی، معادل حالت میانگین برای تانسور سفتی با آرایش مربعی، از روش میانگین‌گیری زیر استفاده می‌شود. با یک دوران به اندازه  $\theta$  حول محور  $x_1$ ، داریم:

$$B(\theta) = \bar{T}^T(\theta) C^* \bar{T}(\theta) \quad (77-2)$$

که  $\bar{T}(\theta)$  ماتریس تبدیل همسایه‌ها است. سپس تانسور همسانگرد عرضی معادل، با میانگین‌گیری به روش زیر به دست می‌آید:

$$\bar{B} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi B(\theta) d\theta \quad (78-2)$$

بعد با استفاده از روابط بین ثوابت مهندسی و اجزای تانسور  $\bar{B}$ ، مقادیر زیر به دست می‌آید:

$$E_1 = C_{11}^* - \frac{2C_{12}^{*2}}{C_{22}^* + C_{23}^*} \quad (79-2)$$

$$E_2 = \frac{(2C_{11}^*C_{22}^* + 2C_{11}^*C_{23}^* - 4C_{12}^{*2})(C_{22}^* - C_{23}^* + 2C_{44}^*)}{3C_{11}^*C_{22}^* + C_{11}^*C_{33}^* + 2C_{11}^*C_{44}^* - 4C_{12}^{*2}} \quad (80-2)$$

$$G_{12} = G_{13} = C_{66}^* \quad (۸۱-۲)$$

$$\nu_{12} = \nu_{13} = \frac{C_{12}^*}{C_{22}^* + C_{23}^*} \quad (۸۲-۲)$$

$$\nu_{23} = \frac{C_{11}^* C_{22}^* + 3C_{11}^* C_{23}^* - 2C_{11}^* C_{44}^* - 4C_{12}^{*2}}{3C_{11}^* C_{22}^* + C_{11}^* C_{23}^* + 2C_{11}^* C_{44}^* - 4C_{12}^{*2}} \quad (۸۳-۲)$$

البته مدول برشی عرضی  $G_{23}$  با ثوابت مهندسی دیگر نیز به دست می‌آید.

$$G_{23} = \frac{C_{22}^*}{4} - \frac{C_{23}^*}{4} + \frac{C_{44}^*}{2} = \frac{E_2}{2(1+\nu_{23})} \quad (۸۴-۲)$$

و یا

$$G_{23} = \mu_m - \frac{f}{4D} \left[ \left( -\frac{aS_3}{2\mu_m c} + \frac{a(S_7 + S_6)}{2\mu_m g c} - \frac{ba + 2b^2 - a^2}{4c^2} \right) + 2 \left( -\frac{2S_3}{\mu_m} + (\mu_m - \mu_f)^{-1} + \frac{4S_7}{\mu_m(2 - 2\mu_m)} \right)^{-1} \right] \quad (۸۵-۲)$$

که  $D$  از رابطه (۶۷-۲)،  $a$ ،  $b$ ،  $c$  و  $g$  با رابطه (۶۸-۲) تا (۷۱-۲) و  $S_3$ ،  $S_6$  و  $S_7$  با (۷۴-۲) تا (۷۶-۲) به دست می‌آید.

## ۲-۱-۵-۴- مدل فصل مشترک مؤثر<sup>۱</sup>

به دلیل ایرادات اشاره شده در رویکرد موری-تاناکا، رویکردی دیگر ایجاد شد. مدل فصل مشترک مؤثر می‌تواند جهت پیش‌بینی خواص الاستیک کامپوزیت با ذرات مؤثر که دارای فصل مشترکی مشابه ذرات مؤثر به شکل کروی است، استفاده شود. فصل مشترک مؤثر اندازه محدودی دارد و مستقیماً ناحیه‌ی

---

<sup>۱</sup>. Effective Interface Model

پیرامون تقویت‌کننده‌های کروی را مدل می‌کند که عموماً با عنوان ناحیه فصل مشترک یا برهمکنش نیز شناخته می‌شود [۶۷].

بر اساس نظرات ادگارد و همکارانش در سال ۲۰۰۵، برخلاف مدل موری-تاناکا، مدل فصل مشترک مؤثر هم برای تقویت‌کننده نانو سایز و هم برای ذرات بزرگ‌تر کاربرد دارد.

## ۲-۲- انتخاب مدل مناسب

با توجه به مطالعات انجام‌شده در مورد مدل‌های مورد استفاده در پیش‌بینی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری اشاره‌شده در می‌یابیم که هیچ‌کدام از مدل‌های اشاره‌شده به‌طور کامل در تخمین خواص تمام نانو کامپوزیت‌ها، مناسب و قابل استفاده نیستند. نتایجی از مطالعات انجام‌شده به‌صورت زیر خلاصه‌شده است:

۱- در نظر گرفتن ابعاد زنجیره‌های پلیمری و چیدمان بلوری آن برای پلیمرهای با ابعاد نانو می‌شود گفت که خواص مکانیکی پلیمرها با برهمکنش‌های این نانو ساختارها با دیگری به‌دست می‌آید. از طرفی برای اثرگذاری برهمکنش‌هایی که خواص مکانیکی پلیمرها را می‌دهد، تقویت‌کننده با مقیاس نانو نیز مؤثر است.

۲- از آنجایی که فصل مشترک فاز زمینه با تقویت‌کننده ذره‌ای انرژی زیادی دارد، شبکه‌ای سفت می‌تواند ایجاد شود. در این‌گونه شرایط، چقرمگی زمینه خیلی کم‌تر از چقرمگی شبکه است و رفتار مواد کامپوزیتی بر اساس اصول مدل‌سازی ساختاری به‌خوبی قابل پیش‌بینی است.

۳- به‌طور کلی، مدول الاستیک پلیمر تقویت‌شده تحت تأثیر موارد زیر است:

خواص الاستیک فازهای تشکیل‌دهنده‌ی آن مثل مدول و ضریب پوواسون، کسر حجمی فیلر، مورفولوژی مثل شکل، نسبت طول به قطر، توزیع فیلر در داخل زمینه‌ی پلیمری و برهمکنش‌های بین فیلرها.

۴- مدل‌های تئوری موجود، برای پیش‌بینی یا تخمین اولیه مدول الاستیک کامپوزیت‌ها، استفاده می‌شوند.

۵- رویکرد میکرومکانیکی برای آنالیز کامپوزیت‌ها، فیلر و زمینه را به صورت مجزا در نظر می‌گیرد و بارگذاری و اعمال شرایط مرزی نیز به صورت انفرادی برای فیلر و زمینه انجام می‌شود.

## ۲-۳- خلاصه

برای تسهیل نمودن سیر تکاملی کامپوزیت‌های نانو ساختار، روابط ترکیبی ایجاد می‌شود تا خواص مکانیکی بالک مواد را به شکل تابعی از ساختار مولکولی فاز زمینه و تقویت‌کننده پیش‌بینی کند. این روابط ترکیبی، می‌توانند پیش از طراحی کامپوزیت دید خوبی از خواصشان ارائه دهند. در این جا، از مدل‌های تئوری اشاره شده مطالعات سابق، برای پیش‌بینی مدول یانگ نمونه‌های میکرو و نانو کامپوزیتی استفاده شد. نتایج به دست آمده از این محاسبات و توانایی پیش‌بینی این مدل‌ها در فصل ۵ بحث می‌شود.

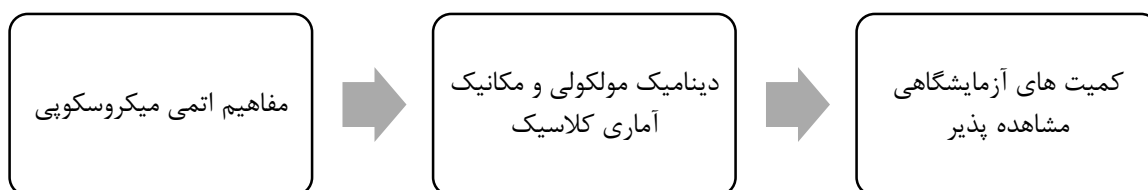


## فصل سوم

### شبه‌سازی دینامیک مولکولی

### ۳- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

ایده شبیه‌سازی رفتار میکروسکوپی مجموعه‌ای از اتم‌ها با استفاده از روش دینامیک مولکولی در رایانه، اولین بار در دهه‌ی ۱۹۴۰ توسط فرمی مطرح شد، ولی اولین شبیه‌سازی عملی انجام‌شده با این روش در سال ۱۹۵۷ توسط الدر و وینرایت انجام گرفت [۶۸]. افزایش قدرت رایانه‌ها و بهبود مداوم روش‌های شبیه‌سازی باعث شد تا امروزه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از یک مدل آزمایش فیزیک آماری به روشی سودمند برای پیش‌گویی اکثر خواص مواد تبدیل شود. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، کاربردهای بسیار وسیعی در اکثر شاخه‌های فیزیک حالت جامد، علم مواد، شیمی و بیولوژی مولکولی دارد [۴]. در این روش حرکت کلاسیکی مجموعه‌ای از ذره‌ها که پتانسیل برهمکنش بین آن‌ها معلوم است، بررسی می‌شود. دینامیک این ذره‌ها به همراه مکانیک آماری، ارتباطی بین مفاهیم اتمی و مولکولی از یک سو و کمیت‌های قابل اندازه‌گیری مشاهده‌پذیر از سوی دیگر برقرار می‌کند (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱- رابطه بین مفاهیم میکروسکوپی و کمیت‌های مشاهده‌پذیر از طریق دینامیک مولکولی و مکانیک آماری

در روش دینامیک مولکولی، دستگاهی شامل  $N$  ذره درون جعبه‌ای فرضی، به نام جعبه شبیه‌سازی در نظر گرفته می‌شود و معادله‌های دیفرانسیلی جفت شده‌ی حرکت آن‌ها به روش عددی حل می‌شود. این روش رویکردی علی<sup>۱</sup> دارد، یعنی با دانستن حالت دستگاه در زمان حال، می‌توان حالت دستگاه را با دقت موردنظر در زمان آینده پیش‌بینی کرد. به دلیل حافظه و سرعت محدود رایانه‌ها، تعداد ذره‌های در نظر گرفته‌شده در دستگاه محدود است و برای ایجاد دستگاه‌های شبه نامتناهی از شرایط مرزی

<sup>۱</sup>. Deterministic

دوره‌ای استفاده می‌شود. در بخش ۳-۲ خواهیم دید که با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای، کلیه ذره‌ها، چه آن‌ها که در مجاورت مرز جعبه قرار دارند و چه ذره‌های داخلی جعبه از شرایط یکسانی برخوردار می‌شوند و نیروهای یکسانی به آن‌ها وارد می‌شود.

در ادامه به برخی از مزیت‌ها و محدودیت‌های دینامیک مولکولی اشاره می‌کنیم.

#### مزیت‌ها

۱. امکان شبیه‌سازی در شرایطی با فشار، چگالی و دماهای بسیار بالا یا بسیار کم که دستیابی به آن‌ها در آزمایشگاه مشکل است.

۲. آزمودن مدل خاصی که برای برهمکنش بین ذره‌ها در نظر گرفته شده و بهسازی آن

۳. ارزیابی نظریه‌های میکروسکوپی غیرممکن در مقیاس آزمایشگاهی مثل نظریه‌های ذوب

۴. امکان کنترل فرآیند در مقیاس میکروسکوپی

۵. دسترسی به جزئیات دستگاه در هر لحظه

۶. امکان اعمال تغییرات لحظه‌ای متغیرهای ترمودینامیکی مثل دما، فشار و حجم

۷. هزینه کم و تقریباً بدون هزینه اجرایی

#### محدودیت‌ها

۱. استفاده از مکانیک کلاسیک برای توصیف حرکت ذره‌ها<sup>۱</sup>

۲. معلوم نبودن شکل دقیق پتانسیل بین‌ذره‌ای و در نتیجه واقعی نبودن نیروهای بین‌ذره‌ای

---

<sup>۱</sup> می‌توان از روش‌های کوانتومی هم برای توصیف حرکت ذرات استفاده کرد ولی در این‌گونه موارد حجم محاسبات بسیار زیاد می‌شود.

۳. محدودیت در زمان شبیه‌سازی، گام زمانی مورد استفاده در حل معادله‌های اختلاف محدود، حدود چند فمتو ثانیه ( $10^{-15}$  s) است و به عواملی چون دما، چگالی، جرم ذره‌ها و شکل پتانسیل بین ذره‌ها بستگی دارد. در نتیجه در شبیه‌سازی‌ها حداکثر می‌توان حدود چند نانوثانیه از رفتار دستگاه فیزیکی واقعی را شبیه‌سازی کرد.

۴. محدودیت در تعداد ذره‌های درون جعبه شبیه‌سازی، هر چه تعداد ذره‌های درون جعبه بیش‌تر باشد، محاسبه نیروهای بین آن‌ها زمان بیش‌تری می‌گیرد. از این‌رو معمولاً تعداد ذره‌های دستگاه را کم در نظر می‌گیرند تا زمان اجرای شبیه‌سازی کم‌تر شود. با ابررایانه‌های پرسرعت امروزی حداکثر می‌توان چند میلیارد ذره را شبیه‌سازی کرد.

در ادامه، ابتدا به معرفی معادله‌های دیفرانسیلی حرکت که مسیر ذره‌ها را مشخص می‌کند می‌پردازیم. سپس با معرفی شرایط مرزی دوره‌ای، تقریب‌های به‌کاررفته در محاسبه نیروهای کوتاه برد و بلند برد را توضیح می‌دهیم. بعد از آن برخی از کمیت‌های مهم و شیوه اندازه‌گیری آن‌ها در شبیه‌سازی را شرح می‌دهیم. سپس چگونگی ایجاد هنگردهای مختلف را در دینامیک مولکولی بیان می‌کنیم.

### ۳-۱- معادله‌های دیفرانسیلی حرکت

همایلتونی یک دستگاه  $N$  ذره‌ای را می‌توان به صورت جمع انرژی‌های پتانسیل و جنبشی کل ذره‌ای دستگاه به صورت زیر نوشت:

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = K(\vec{p}) + U(\vec{q}),$$

$$\vec{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N), \quad (1-3)$$

$$\vec{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N)$$

مختصه‌های تعمیم‌یافته  $\vec{q}$  معمولاً همان مختصه‌های مکانی ذره‌های دستگاہ مورد مطالعه هستند و مختصه‌های تعمیم‌یافته  $\vec{p}$  تکانه‌ی ذره‌های دستگاہ‌اند. عموماً انرژی پتانسیل بین ذرات یک دستگاہ N ذره‌ای و انرژی جنبشی آن‌ها را می‌توان چنین نوشت:

$$K(\vec{p}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2 / 2m_i,$$

$$U(\vec{q}) = \sum_i H_1(\vec{q}_i) + \sum_i \sum_{j>i} H_2(\vec{q}_i, \vec{q}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} H_3(\vec{q}_i, \vec{q}_j, \vec{q}_k) + \dots \quad (۲-۳)$$

که  $H_1$  نشان‌دهنده اثر میدان خارجی،  $H_2$  نماینده برهمکنش‌های دوتایی ذرات،  $H_3$  نشان‌دهنده برهمکنش‌های سه‌تایی ذرات و الی آخر است. با دانستن شکل پتانسیل  $U(\vec{q})$  می‌توان نیروهای  $\vec{F}_i$  و گشتاورهای  $\vec{\tau}_i$  وارد بر هر ذره را محاسبه کرد. با استفاده از معادلات حرکت هامیلتون یعنی:

$$\dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \quad (۳-۳)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i}$$

و تبدیل مختصه‌های تعمیم‌یافته  $\vec{q}$  به مختصه‌های مکانی ذرات یعنی  $\vec{r}$ ، می‌توان معادله‌های حرکت ذرات در مختصات دکارتی را به صورت زیر به دست آورد:

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i = \vec{p}_i / m_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (۴-۳)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i = - \sum_{j>i} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i}$$

معادلات بالا، برای دستگاہی N ذره‌ای در سه بعد، منجر به ۶N معادله‌ی دیفرانسیلی مرتبه اول می‌شوند. این معادلات باید به صورت خودسازگار حل شوند و در صورت بزرگ بودن N حل تحلیلی آن‌ها امکان‌پذیر نیست. از این رو از روش‌های عددی، برای حل آن‌ها استفاده می‌شود. برای حل این معادلات نیاز به دانستن نوع نیرو یا پتانسیل بین ذره‌های دستگاہ است. در بخش‌های ۳-۳ و ۷-۳ به ترتیب شیوه محاسبه نیروهای کوتاه برد و بلند برد توضیح داده می‌شود.

برای شبیه‌سازی واقعی دستگاه‌های ماکروسکوپی نیاز است که تعداد بسیار زیادی ذره در نظر گرفته شود (هر مول دارای  $6.02 \times 10^{23}$  ذره است)، ولی همان‌طور که گفته شد تعداد ذره‌های در نظر گرفته شده در دینامیک مولکولی محدود است، از این رو برای زیاد کردن تعداد ذره‌ها و نزدیک شدن به شرایط واقعی، از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده می‌شود [۴] که در ادامه آن را توضیح می‌دهیم.

### ۳-۲- شرایط مرزی دوره‌ای<sup>۱</sup>

دستگاهی از  $N$  ذره و به حجم  $V$  را در نظر می‌گیریم. ساده‌ترین حالت آن است که دستگاه منزوی باشد یعنی ذره‌ها تنها با خودشان برهمکنش کنند. در حد  $V$  بزرگ، شکل دستگاه مهم نیست؛ بنابراین می‌توان شکل را مکعبی در نظر گرفت. در این صورت کسر ذرات نزدیک سطح به کل ذرات، متناسب است با:

$$\frac{N^{1/3}N^{1/3}}{N} = N^{-1/3}, \quad (3-5)$$

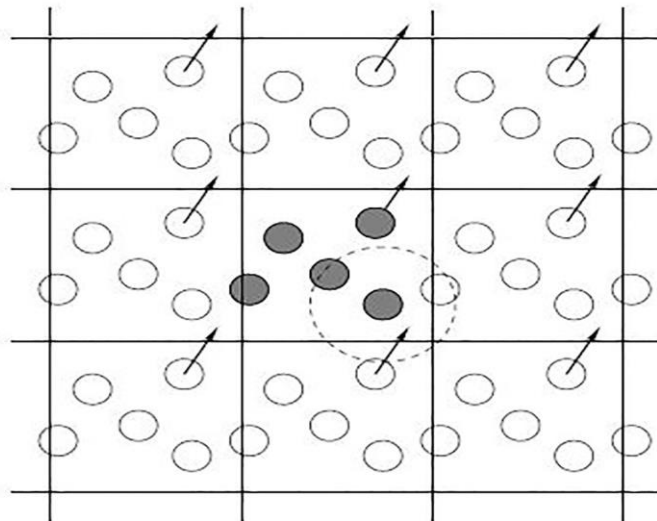
وقتی  $N$  خیلی بزرگ باشد، تعداد نسبی ذرات نزدیک سطح،  $N^{-1/3}$ ، خیلی ناچیز خواهد بود. ولی چون تعداد ذرات در یک شبیه‌سازی رایانه‌ای معمولاً محدود به  $10^7$  تا  $10^{10}$  است [۴]، کسر ذرات نزدیک به سطح برای این شبیه‌سازی‌ها کوچک نیست. پس اگر دستگاه را منزوی در نظر بگیریم، نمی‌توانیم یک شبیه‌سازی واقعی از دستگاه ماکروسکوپی انجام دهیم. ساده‌ترین راه برای کمینه کردن اثرات سطح در شبیه‌سازی و نزدیک شدن به دستگاه ماکروسکوپی، استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای است.

برای اعمال شرایط مرزی دوره‌ای تعداد نامتناهی یاخته‌ی مشابه با یاخته‌ی اصلی را حول یاخته‌ی اصلی در نظر می‌گیریم و آن‌ها را یاخته‌های تصویری می‌نامیم. هر ذره در داخل یاخته‌های تصویری درست همانند ذره متناظر در یاخته اصلی حرکت می‌کند. هرگاه ذره‌ای از یکی از وجوه یاخته‌ی اصلی خارج

---

<sup>1</sup>. Periodic Boundary Condition (PBC)

شود، ذره‌ی تصویری مشابهی با همان خصوصیت‌ها از وجه مقابل، وارد یاخته‌ی اصلی می‌شود (شکل ۳-۲)، از این رو چگالی و بار ذره‌ها در یاخته‌ی اصلی ثابت باقی می‌ماند و تفاوتی بین ذره‌های مرزی و ذره‌های داخلی وجود نخواهد داشت. انتخاب شکل یاخته‌ی شبیه‌سازی، به مسئله مورد مطالعه بستگی دارد. در بسیاری از شبیه‌سازی‌ها، برای سادگی، شکل یاخته به صورت مکعبی انتخاب می‌شود.



شکل ۳-۲- یاخته اصلی شبیه‌سازی (مربع مرکزی) و یاخته‌های تصویری اطراف آن در دو بعد [۱]

رابطه بین مکان و ذره‌های یاخته‌های تصویری و یاخته مرکزی چنین است:

$$\{\vec{r}_i^0(k) = \vec{r}_i^k(k) + \vec{R}_i^0(k) \quad (۳-۶)$$

$$\vec{r}_i^0(0) = \vec{r}_i^k(k)$$

شاخص 0 نشان‌دهنده‌ی یاخته‌ی مرکزی، k مشخص‌کننده‌ی شماره‌ی یاخته‌ی تصویری و i شماره‌ی ذره است (شاخص بالا مبدأ، شاخص پایین شماره‌ی ذره و شاخص داخل پرانتز نشانگر یاخته است). رابطه‌ی (۳-۶) نشان می‌دهد که محل اتم i در یاخته‌ی مرکزی نسبت به مبدأ آن برابر محل اتم تصویری i در یاخته‌ی تصویری نسبت به مبدأ آن یاخته‌ی تصویری است. برای یک یاخته‌ی شبیه‌سازی مکعبی می‌توان نوشت:

$$\vec{R}_i^0(k) = L\vec{m} \quad , \quad \vec{m} = (0,0,0), (1,0,0), (0,0,1), \dots \quad (۳-۷)$$

که در آن بردار  $\vec{m}$  نشانگر مبدأ یاخته‌های تصویری هستند و  $L$  طول یک ضلع یاخته‌ی مرکزی است. برای محاسبه‌ی مسیر یک ذره  $i$  در یاخته‌ی تصویری نیاز به مکان ذره‌ی  $i$  در یاخته‌ی مرکزی و محل مبدأ یاخته‌ی تصویری مربوطه داریم، بنابراین در طی شبیه‌سازی محل ذره‌های یاخته‌ی مرکزی مهم می‌شوند. تکانه‌ی یک ذره  $i$  در یاخته‌ی تصویری برابر تکانه‌ی ذره  $i$  در یاخته‌ی مرکزی است زیرا:

$$\frac{d\vec{r}_i^0(k)}{dt} = \frac{d\vec{r}_i^k(k)}{dt} + \frac{d\vec{R}^0(k)}{dt} \rightarrow \vec{P}_i^0(0) = \vec{P}_i^k(k) + 0 \rightarrow \vec{P}_i = \vec{P}_i' \quad (8-3)$$

در مورد نیروهای وارد بر ذره‌های تصویری نیز می‌توان چنین نتیجه‌ای گرفت:

$$\frac{d\vec{F}_i^0(0)}{dt} = \frac{d\vec{F}_i^k(k)}{dt} \rightarrow \vec{F}_i = \vec{F}_i' \quad (9-3)$$

این بدان معناست که تصاویر ذره‌ی  $i$  همان مسیری را در یاخته‌های تصویری می‌پیمایند که خود ذره‌ی  $i$  در یاخته‌ی مرکزی می‌پیماید. باید توجه کنیم که در دستگاه‌های دوره‌ای علاوه بر ذره‌های یاخته‌ی مرکزی، سایر ذره‌های یاخته‌های تصویری نیز به ذره‌ی  $i$  در یاخته‌ی مرکزی نیرو وارد می‌کنند؛ بنابراین نیروی وارد بر ذره‌ی  $A$  در یاخته‌ی مرکزی را باید چنین نوشت:

$$\vec{F}_i = \sum_{\vec{m}=-\infty}^{+\infty} \sum_{j \neq i} \vec{F}(\vec{r}_{ij} - \vec{m}L) \quad , \quad \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \quad (10-3)$$

این گفته بیانگر این است که وقتی یک ذره از یاخته‌ی مرکزی خارج می‌شود تصویر آن از یاخته‌ی تصویری مجاور وارد می‌شود.

در اینجا ممکن است این سؤال مطرح شود که آیا با اعمال شرایط مرزی فوق، خواص دستگاه کوچک و دوره‌ای مورد مطالعه با دستگاه ماکروسکوپی واقعی مورد نظر یکسان است؟



جواب این سؤال به برد<sup>۱</sup> نیروهای بین ذره‌ای و پدیده‌ی مورد مطالعه بستگی دارد؛ مثلاً در مورد سیالی که ذره‌های آن با نیروی لنارد-جونز با یکدیگر برهمکنش می‌کنند می‌توان شبیه‌سازی را در جعبه‌ای با طول مناسب (حدود ۲۶۵) انجام داد، بدون آنکه تقارن دوره‌ای، بر حرکت ذره‌های دستگاه تأثیری داشته باشد [۶۹]. به عبارت دیگر برهمکنش ذره با ذره‌های موجود در یاخته‌های تصویری قابل چشم‌پوشی است. اگر پتانسیل مانند پتانسیل کولنی بلند برد باشد، به عبارت دیگر  $U(r) \approx r^{-v}$  که مقدار  $v$  کمتر از بعد دستگاه است، برهمکنش قابل توجهی بین هر ذره و تصویرهای آن در یاخته‌های همسایه وجود خواهد داشت و در نتیجه، تقارن ساختار یاخته بر سیال مورد نظر تحمیل می‌شود.

### ۳-۳- محاسبه نیروهای کوتاه برد

گفتیم که برای محاسبه نیروهای وارد بر یک ذره، نه تنها باید برهمکنش ذره را با  $N - 1$  ذره دیگر درون یاخته‌ی اصلی به حساب آورد، بلکه برهمکنش ذره را با کلیه‌ی ذره‌های تصویری در یاخته‌های تصویری دیگر نیز در نظر گرفت و این امر باعث زیاد شدن تعداد برهمکنش‌ها و در نتیجه زمان اجرای شبیه‌سازی می‌شود. معمولاً با توجه به نوع نیرو از روش‌های تقریبی گوناگونی برای کم‌تر کردن تعداد برهمکنش‌ها استفاده می‌شود. در ادامه سه نوع از تقریب‌های مناسب جهت کاهش تعداد برهمکنش‌ها در شبیه‌سازی‌هایی با نیروهای کوتاه برد اشاره می‌کنیم.

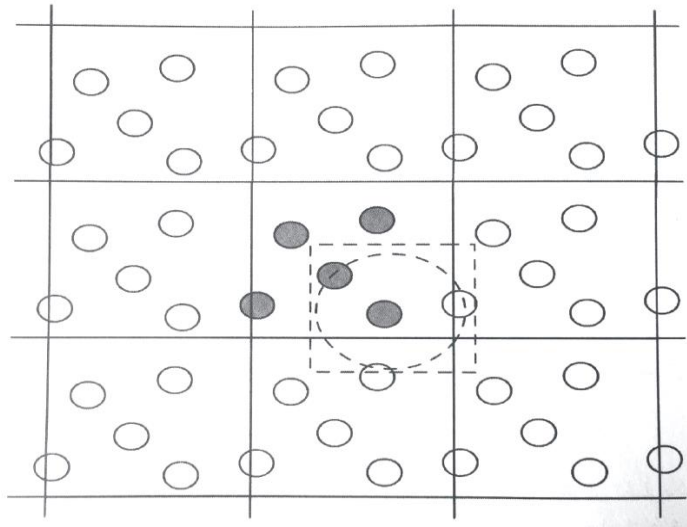
---

<sup>۱</sup> - نیروهای بلند برد به نیروهایی گفته می‌شود که دامنه‌ی اثر آن‌ها زیاد است مانند نیروی کولنی و نیروهای کوتاه برد به نیروهایی گفته می‌شوند که دامنه‌ی اثر آن‌ها محدود به تعداد اتم‌های همسایه‌شان است مانند نیروی لنارد-جونز.

<sup>۲</sup> -  $\sigma$  پارامتر موجود در پتانسیل لنارد-جونز است.

### ۳-۳-۱- تقریب قطع مکعبی<sup>۱</sup>

این تقریب نخستین بار در سال ۱۹۵۳ توسط متروپولیس و دیگران در شبکه‌های مکعبی به کار برده شد [۷۰]. در این تقریب، یک مکعب قطع به یال  $L$ ، اطراف هر یک از ذره‌های درون‌یاخته‌ی اصلی در هر گام زمانی یا چند گام زمانی یک بار در نظر می‌گیریم و فقط برهمکنش ذره با ذره‌های داخل این مکعب را محاسبه و از برهمکنش ذره با ذره‌های خارج این مکعب صرف‌نظر می‌کنیم. به عبارت دیگر فرض می‌کنیم که برای  $r \geq \frac{L}{2}$  پتانسیل صفر باشد.



شکل ۳-۳- تقریب‌های قطع مکعبی و قطع کروی برای محاسبه نیروهای کوتاه برد در دو بعد [۷۱]

همان‌گونه که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است هر ذره با  $N - 1$  ذره که درون مکعب (مربع خط‌چین) اطراف آن قرار دارند برهمکنش می‌کند. در نتیجه تعداد کل برهمکنش‌های دو جسمی برابر با  $\frac{N(N-1)}{2}$  است.

<sup>۱</sup> - Cubic cut-off

### ۳-۳-۲- تقریب قطع کروی<sup>۱</sup>

در این تقریب اطراف هر یک از ذره‌های درون یاخته‌ی اصلی در هر گام زمانی یا چند گام زمانی یک بار، کره‌ای به شعاع  $r_c$  (شعاع قطع) در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم به ازای  $r \geq r_c$  پتانسیل صفر باشد. در این صورت تنها ذره‌های درون کره با ذره‌ی مرکزی برهمکنش دارند. در شکل ۳-۳ یک کره‌ی قطع (دایره‌ی خط‌چین) حول یک ذره در یاخته‌ی اصلی شبیه‌سازی نشان داده شده است. برای یال  $L$ ، تعداد برهمکنش‌هایی که در این تقریب برای هر ذره در نظر گرفته می‌شود، تقریباً با فاکتوری به بزرگی  $4\pi r_c^3/3L^3$  نسبت به تقریب قطع مکعبی کاهش می‌یابد و این موجب صرفه‌جویی زیادی در زمان شبیه‌سازی می‌گردد. معمولاً مقدار  $r_c$  را نصف طول جعبه‌ی محاسبات در نظر می‌گیرند.

### ۳-۳-۳- تقریب کنش با نزدیک‌ترین همسایه یا تقریب برهمکنش‌های تصویری کمینه<sup>۲</sup>

در این تقریب فرض می‌کنیم که یک ذره در یاخته‌ی مرکزی، با هر ذره‌ی دیگر در یاخته‌ی مرکزی یا با نزدیک‌ترین تصویرش برهمکنش می‌کند، یعنی فاصله‌ی بین ذره‌ی  $i$  ام با بردار مکان  $\vec{r}_i$  و ذره‌ی  $j$  ام با بردار مکان  $\vec{r}_j$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$r_{ij} = \min|\vec{r}_i - \vec{r}_j + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}| \quad (۱۱-۳)$$

حالت ساده‌ای را که در آن یاخته‌ی شبیه‌سازی مکعبی ساده است در نظر می‌گیریم. در این حالت شرط لازم برای تقریب نزدیک‌ترین همسایه آن است که شعاع قطع پتانسیل کمتر از نصف طول یاخته‌ی شبیه‌سازی باشد:

$$r_c < L/2 \quad (۱۲-۳)$$

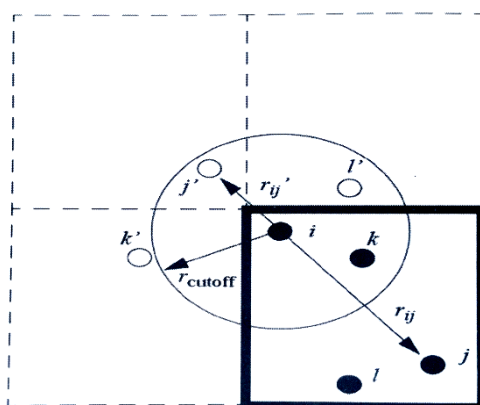
<sup>۱</sup> -Spherical cut-off

<sup>۲</sup> -Minimum Image Interactions(M.I.I)

این شرط از آن جا ناشی می‌شود که اگر فاصله‌ی ذره‌ی  $i$  از ذره‌ی  $j$  از  $L/2$  باشد، در این تقریب این فاصله به حساب نمی‌آید، بلکه فاصله‌ی یکی از تصویرهای ذره‌ی  $i$  از ذره‌ی  $j$  محاسبه می‌شود که حتماً از  $L/2$  کوچک‌تر است (شکل ۳-۴). به عبارت دیگر در این تقریب هیچ فاصله‌ای که از  $L/2$  بزرگ‌تر باشد، به حساب نمی‌آید تا بتوان برهمکنش مربوط به آن را منظور کرد. معمولاً از این روش در شبیه‌سازی‌ها استفاده می‌شود. با در نظر گرفتن این تقریب نیروی وارد بر اتم  $i$  در یاخته مرکزی را می‌توان چنین نوشت:

$$\vec{F}_i = - \sum_{\vec{m}=(+1,+1)}^{(+1,+1)} \sum_{\vec{m}=(-1,-1)}^{(-1,-1)} \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial U(\vec{r}_{ij} - \vec{m}L)}{\partial \vec{r}_i} \quad (3-13)$$

اگر تعداد ذره‌های دستگاه زیاد باشد، علاوه بر تقریب‌های فوق برای کم کردن محاسبه‌ی نیروها باید از روش‌های دیگری از جمله سیاهه‌ی همسایه‌ها نیز استفاده کنیم که در ادامه به آن می‌پردازیم.



شکل ۳-۴ - تقریب کنش با نزدیک‌ترین همسایه در دو بعد [۷۱]

### ۳-۴ - سیاهه‌ی همسایه‌ها<sup>۱</sup>

در روند محاسبه نیروهای وارد بر یک اتم در یاخته مرکزی حتی با رعایت برهمکنش با نزدیک‌ترین همسایه‌ها نیز محاسبات طولانی می‌شوند، به ویژه اگر تعداد اتم‌ها زیاد باشد. یک راه کم کردن چنین

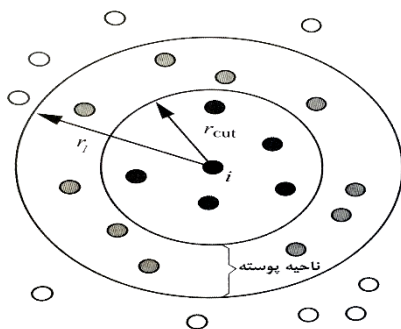
<sup>۱</sup> - Neighbors list

محاسباتی استفاده از سیاهه‌ی همسایه‌ها است. در این روش دیگر فواصل تمام ذره‌های  $i$  نسبت به  $i$  سنجیده نمی‌شود، بلکه تنها فاصله‌ی ذره‌هایی که در سیاهه‌ی همسایه‌های ذره  $i$  قرار دارند سنجیده می‌شوند. در ادامه دو نوع سیاهه‌ی همسایه‌ها را معرفی می‌کنیم.

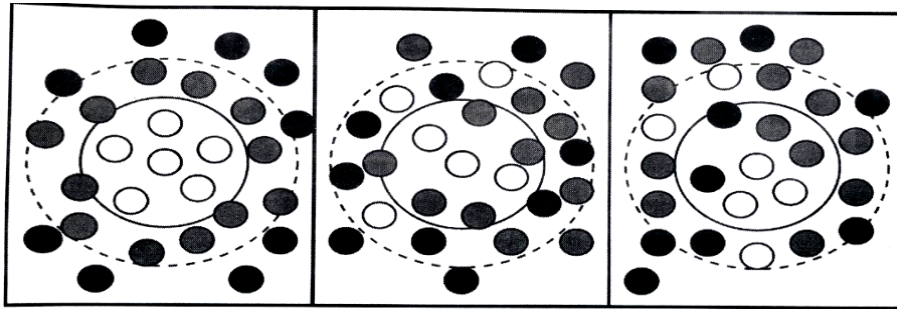
### ۳-۴-۱- سیاهه‌ی همسایه‌ی ورله

در این روش کروی قطع اطراف یک ذره، با یک پوسته‌ی کروی بزرگ‌تر به شعاع  $r_i$  احاطه می‌شود (شکل ۳-۵). در اولین مرحله‌ی شبیه‌سازی، سیاهه‌ای از همه‌ی همسایه‌های هر ذره که فاصله آن‌ها تا ذره کم‌تر از  $r_i$  است ساخته می‌شود و در هرچند گام زمانی (معمولاً ۱۰ گام) این سیاهه به‌روز می‌شود (شکل ۳-۶).

این همسایه‌ها در آرایه‌ی بزرگی به نام LIST ذخیره می‌شوند که اگر  $\rho$  چگالی ذره‌ها در واحد حجم باشد، بُعد آن حدود  $4\pi r_i^3 \rho N/6$  است. به‌طور همزمان آرایه‌ی دیگری از آدرس همسایه‌های ذره‌ها در آرایه‌ی LIST به نام POINT، ساخته می‌شود که دارای  $N$  عضو است. POINT(1) اشاره به آدرس اولین همسایه ذره‌ی 1 در آرایه LIST دارد. با توجه به این‌که آدرس همسایه‌ی ذره‌ها به ترتیب صعودی منظم می‌شوند، POINT(1+1) - 1 اشاره به آخرین همسایه‌ی ذره‌ی  $i$  دارد. در نتیجه با استفاده از POINT می‌توانیم قسمتی از آرایه‌ی بزرگ LIST را که شامل همسایه‌های 1 است مشخص کنیم. به عبارت دقیق‌تر شماره‌ی واقعی همسایه‌های ذره‌ی  $i$  عبارت خواهند بود از LIST(POINT(1)) تا LIST(POINT(1+1)-1).



شکل ۳-۵- ساختن سیاهه همسایه ورله [۷۱]



شکل ۳-۶- از چپ به راست: سیاهه همسایه ورله در لحظه ساخت و لحظات بعدی ضمن تحول دستگاه. سیاهه ورله باید قبل از نفوذ ذراتی که در ابتدا خارج محدوده سیاهه بوده‌اند (دایره‌های سیاه‌رنگ) به داخل کره قطع پتانسیل، دوباره به هنگام شود [۱].

### ۳-۴-۲- سیاهه‌ی همسایه‌ی مرتبط<sup>۱</sup>

اگر تعداد ذره‌های دستگاه از ۱۰۰۰ بیش‌تر شود، سیاهه‌ی ورله متداول بسیار بزرگ می‌شود و آزمودن هر جفت ذره در دستگاه برای پیدا کردن همسایه‌ها از نظر منطقی توجیه‌پذیر نیست. روش دیگری که در این موارد به کار می‌رود روش سیاهه‌ی همسایه‌ی مرتبط نام دارد. در این روش جعبه‌ی مکعبی شبیه‌سازی به شبکه‌ی منظمی از یاخته‌های کوچک‌تر (زیر یاخته‌ها) تقسیم می‌شود به طوری که طول هر زیر یاخته، بزرگ‌تر از شعاع قطع پتانسیل باشد. برای نمونه، نمایش دوبعدی خاصی از این تقسیم‌بندی در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. در این شکل تعداد زیر یاخته‌ها برابر با  $5 \times 5$  هستند و اگر به‌طور مثال بخواهیم همسایه‌ی ذره‌های درون زیریاخته‌ی ۱۳ را پیدا کنیم، باید علاوه بر خود زیر یاخته‌ی ۱۳، در زیر یاخته‌های ۷، ۸، ۹، ۱۲، ۱۴، ۱۷، ۱۸ و ۱۹ نیز جستجو کنیم. اگر سیاهه‌ی مجزایی از ذره‌ها در هر یک از زیر یاخته‌ها وجود داشته باشد، فرآیند جستجوی بین همسایه‌ها به‌سرعت انجام می‌شود. با استفاده از تقسیم یاخته در دو بعد، نیاز به آزمودن  $9NN_c$  جفت ذره داریم که در آن  $N_c = N/M^2$  و  $M$  تعداد زیر یاخته‌ها در هر راستا است. این تعداد در مقایسه با  $N^2$  و یا  $(\frac{1}{2}N(N-1))$  جفت که

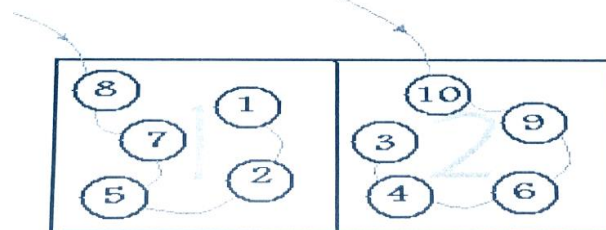
<sup>1</sup> - Linked list

باید در حالت بدون سیاهه همسایه‌ها محاسبه شود، کم‌تر است. در سه بعد تعداد برهمکنش‌ها  $27VN_c$  می‌شود که در آن  $N_c = N/M^3$  است.

در اولین مرحله‌ی این روش باید ذره‌ها را در زیر یاخته‌های مناسب، منظم کرد. در حین فرآیند منظم سازی دو آرایه ذخیره می‌شود. آرایه‌ی سرزنجیره HEAD که برای هر زیریاخته یکتا است و برابر با بزرگ‌ترین شماره‌ی ذره‌های درون آن زیر یاخته است و آرایه‌ی LIST، که برای هر ذره، شماره‌ی ذره‌ی بعدی درون زیر یاخته‌ای را که ذره در آن قرار دارد، می‌دهد. با دانستن آرایه‌ی HEAD هر زیریاخته و دنبال کردن شماره‌ی ذره‌های بعدی درون زیریاخته با استفاده از آرایه‌ی LIST، در نهایت به عنصری از آرایه‌ی LIST می‌رسیم که صفر است و نشان می‌دهد که ذره‌ی دیگری در آن زیریاخته نیست (شکل ۳-۸). بعد از این مرحله به عنصر سرزنجیره‌ی زیریاخته‌ی بعدی می‌رویم و این فرآیند را تکرار می‌کنیم. ساختن آرایه‌های LIST و HEAD ساده است.

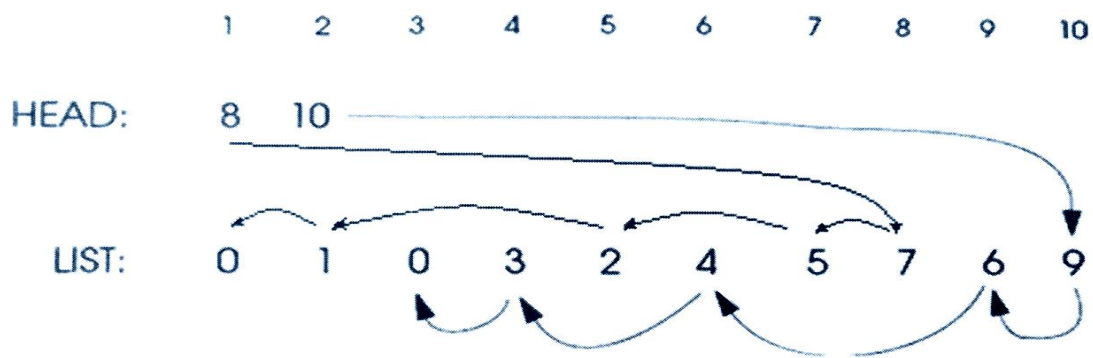
21	22	23	24	25
16	17	18	19	20
11	12	13	14	15
6	7	8	9	10
1	2	3	4	5

(الف)



(ب)

شکل ۳-۷ (الف) تقسیم کردن یاخته اصلی شبیه‌سازی به ۲۵ زیریاخته، در روش سیاهه مرتب، (ب) نمایی دقیق‌تر از دو زیر یاخته ۱ و ۲ که ذره‌های درون آن‌ها و ارتباطشان را نشان می‌دهد [۷۱].



شکل ۳-۸- نمایی از انجام عملیات آرایه‌های List و Head در روش سیاهه مرتبط برای زیرباخته‌های ۱ و ۲ در شکل ۳-۷ (ب) [۷۱].

### ۳-۵- جدول جستجوی<sup>۱</sup> پتانسیل

وقتی پتانسیل مسئله شکل پیچیده‌ای داشته باشد، محاسبه‌ی نیرو و پتانسیل بین ذره‌ها بسیار زمان‌گیر می‌شود ولی می‌توان با طراحی یک جدول از پیش آماده‌شده از پتانسیل، از این محاسبات وقت‌گیر اجتناب کرد. این جدول نه‌تنها برای محاسبه‌ی نیروها و پتانسیل‌ها قابل‌استفاده است بلکه برای محاسبه‌ی سایر کمیت‌هایی که به‌نوعی مشتق نیرو و پتانسیل هستند (مانند تنش‌های اتمی و بردار شار گرمایی) نیز مفید است [۴].

### ۳-۶- پتانسیل انتقال‌یافته<sup>۲</sup> و پتانسیل نیرو - انتقال‌یافته<sup>۳</sup>

قطع پتانسیل بین‌اتمی در یک شعاع قطع، باعث بروز بعضی مشکلات در تعریف پتانسیل و نیرویی مناسب برای استفاده در روش دینامیک مولکولی می‌شود. تابع  $U(r_{ij})$  استفاده‌شده در شبیه‌سازی یک ناپیوستگی  $r_{ij} = r_c$  دارد که به علت همین ناپیوستگی، در جاهایی که فاصله‌ی یک جفت ذره برابر  $r_c$

<sup>1</sup> - Look-up table

<sup>2</sup> - Shifted potentials

<sup>3</sup> - Shifted-force potentials



می‌شود انرژی کل پایسته نمی‌ماند. با استفاده از یک تابع پتانسیل انتقال یافته،  $U^S(r_{ij})$ ، به جای پتانسیل اصلی، می‌توانیم از ناپیوستگی انرژی جلوگیری کنیم [۴].

$$U^S(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) - U_c & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (۱۴-۳)$$

چون جمله‌ی اضافه‌شده به پتانسیل، برای هر جفت ذره‌ی  $i$  و  $j$  ثابت است تأثیری در اندازه‌ی نیروها و در نتیجه معادلات حرکت دستگاه ندارد ولی سهم آن در انرژی کل دستگاه از یک گام زمانی به گام زمانی دیگر تغییر می‌کند زیرا تعداد کل جفت ذره‌های درون ناحیه‌ی قطع در هر گام تغییر می‌کنند؛ بنابراین، حتماً باید در محاسبه‌ی انرژی کل دستگاه وارد شود تا قانون پایستگی انرژی برقرار بماند.

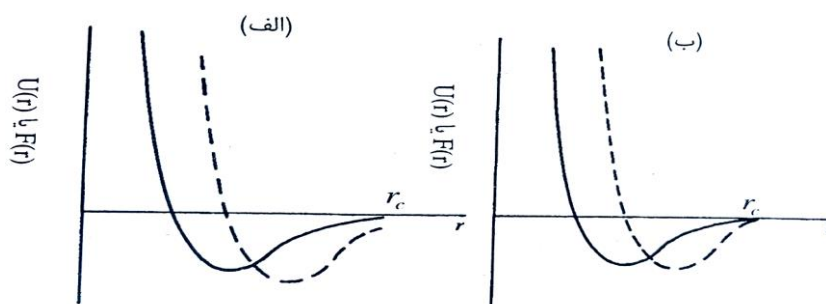
با استفاده از پتانسیل انتقال یافته، مشکل ناپیوستگی پتانسیل اصلی در شعاع قطع حل می‌شود ولی همچنان مشکل دیگری وجود دارد که ناپیوستگی نیروی  $\vec{F}_{ij}$  در  $r_{ij} = r_c$  است، برای مثال در مورد پتانسیل لند-جونز که نیرو برای  $r_{ij} \leq r_c$  با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\vec{F}_{ij} = \frac{24\varepsilon}{r_{ij}^2} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \vec{r}_{ij} \quad (۱۵-۳)$$

و برای  $r_{ij} > r_c$  صفر است، بزرگی ناپیوستگی نیرو در شعاع قطع، مثلاً  $\sigma = 2/5 r_c$ ، برابر  $0.39 \frac{\varepsilon}{\sigma}$  است. ناپیوستگی نیرو می‌تواند باعث ناپایداری حل معادلات دیفرانسیلی حرکت شود. برای جلوگیری از این مشکل می‌توان از پتانسیل نیرو - انتقال یافته،  $U^{SF}(r_{ij})$ ، استفاده کرد. در این روش یک جمله خطی کوچک به پتانسیل اضافه می‌شود تا مشتق آن که همان نیرو است در شعاع قطع صفر شود:

$$U^{SF}(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) - U_c - \left( \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_c} (r_{ij} - r_c) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (۱۶-۳)$$

با اعمال این تقریب ناپیوستگی نیرو در شعاع قطع از بین می‌رود و در مشتق نیرو ظاهر می‌شود. پتانسیل نیرو- انتقال یافته برای پتانسیل لنارد-جونز در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست، نیرو و پتانسیل به‌طور هموار در  $r_c$  صفر می‌شوند و مشتق پایستگی انرژی و ناپایداری عددی در معادلات دیفرانسیلی حرکت از بین می‌روند. با مربعی کردن جملات اضافه شده به پتانسیل می‌توانیم از جذرگیری جلوگیری کنیم. استفاده از پتانسیل نیرو- انتقال یافته به جای پتانسیل اصلی در شبیه‌سازی بدین معناست که شبیه‌سازی، با مدل فیزیکی اولیه منطبق نیست. ولی خواص ترمودینامیکی ذرات برهمکنش گر با پتانسیل اصلی را می‌توان با اعمال روش‌های اختلالی کوچک، از نتایج شبیه‌سازی با پتانسیل انتقال یافته به دست آورد [۷۲].



شکل ۳-۹- بزرگی پتانسیل دو ذره‌ای (خط پررنگ) و نیرو (خط متقاطع) برای (الف) پتانسیل لنارد-جونز و (ب) پتانسیل لنارد-جونز نیرو- انتقال یافته [۷۱]

### ۳-۷- محاسبه نیروهای بلند برد

در مورد پتانسیل‌های بلند برد، نظیر پتانسیل کولنی و پتانسیل دوقطبی - دوقطبی، اگر از تقریبی استفاده نکنیم باید برهمکنش بین همه‌ی ذره‌های دستگاه در یاخته‌ی اصلی و یاخته‌های تصویری را در نظر بگیریم. از این رو این برهمکنش‌ها همواره برای شبیه‌سازی‌ها مشکل‌ساز بوده‌اند. یکی از روش‌هایی که برای حل این مشکل پیشنهاد می‌شود افزایش طول یاخته‌ی شبیه‌سازی است، ولی چون در اثر افزایش طول یاخته‌ی شبیه‌سازی، زمان شبیه‌سازی به‌صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، این روش مناسب نیست. یکی از روش‌های دیگر برای حل این مشکل استفاده از قطع پتانسیل است. بدین معنی

که بعد از یک فاصله‌ی معین، از برهمکنش‌های بلند برد صرف‌نظر کنیم و با روش خاصی سهم برهمکنش‌های بلند برد در انرژی پتانسیل کل در خارج از فاصله‌ی قطع را محاسبه کنیم. دو روش مناسب برای این منظور عبارت‌اند از روش جمع اوالد<sup>۱</sup> و روش میدان واکنش<sup>۲</sup> که در ادامه به‌طور خلاصه هر کدام از آن‌ها توضیح داده می‌شود.

### ۳-۷-۱- روش جمع اوالد

روش اوالد اولین بار در سال ۱۹۲۱ توسط اوالد برای محاسبه‌ی انرژی شبکه‌های بلوری پیشنهاد شد [۶]. این روش معمولاً برای محاسبه‌ی پتانسیل کولنی در شبیه‌سازی‌ها استفاده می‌شود. همان‌طور که قبلاً گفته شد، برای محاسبه‌ی پتانسیل کولنی در مواردی که شرایط مرزی دوره‌ای روی دستگاه اعمال می‌شود نه تنها برهمکنش هر ذره با همه‌ی ذره‌های درون یاخته‌ی اصلی، بلکه با همه‌ی ذره‌های درون یاخته‌های تصویری را باید در نظر بگیریم:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_n \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|}, \quad (۱۷-۳)$$

در این رابطه  $q_i$  بار ذره‌ی  $i$ ام،  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$  بردار شبکه که در آن  $n_x, n_y, n_z = 1$  و  $\pm 2$  و ... و  $\pm \infty$  و  $n=0$  داریم:  $i \neq j$ . جمع زنی‌هایی نظیر رابطه‌ی (۱۷-۳) به‌طور مشروط همگرا هستند، به‌عبارت‌دیگر نتیجه‌ی این جمع زنی‌ها بستگی به ترتیب محاسبه‌ی جمع دارد. بنابراین چندان مطمئن نیستیم که نتیجه‌ی جمع زنی متناهی شود، اوالد روشی را برای گریز از این مشکل پیشنهاد کرد. در این روش برای محاسبه‌ی جمع زنی فوق از یک فاکتور همگرایی گوسی به شکل  $e^{-sn^2}$  استفاده می‌شود و بعد از محاسبه‌ی جمع مقدار پارامتر  $s$  به سمت صفر میل داده می‌شود.

<sup>۱</sup> - Ewald sum

<sup>۲</sup> - Reaction field

$$U(s) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_n \frac{\hat{q}_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \exp(-sn^2) \quad (18-3)$$

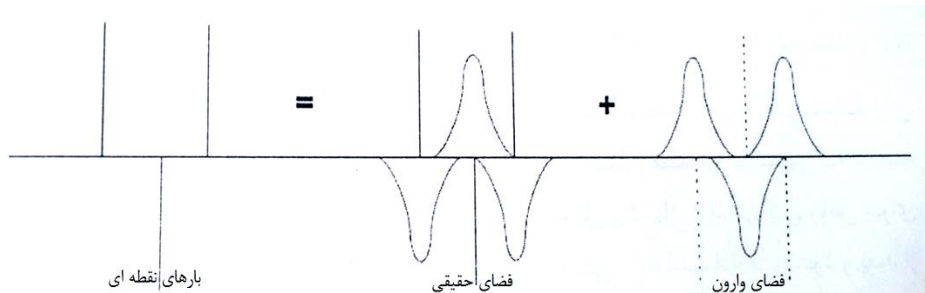
با انجام کمی محاسبه‌ی جبری [۷۱]، معادله‌ی زیر به دست می‌آید :

$$U = \frac{1}{2} \left\{ \underbrace{\sum_{i,j=1}^N \sum_n q_i q_j \frac{\text{erfc}\left(\frac{\alpha|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|}{L}\right)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|}}_{U \text{ فضای حقیقی}} + \underbrace{\frac{4\pi q_i q_j}{L^3} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{k^2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right)}_{U \text{ فضای وارون}} + \right. \\ \left. \underbrace{\frac{1}{L} \left[ \sum_{n \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha n)}{n} + \frac{\exp(-\pi^2 n^2)/\alpha^2}{\pi n^2} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] \sum_{i=1}^n q_i}_{U \text{ خود انرژی}} + \underbrace{\frac{4\pi}{L^3} |\sum_{i=1}^n q_i|^2}_{U \text{ سطحی}} \right\}$$

(۱۹-۳)

در این رابطه  $\text{erfc}(x)$ <sup>۱</sup> تابع خطا است و جمله‌ی اول، یعنی فضای حقیقی  $U$ ، پتانسیل مجموعه‌ای از بارهای نقطه‌ای است که با یک توزیع گوسی بار، با باری برابر ولی با علامت مخالف بار نقطه‌ای اصلی و پهنای توزیع  $\alpha$ ، استتار شده‌اند. پارامتر اختیاری  $\alpha$  که در اثر جداسازی انتگرال‌ها به وجود آمده، دارای معنی فیزیکی خیلی مهمی است. جمله دوم، یعنی فضای وارون  $U$ ، اثر این توزیع گوسی استتار کننده را خنثی می‌کند اما جمع زنی آن در فضای وارون انجام می‌شود (شکل ۳-۱۰). جملات سوم و چهارم، یعنی خود انرژی  $U$  و سطحی  $U$  به ترتیب پتانسیل خود انرژی و پتانسیل سطحی نام دارند. این دو جمله برخلاف دو جمله‌ی اول به فاصله‌ی بین ذره‌ای  $r_{ij}$  بستگی ندارند، در نتیجه جملات ثابتی هستند و کافی است که آن‌ها را فقط یک بار در ابتدای شبیه‌سازی محاسبه کنیم. به عبارت دیگر جمع زنی اولیه به دو جمع زنی، که یکی در فضای حقیقی، فضای وارون  $U$ ، و دیگری در فضای وارون، فضای وارون  $U$ ، بر روی بردارهای این فضا یعنی  $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}$ ، تبدیل شده است.

<sup>۱</sup>- تابع  $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$  یکی از توابع درونی زبان برنامه‌نویسی فرترن است.



شکل ۳-۱۰- تبدیل بارهای نقطه‌ای به دو توزیع گوسی شکل بار در فضای حقیقی و وارون، این دو نوع توزیع خیلی سریع همگرا می‌شوند [۷۱].

چون  $erfc(x)$  برای  $x$  های بزرگ به صورت  $e^{-x^2}$  افت می‌کند، جمله‌ی اول رابطه‌ی (۳-۱۹) بیش‌تر شامل سهم‌های کوتاه برد است. از طرف دیگر، جمله‌ی دوم رابطه‌ی (۳-۱۹)، برای بردارهای  $\vec{k}$  بزرگ، بسیار افت می‌کند و در نتیجه بیش‌تر دارای سهم‌های بلند برد است. پارامتر  $\alpha$  طوری انتخاب می‌شود که محاسبه‌ی جمع در فضای حقیقی، فضای حقیقی  $U$ ، به یاخته‌ی اصلی شبیه‌سازی محدود شود، به‌همین منظور معمولاً در شبیه‌سازی‌ها مقدار آن را  $5$  برابر طول یاخته‌ی اصلی شبیه‌سازی انتخاب می‌کنند. غالباً یک شعاع قطع کروی  $r_c$ ، برای محاسبه‌ی فضای حقیقی  $U$  در فضای حقیقی و یک بردار موج بیشینه،  $\vec{k}_{max}$ ، برای محاسبه‌ی فضای وارون  $U$  در فضای وارون به‌کاربرده می‌شود. پارامترهای  $\alpha$ ،  $r_c$  و  $\vec{k}_{max}$  را می‌توان طوری انتخاب کرد که تعادلی بین خطای قطع در هر جمع و تعداد جملات آن جمع برقرار شود. با ایجاد تعادل بهینه بین این پارامترها می‌توان کاری کرد که زمان اجرای جمع زنی اوالد از مرتبه  $N^{3/2}$  شود [۷۱].

جمع اوالد بیان‌شده در این‌جا برای محاسبه‌ی انرژی پتانسیل نقطه‌ای در دستگامی با شرایط تناوبی، دقیق است. ولی گاهی اوقات توزیع بار در یک ذره با گشتاور دوقطبی یا چندقطبی تقریب زده می‌شود که در این صورت استفاده از جمع اوالد درست نیست. در این موارد از روش‌های کلی‌تری که در آن چند

قطبی‌های نقطه‌ای نیز در نظر گرفته می‌شوند، استفاده می‌شود. روش جمع اوالد را می‌توان برای بررسی پتانسیل کولنی استتار شده، پتانسیل یوکاوا<sup>۱</sup>، نیز استفاده نمود [۷۱].

### ۳-۷-۲- روش میدان واکنش

روش میدان واکنش اولین بار توسط بارکر<sup>۲</sup> و وات<sup>۳</sup> در سال ۱۹۷۳ برای شبیه‌سازی آب به کار رفت. در این روش، کره‌ای به شعاع قطع، حول یک ذره می‌سازیم و انرژی برهمکنش این ذره را با ذره‌هایی که در داخل این کره قرار دارند، صریحاً محاسبه می‌کنیم، سپس، سهم مربوط به انرژی برهمکنش ذره‌ی موردنظر با محیط خارج از کره را به این انرژی اضافه می‌کنیم. محیط خارج از کره به صورت محیطی همگن با ثابت دی‌الکتریک،  $\epsilon_s$ ، در نظر گرفته می‌شود (شکل ۳-۱۱). با فرض این که هر ذره درون کره دارای یک گشتاور دوقطبی باشد، می‌توان نشان داد که میدان الکتریکی مربوط به محیط اطراف کره، در مکان ذره‌ی  $i$  ام که میدان واکنش نامیده می‌شود، رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\vec{E}_i = \frac{2(\epsilon_s - 1)}{2\epsilon_s + 1} \left( \frac{1}{r_c^3} \right) \sum_{j: r_{ij} \leq r_c} \vec{p}_j \quad (3-20)$$

در این رابطه  $\sum_{j: r_{ij} \leq r_c} \vec{p}_j$  دوقطبی کل ذره‌های همسایه‌ی ذره‌ی  $i$  در داخل کره‌ای با شعاع  $r_i$  است. سهم انرژی ذره‌ی  $i$  ام، ناشی از میدان واکنش، برابر با  $-\frac{1}{2} \vec{E}_i \cdot \vec{p}_i$  است که بعد از محاسبه به انرژی حاصل از برهمکنش کوتاه برد اضافه می‌شود. عیب این روش آن است که وقتی تعداد ذره‌های درون کره‌ی ذره‌ی  $i$  ام تغییر پیدا کند، در انرژی ناپیوستگی ایجاد می‌شود و پایستگی انرژی در شبیه‌سازی به‌طور کامل برقرار نمی‌ماند. به‌علاوه تابع توزیع شعاعی در  $r = r_c$  هم رفتارهای نادرستی نشان می‌دهد.

---

<sup>۱</sup> - منظور از پتانسیل یوکاوا، پتانسیل  $U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \frac{e^{-k|\vec{r}_{ij}|}}{r_{ij}}$  است که در آن  $k$  عکس طول و مقیاسی از قدرت استتار دستگاه است.

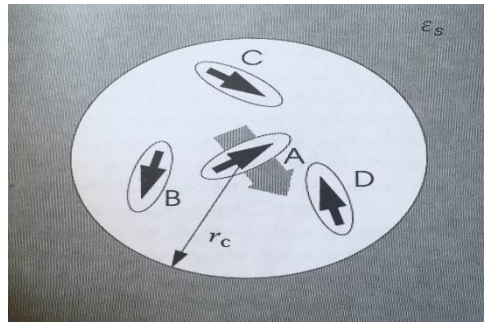
<sup>۲</sup> - Barker

<sup>۳</sup> - Watts

برای رفع این مشکلات، باید برهمکنش صریح ذره‌ی  $i$  ام و ذره‌های دیگر را در یک تابع وزنی، که در مرز کره به‌طور پیوسته به سمت صفر میل می‌کند، ضرب کنیم. یعنی در نواحی نزدیک مرز، پتانسیل را به آهستگی تغییر داده و به سمت صفر میل بدهیم. به‌عنوان مثال می‌توانیم از تابع وزنی زیر که به‌صورت پیوسته در  $r_{ij} = r_c$  به صفر میل می‌کند، استفاده کنیم:

$$\begin{cases} 1 & r_{ij} < r_t \\ (r_c - r_{ij}) / (r_c - r_t) & r_t < r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_c < r_{ij} \end{cases} \quad (21-3)$$

که در آن به‌عنوان یک انتخاب مناسب برای  $r_t$  می‌توانیم از  $r_t = 0.95r_c$  استفاده کنیم.



شکل ۳-۱۱- روش میدان واکنش، بردارهای سیاه نشان‌دهنده دوقطبی‌های مربوط به ذره‌های داخل کره‌اند. ذره‌های B، C و D مستقیماً با ذره A برهمکنش می‌کنند محیط قطبیده شده اطراف کره به‌وسیله ذره‌های داخل کره، یک میدان واکنش در مکان ذره A ایجاد می‌کند (بردار سایه‌دار) [۷۱].

### ۳-۸- سازماندهی شبیه‌سازی

سازماندهی هر شبیه‌سازی شامل سه مرحله‌ی اصلی ایجاد شرایط اولیه، متعادل‌سازی دستگاه مورد مطالعه و نمونه‌برداری و به دست آوردن نتایج است. در ادامه به هر کدام از این مراحل اشاره خواهد شد.

#### ۳-۸-۱- ایجاد شرایط اولیه

در ابتدای هر شبیه‌سازی باید شرایط اولیه‌ی دستگاه را که شامل مکان و سرعت‌های آغازین ذره‌های دستگاه‌اند، مشخص نمود. معمولاً از مکان‌ها و سرعت‌های نهایی اجرای شبیه‌سازی‌های قبلی برای شرایط

اولیه‌ی یک شبیه‌سازی جدید استفاده می‌شود، ولی اگر قبلاً شبیه‌سازی‌ها انجام نشده باشد یا داده‌های آن برای شبیه‌سازی جدید مناسب نباشد، از روش‌های زیر می‌توان برای تولید شرایط اولیه استفاده نمود.

### (الف) مکان‌های اولیه

مختصه‌های مکانی اولیه‌ی ذره‌های دستگاه شبیه‌سازی را می‌توان با استفاده از یک برنامه‌ی تولیدکننده اعداد کاتوره‌ای، به صورت کاتوره‌ای تولید کرد. ولی در اغلب موارد، مکان‌های اولیه ذره‌ها را یک شبکه‌ی Fcc یا Bcc در نظر می‌گیرند و تعداد ذره‌ها را برای این گونه شبکه‌ها برابر با  $N = 4I^3$  در نظر می‌گیرند که در آن I یک عدد طبیعی است.

### (ب) سرعت‌های اولیه

سرعت‌های اولیه ذره‌های دستگاه به دمای دستگاه مورد نظر مربوط است و در نتیجه باید در کد اصلی برنامه تولید شوند. در تخصیص سرعت‌های اولیه دو شرط زیر حائز اهمیت است:

۱- توزیع سرعت‌ها با دمای دستگاه سازگار باشد.

۲- تکانه‌ی کل دستگاه صفر باشد.

برای تولید سرعت‌های اولیه راه‌های مختلفی وجود دارد. ساده‌ترین راه استفاده از یک توزیع تصادفی یکنواخت مثلاً در بازه‌ی [۱-]، سرعت‌ها را به دست آورد و سپس با استفاده از رابطه‌ی زیر

$$v_{x_i}^{new} = v_{x_i}^{old} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^{old}, \quad (22-3)$$

و روابط مشابهی برای  $v_y$  و  $v_z$ ، سرعت‌ها را تغییر داد تا تکانه‌ی کل صفر شود و مرکز جرم کل دستگاه، جابه‌جایی خالصی نداشته باشد. در این توزیع بعد از حدود ۱۰۰ گام زمانی، توزیع ماکسول-بولتزمن در اثر برخوردهای بین‌ذره‌ای به وجود می‌آید.



روش دیگر برای ایجاد سرعت‌های اولیه آن است که از همان ابتدا از تابع توزیع ماکسول-بولتزمن برای توزیع یکنواخت سرعت‌ها استفاده کنیم. طبق مکانیک آماری، سرعت ذرات گاز در حالت تعادل از توزیع ماکسولی پیروی می‌کند. در این توزیع  $p(v_x)dv_x$  احتمال آن که مؤلفه‌ی  $x$  سرعت ذره‌ای در بازه‌ی  $(v_x, v_x+dv_x)$  باشد، برابر است با:

$$p(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x, \quad (23-3)$$

که در آن  $m$  جرم ذره،  $T$  دمای دستگاه و  $k_B$  ثابت بولتزمن است. اگر بتوانیم سرعت کاتوره‌ای ذرات را از توزیع (23-3) برگزینیم علاوه بر آن که شرط‌های ۱ و ۲ خودبه‌خود ارضا می‌شوند، در شروع شبیه‌سازی دستگاه متعادل‌تری خواهیم داشت. برای تخصیص سرعت‌های ماکسولی به ذره‌ها، الگوریتم‌های گوناگونی وجود دارد که در اینجا یکی از آن‌ها را بیان می‌کنیم. با انتگرال‌گیری از رابطه (23-3) احتمال آن که مؤلفه‌ی  $x$  سرعت ذره‌ای مقداری مثبت و بین صفر تا  $v_x$  داشته باشد برابر خواهد شد با:

$$p(v_x) = \int_0^{v_x} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-mv_x'^2}{2k_B T}\right) dv_x' = \frac{1}{\pi} \int_0^u \exp(-u'^2) du' = \frac{1}{2} \operatorname{erf}(u)$$

$$\implies p(v_x) = \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} v_x\right), \quad (24-3)$$

می‌دانیم وقتی  $u$  از صفر تا بی‌نهایت تغییر می‌کند تابع خطای  $\operatorname{erf}(u)$  از صفر تا یک تغییر می‌کند و لذا  $p(0)$  احتمال آن که سرعت ذره‌ای صفر باشد، صفر است و  $p(+\infty)$  احتمال آن که سرعت ذره‌ای

<sup>۱</sup> - دمای دستگاه به‌وضوح در توزیع ماکسولی وارد شده است، همچنین با مقایسه‌ی رابطه‌ی (23-3) با شکل کلی یک تابع توزیع نرمال با میانگین  $\langle x \rangle$  و واریانس  $\sigma^2$  که به‌صورت زیر است:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right), \quad -\infty < x < \infty$$

می‌توان دید که طبق رابطه‌ی (23-3)،  $\langle v_x \rangle$  و در نتیجه تکانه‌ی کل دستگاه نیز صفر است.

مثبت باشد  $1/2$  است و این نتیجه کاملاً معقول است. حال اگر  $\xi$  عددی شبه کاتوره‌ای با توزیع یکنواخت بین صفر تا  $1/2$  باشد، تناظری یک‌به‌یک بین  $\xi$  و  $v_x$  مطابق رابطه‌ی زیر وجود دارد:

$$\xi = p(v_x) \quad (25-3)$$

با نشان دادن  $p(v_x)$  از (24-3) در رابطه‌ی (25-3)، رابطه‌ی زیر را به دست می‌آوریم:

$$\xi = erf\left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} v_x\right), \quad (26-3)$$

که در آن  $\xi = 2\xi'$  عددی شبه کاتوره‌ای با توزیع یکنواخت بین صفر و یک است و در هر زبان برنامه‌نویسی به صورت یک تابع پیش‌ساخته وجود دارد مثلاً در فرترن،  $\xi$  با تابع  $RAND()$  قابل دسترسی است. اکنون رابطه‌ی (26-3) را معکوس می‌کنیم:

$$v_x = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} erf^{-1}(\xi), \quad (27-3)$$

یعنی پس از تولید اعداد کاتوره‌ای  $\xi$ ، می‌توانیم سرعت تصادفی  $v_x$  را از رابطه‌ی (27-3) به دست آوریم. علامت سرعت را نیز می‌توان با یک عدد کاتوره‌ای دیگر مشخص کرد. پس لازم است  $2N$  بار عدد کاتوره‌ای تولید کنیم ( $N$  بار برای اندازه‌ی مؤلفه‌ی  $x$  سرعت و  $N$  بار برای تشخیص علامت). به همین ترتیب می‌توانیم  $v_y$  و  $v_z$  را نیز به دست آوریم.

### ۳-۸-۲- ایجاد تعادل در شبیه‌سازی MD

دستگاه تحت شرایط اولیه لزوماً در حال تعادل نیست، از این رو باید بعد از مشخص کردن شرایط اولیه‌ی دستگاه اجازه دهیم تا برنامه‌ی شبیه‌سازی اجرا شود و دستگاه به حالت تعادل خود برسد. در هنگام تعادل، دستگاه باید دارای مشخصات زیر باشد:

(الف) پارامترهای اصلی انسامبل شبیه‌سازی (مثلاً  $N$ ،  $V$  و  $T$  در انسامبل کانونی) ثابت باشند یا حول مقدار میانگین خود نوسان کنند.

(ب) میانگین زمانی همه‌ی مؤلفه‌های دکارتی سرعت‌های اتمی از توزیع ماکسول-بولتزمن پیروی کنند.

(پ) خواص ترمودینامیکی دستگاه حول مقدار متوسط خود نوسان کنند و پتانسیل ترمودینامیکی دستگاه (مثلاً تابع هلمهوتز برای انسامبل کانونی) مقدار کمینه‌ی خود را داشته باشد.

(ت) اگر دستگاه را به چند بخش مساوی تقسیم کنیم، متوسط کمیت‌های مختلف در هر بخش تقریباً یکسان باشند.

### ۳-۸-۳- انجام شبیه‌سازی و تولید نتایج

بعد از به تعادل رسیدن دستگاه، نوبت به اجرای قسمت اصلی شبیه‌سازی یعنی محاسبه‌ی کمیت‌های موردنظر یا اصطلاحاً نمونه‌برداری می‌رسد. در ادامه به معرفی برخی کمیت‌های مهم در شبیه‌سازی و چگونگی اندازه‌گیری آن‌ها می‌پردازیم.

### ۳-۹-۳- کمیت‌های مهم در شبیه‌سازی

کمیت‌های مهم در شبیه‌سازی را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد، یک دسته کمیت‌های فیزیکی مثل دما، فشار و انرژی که می‌توانیم آن‌ها را مستقیماً در آزمایشگاه اندازه‌گیری کنیم و دسته‌ی دیگر کمیت‌های اجرایی مثل تابع همبستگی زمانی و میانگین مربع جابه‌جایی که در حین اجرای برنامه شبیه‌سازی برای محاسبه‌ی برخی کمیت‌های فیزیکی دیگر به آن‌ها نیاز داریم [۶].

### ۳-۹-۱- انرژی

انرژی را می‌توان به انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی تقسیم‌بندی کرد. محاسبه‌ی انرژی پتانسیل لحظه‌ای و نیرو به‌طور همزمان نسبتاً سراسر است. همچنین محاسبه‌ی انرژی جنبشی لحظه‌ای که از رابطه‌ی (۳-۲۸) به دست می‌آید در طی شبیه‌سازی بسیار ساده است.

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i (v_i(t))^2, \quad (28-3)$$

مقادیر لحظه‌ای انرژی جنبشی و پتانسیل در طول شبیه‌سازی افت‌وخیز زیادی دارند، از این‌رو انرژی کل نیز ممکن است دارای افت‌وخیز باشد. در بعضی انسامل‌ها، مثل انسامل میکروکانونی، انرژی کل ثابت است و محاسبه‌ی هر گام زمانی کمک می‌کند تا درستی شبیه‌سازی را بررسی کنیم.

### ۳-۹-۲- دما

با استفاده از قضیه‌ی همپاری انرژی می‌توان دمای لحظه‌ای  $T(t)$  را به صورت زیر تعریف کرد:

$$T(t) = \frac{2}{3Nk_B} K(t) \quad (۲۹-۳)$$

سمت راست عبارت فوق همان انرژی جنبشی لحظه‌ای کل دستگاه در لحظه‌ی  $t$  است.  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $3N$  تعداد درجات آزادی دستگاه است. با گذشت زمان، دمای لحظه‌ای افت‌وخیز می‌کند و دمای ماکروسکوپی  $T$  از میانگین‌گیری زمانی دمای لحظه‌ای به دست می‌آید:

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i \langle v_i^2(t) \rangle, \quad (۳۰-۳)$$

معادله‌ی فوق مثالی از رابطه‌ی یک کمیت ماکروسکوپی (مانند دما) با میانگین‌گیری زمانی یک کمیت میکروسکوپی (مثل انرژی جنبشی) است.

### ۳-۹-۳- فشار

طبق تعریف، فشار اندازه‌ی نیروی عمودی وارد بر هر سطح فرضی در دستگاه است و همان‌طور که گفته شد، در دینامیک مولکولی برای تعریف آن از تابع ویریال کلاسیوس، استفاده می‌کنیم [۷۱].

$$W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{tot}, \quad (۳۱-۳)$$

که در آن  $\vec{F}_i^{tot}$  کل نیروی است که به ذره‌ی  $i$  ام وارد می‌شود. متوسط آماری تابع ویریال،  $\langle W \rangle$ ، مطابق رابطه (۳۲-۳)، با میانگین‌گیری روی مسیرها به دست می‌آید:

$$\langle W \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(\tau) \cdot m_i \ddot{\vec{r}}_i(\tau), \quad (۳۲-۳)$$

با انتگرال گیری جزء به جزء به دست می آوریم:

$$\langle W \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\vec{r}}_i(\tau)|^2, \quad (33-3)$$

این مقدار دو برابر متوسط انرژی جنبشی است و در نتیجه با استفاده از قانون همپاری انرژی به دست می آوریم:

$$\langle W \rangle = -dNk_B T, \quad (34-3)$$

که در آن  $d$  بعد فضا (۲ یا ۳)،  $N$  تعداد ذرات و  $k_B$  ثابت بولتزمن است. می توان نیروی کل وارد بر هر ذره را به دو قسمت تقسیم کرد:

$$\vec{F}_i^{tot} = \vec{F}_i + \vec{F}_i^{ext}, \quad (35-3)$$

که  $\vec{F}_i$  نیروی داخلی ناشی از برهمکنش بقیه ذره ها با ذره ی مورد نظر است و  $\vec{F}_i^{ext}$  نیروی خارجی ناشی از دیواره های ظرف است. اگر فرض کنیم ذرات در متوازی السطوحی به ابعاد  $L_x$ ،  $L_y$  و  $L_z$  با حجم  $V = L_x L_y L_z$  محبوس باشند و مبدأ را در یکی از گوشه های متوازی السطوح در نظر بگیریم سهم  $\langle W_{ext} \rangle$  ناشی از ظرف را می توان با استفاده از تعریف (۳-۳۱) به دست آورد:

$$\langle W_{ext} \rangle = L_x(-PL_y L_z) + L_y(-PL_x L_z) + L_z(-PL_x L_y) = -3PV \quad (36-3)$$

که در آن  $P$  فشار و  $-PL_y L_z$  نیروی خارجی  $F_x^{ext}$  اعمال شده به وسیله دیوار  $yz$  در امتداد جهت  $x$  بر ذره ای است که در مکان  $x = L_x$  قرار دارد. در نتیجه رابطه ی (۳-۳۴) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle - dPV = -dNk_B T, \quad (37-3)$$

یا

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{d} \langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = Nk_B T + \langle W_{int} \rangle, \quad (38-3)$$

این نتیجه ی مهم، معادله ی ویریا نام دارد. جمله ی اول در طرف راست رابطه ی (۳-۳۸) فشار گرمایی و جمله ی دوم فشار برهمکنشی نام دارد. فشار گرمایی، همان فشار ملموسی است که ناشی از برخورد

ذره‌ها با یکدیگر و با جداره ظرف است؛ اما فشار برهمکنشی، صرفاً ناشی از وجود یک پتانسیل بین ذره‌ای بین ذرات دستگاه است که بدون این که ذرات با یکدیگر تماس مستقیم داشته باشند، ایجاد می‌شود. جمله‌ی دوم سمت راست رابطه‌ی (۳-۳۸) معمولاً ویریال داخلی نامیده می‌شود و آن را با  $W_{int}$  نشان می‌دهیم:

$$W_{int} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad , \quad (۳-۳۹)$$

برای برهمکنشی که شامل نیروهای دو یا سه ذره‌ای باشد، ویریال از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$W_{int} = -\frac{1}{d} \sum_i \sum_{j>i} \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial U_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} - \frac{1}{d} \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>i} \left( \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial U_{ijk}}{\partial \vec{r}_{ij}} + \vec{r}_{ik} \cdot \frac{\partial U_{ijk}}{\partial \vec{r}_{ik}} + \vec{r}_{jk} \cdot \frac{\partial U_{ijk}}{\partial \vec{r}_{jk}} \right), \quad (۳-۴۰)$$

که در این رابطه  $U_{ij}$ ، پتانسیل دو ذره‌ای بین ذره‌ی  $i$  و  $j$  است و  $U_{ijk}$ ، پتانسیل سه ذره‌ای مربوط به سه ذره‌ی  $i$ ،  $j$  و  $k$  است. چون در معادله‌ی ویریال همه‌ی کمیت‌ها به جز فشار معلوم هستند، می‌توان از آن برای محاسبه‌ی  $P$  استفاده کرد. اگر ذرات دستگاه برهمکنشی باهم نداشته باشند (مثل گاز کامل) این معادله به معادله‌ی شناخته‌شده گاز کامل تبدیل می‌شود.

### ۳-۹-۴- میانگین مربع جابه‌جایی<sup>۱</sup>

میانگین مربع جابه‌جایی (MSD) ذره‌ها در شبیه‌سازی بنا به تعریف از رابطه‌ی (۳-۴۱) محاسبه می‌شود [۴]:

$$MSD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad , \quad (۳-۴۱)$$

---

<sup>۱</sup> . Mean Square Displacement (MSD)

که در آن، نماد (...) نشان‌دهنده‌ی میانگین‌گیری روی ذره‌ها است. در هنگام استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای و موقع عبور ذره‌ها از مرزهای یاخته‌ی شبیه‌سازی باید مواظب بود تا پرش ذره‌ها به‌منظور برگرداندن آن‌ها به داخل یاخته به‌عنوان عامل پخشی در نظر گرفته نشوند.

میانگین مربع جابه‌جایی، اطلاعاتی راجع به پخش ذره‌ها را در بر دارد. اگر دستگاه مورد مطالعه جامد باشد، باگذشت زمان MSD به مقدار متناهی میل می‌کند ولی اگر دستگاه مایع باشد، مقدار MSD به‌طور خطی با زمان افزایش می‌یابد. با استفاده از میانگین مربع جابه‌جایی، می‌توان ضریب پخش (تعداد ذرات عبوری در واحد زمان از واحد سطح) را در زمان‌های طولانی، به‌صورت زیر محاسبه کرد:

$$MSD = \frac{1}{2\tau d} \langle MSD(t) \rangle = \frac{1}{2dN\tau} \langle \sum_{i=1}^N |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle, \quad (42-3)$$

که در آن نماد (...) نشان‌دهنده‌ی میانگین‌گیری زمانی و  $d$  بعد فضا است و جمع روی همه ذره‌های پخش شونده در دستگاه است. علاوه بر محاسبه‌ی ضریب ضریب پخش با استفاده از رابطه (42-3) که به رابطه اینشتین معروف است، می‌توان ضریب پخشی را از تابع همبستگی زمانی که در بخش بعدی معرفی می‌کنیم، نیز به دست آوریم. در  $d$  بعد داریم:

$$D = \frac{1}{d} \int_0^\infty \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle dt, \quad (43-3)$$

### ۳-۹-۵- تابع همبستگی زمانی<sup>۱</sup>

در بسیاری از موارد لازم است در خصوص این که آیا دستگاه تحت تأثیر شرایط اولیه‌ی اعمالی هست یا نه اطمینان حاصل کنیم. در این‌گونه موارد از تابع همبستگی زمانی (TCF) استفاده می‌کنیم. این تابع ارتباط زمانی پیکربندی‌های گام‌های زمانی جلوتر را با گام‌های زمانی قبلی و یا ارتباط مقدار کمیت  $A(t)$  با مقدار کمیت  $B(t)$  یا کمیت  $A(t+\Delta t)$  را نشان می‌دهد. مقدار این تابع را می‌توان به‌طور مستقیم

<sup>۱</sup> . Time Correlation Function (TCF)

در شبیه‌سازی MD محاسبه کرد. طبق تعریف اگر کمیت‌های  $A(t)$  و  $B(t)$  دو کمیت وابسته به زمان باشند، تابع همبستگی زمانی بین آن دو به صورت زیر تعریف می‌شود [۴]:

$$\text{TCF}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A(\dot{t}) \cdot B(\dot{t} + t) dt = \langle A(\dot{t}) \cdot B(\dot{t} + t) \rangle, \quad (44-3)$$

وقتی که  $A$  و  $B$  مستقل از هم باشند، رابطه (۴۴-۳) به صورت زیر درمی‌آید:

$$\text{TCF}(t) = \langle A(\dot{t}) \rangle \cdot \langle B(\dot{t} + t) \rangle, \quad (45-3)$$

ولی اگر  $A(\dot{t})$  و  $B(\dot{t} + t)$  در هم سهمی داشته باشند یا  $A(\dot{t})$  متغیر تابع  $B(\dot{t} + t)$  باشد، رابطه (۳-۴۵) صحیح نیست. وقتی  $A$  و  $B$  هر دو یک نوع کمیت باشند به تابع  $\text{TCF}$  تابع خودهمبستگی زمانی<sup>۱</sup> ( $\text{TACF}$ ) می‌گوییم. در این حالت چگونگی ارتباط بین  $A$  در زمان‌های  $\dot{t}$  و  $\dot{t} + t$  اندازه‌گیری می‌شود. تبدیل فوریه تابع  $\text{TACF}(t)$ ، یعنی  $\text{TACF}(\omega)$ ، معمولاً می‌تواند با طیف‌های تجربی ارتباط داشته باشد. وقتی تمام مقادیر  $\text{TACF}(t)$  را بر  $\text{TACF}(0)$  تقسیم کنیم مقدار به هنجار  $\text{TACF}(t)$  را به دست می‌آوریم که بیشینه‌ی آن ۱ و کمینه‌ی آن صفر است.

### ۳-۹-۶- تابع توزیع شعاعی<sup>۲</sup>

تابع توزیع شعاعی یک دستگاه از ذرات که آن را با نماد  $g(r)$  نشان می‌دهیم، مشخص‌کننده‌ی احتمال پیدا کردن یک جفت ذره بافاصله‌ی جدایی  $r$  از یکدیگر است. این تابع، ساختار موضعی و نظم ذره‌ها را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد. برای یک دستگاه  $N$  ذره‌ای، در حجم  $V$  (با چگالی تعداد  $\rho$ ) تابع توزیع شعاعی با رابطه (۴۶-۳) تعریف می‌شود:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \rangle, \quad (46-3)$$

<sup>۱</sup> . Time Auto Correlation Function (TACF)

<sup>۲</sup> - Radial distribution function



که میانگین گیری روی زمان و  $\vec{r}_{ij}$  فاصله‌ی بین ذره‌های  $i$  و  $j$  است. برای یک دستگاه همگن همسانگرد، ساختار و نظم ذره‌ها فقط تابعی از فاصله‌ی نسبی  $r$  میان ذره‌ها است و داریم:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \rangle, \quad (47-3)$$

و از آن جا که  $r_{ij} = r_{ji}$  می‌توان نوشت:

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) \rangle, \quad (48-3)$$

با انتگرال گیری فضایی از تابع توزیع شعاعی به دست می‌آوریم:

$$\rho \int g(r) dr = \frac{2}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) dr \rangle = (N - 1) \neq N, \quad (49-3)$$

این رابطه نشان می‌دهد که اگر از موقعیت یک ذره باقی‌مانده ذره‌ها را شمارش کنیم  $N-1$  ذره شمرده می‌شود. برای محاسبه‌ی  $g(r)$  در شبیه‌سازی‌ها، یک پوسته‌ی کروی به شعاع  $r$  و به ضخامت  $\Delta r$  در نظر بگیریم و معادله‌ی (3-50) حاصل می‌شود:

$$\rho \sum_{\Delta r} g(r) V(r, \Delta r) = \frac{2}{N} \sum_{\Delta r} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r \rangle, \quad (50-3)$$

که در آن  $V(r, \Delta r)$  حجم پوسته‌ی کروی به شعاع  $r$  و به ضخامت  $\Delta r$  است. معمولاً جمع جفتی بالا را با عملگر شمارش زیر نشان می‌دهند:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r \equiv N(r, \Delta r), \quad (51-3)$$

عملگر  $N(r, \Delta r)$  نشان‌دهنده‌ی تعداد ذرات موجود در پوسته‌ی به شعاع  $r$  و ضخامت  $\Delta r$  با مرکزیت ذره‌ها است. از معادلات بالا می‌توان نتیجه گرفت:

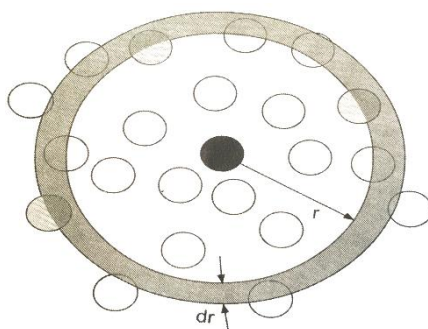
$$g(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{\frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)}, \quad (52-3)$$

اگر متوسط زمانی را در  $M$  مرحله زمانی اجرای یک شبیه‌سازی MD در نظر بگیریم، داریم:

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r)}{M \left(\frac{1}{2}N\right) \rho V(r, \Delta r)}, \quad (53-3)$$

که  $N_k(r, \Delta r)$  نتیجه عملگر شمارش در گام زمانی  $t_k$  است. برای محاسبه  $N_k(r, \Delta r)$  ابتدا، فاصله  $r$  بین جفت ذرات را محاسبه کرده و سپس تعداد ذراتی را که در فاصله  $r$  نسبی یکسانی از یکدیگر هستند، تعیین می‌کنیم. با مقایسه  $r$  این تعداد با مقدار متناظر آن در گاز آزاد و میانگین گیری روی زمان، تابع توزیعی شعاعی تعیین می‌شود. انتخاب ضخامت مناسب پوسته برای به دست آوردن جواب درست بسیار مهم است. این پوسته باید به اندازه کافی نازک باشد تا بتواند کیفیت و ظاهر تابع  $g(r)$  را نمایان کند و همچنین باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا تعداد کافی ای از ذرات درون آن بیفتد و کیفیت آماری آن حفظ شود (شکل ۳-۱۲). برای پتانسیل لnard - جونز مقدار مناسب آن برابر  $\Delta r = 0.25\sigma$  است که در آن  $\sigma$  یکی از پارامترهای پتانسیل لnard - جونز است.

تابع توزیع شعاعی برای ساختار داخلی بلور در صفر کلوین یک سری توابع دلتای دیراک است که ساختار داخلی بلور را نشان می‌دهند. در دماهای غیر صفر کلوین این تابع به توابع گوسی تبدیل می‌شود که دلیل آن بی‌نظمی‌های گرمایی است. این توابع دلتا و یا گوسی به خوبی نشان می‌دهد که چگالی موضعی در ساختارهای بلوری ثابت نیست و دارای تغییرات شدیدی است.



شکل ۳-۱۲- نمایش از نحوه شمارش ذره‌ها در فاصله  $r$  از یک ذره نمونه در پوسته‌ای به ضخامت  $dr$  [۷۱]  
 تابع توزیع شعاعی ابزار بسیار مفیدی برای تشخیص ساختارهای بلوری (Fcc, Bcc و ...) و همچنین تشخیص حالت مایع یا جامد است. تبدیل فوریه این تابع به فاکتور ساختاری،  $S_k$ ، ارتباط داده می‌شود.

$S_k$  یک کمیت کلیدی در توصیف اندازه‌گیری‌های پراکندگی اشعه‌ی X است و به طریق تجربی قابل اندازه‌گیری است. می‌توان نشان داد که ارتباط این دو کمیت به صورت زیر است:

$$S(k) = 1 + \rho \int g(r) \exp(-\vec{k} \cdot \vec{r}) \overline{dr} , \quad (54-3)$$

برای مایعات همسانگرد رابطه‌ی (54-3) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty \frac{\sin kr}{kr} g(r) r^2 dr , \quad (55-3)$$

این روابط، ارتباطی بسیار مهم بین شبیه‌سازی‌های MD و دنیای واقعی ایجاد می‌کنند.

یکی دیگر از کاربردهای مفید تابع توزیع شعاعی، استفاده از آن جهت متوسط‌گیری هنگردی هر تابع جفتی دلخواه A است که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\langle A \rangle = \langle \sum_i \sum_{j>i} A(r_{ij}) \rangle = 2\pi N\rho \int_0^\infty r^2 g(r) A(r) dr , \quad (56-3)$$

### ۳-۹-۷- پارامتر نظم انتقالی

پارامتر نظم از پارامترهایی است که معمولاً برای بررسی فرآیند ذوب یک شبکه‌ی بلوری و به تعادل رسیدن آن در فاز مایع به کار می‌رود. با بررسی تغییرات پارامتر نظم می‌توان نقطه‌ی گذار فاز از جامد به مایع را تشخیص داد. درجه‌ی نظم انتقالی ذره‌های یک دستگاه، با محاسبه‌ی پارامتر نظم انتقالی آن دستگاه که به صورت زیر تعریف می‌شود، به دست می‌آید:

$$\lambda(k) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) , \quad (57-3)$$

که در آن بردار مکان ذره‌ی i ام،  $\vec{k}$  بردار شبکه‌ی وارون شبکه‌ی اولیه و N تعداد ذره‌های دستگاه است. به عنوان مثال در شبکه‌ی Fcc،  $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, -1)$  است که در آن طول یاخته بسیط نام

دارد و برحسب طول یاخته‌ی مکعبی شبیه‌سازی،  $L$  و تعداد ذره‌های دستگاه،  $N$ ، از رابطه (۳-۵۸) تعیین می‌شود:

$$a = \frac{L}{(N/4)^{1/3}}, \quad (۳-۵۸)$$

در جامدات، ذره‌ها دارای نظم بلوری‌اند و  $\lambda(k)$  از مرتبه‌ی یک است، ولی در مایعات چون ذره‌ها به‌طور تصادفی حرکت می‌کنند،  $\lambda(k)$  حول صفر با دامنه‌ی  $\frac{\sqrt{N}}{N}$  افت‌وخیز می‌کند. هر چه تعداد ذره‌های دستگاه بزرگ‌تر باشد، نوسانات کم‌تر خواهد شد.

### ۳-۹-۸- تنش<sup>۱</sup>

تنش به‌عنوان نیروی وارد بر سطح تعریف می‌شود و معمولاً بر روی سطح مقطع به‌طوری نایک‌نواخت توزیع شده است. تنش در نقطه‌ی  $A$  در یک حجم به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{F}}{\Delta A}, \quad (۳-۵۹)$$

که در آن  $\Delta A$  سطحی است که شامل نقطه‌ی  $A$  است و  $\Delta \vec{F}$  نیروی اعمالی بر سطح  $\Delta A$  است. شکل سه‌بعدی تنش در یک نقطه‌ی جسم، به‌طور کامل با تانسور مرتبه‌ی دوم  $\sigma_{ij}$  که تانسور تنش نامیده می‌شود، مشخص می‌شود. شناسه‌ی اول تانسور،  $i$ ، به صفحه‌ای که تنش بر روی آن عمل می‌کند اشاره دارد و شناسه‌ی دوم،  $j$ ، به جهت تنش در آن صفحه اشاره دارد. عناصر قطری  $\sigma_{ij}$ ، تنش‌های عمودی<sup>۲</sup> نام دارند و عناصر غیر قطری  $\sigma_{ij}$ ، تنش‌های برشی نامیده می‌شوند. مقادیر بزرگ‌تر از صفر تنش‌های عمودی، کشیدگی و مقادیر کم‌تر از صفر آن‌ها فشردگی را نشان می‌دهند.

<sup>۱</sup> . Stress

<sup>۲</sup> . Normal stress

برای هر نوع تنش، همواره می‌توانیم یک دستگاه مختصات جدید تعریف کنیم که محورهای آن عمود بر صفحاتی هستند که تنش‌های عمودی در آن‌ها بیشینه‌اند و تنش‌های برشی در آن‌ها صفرند. این صفحات، صفحات اصلی نام دارند و به تنش‌های عمودی در آن‌ها، تنش‌های اصلی گفته می‌شود. تنش‌های اصلی که عمود بر صفحات اصلی هستند، در معادله‌ی زیر صدق می‌کنند:

$$\sigma^3 - I_1\sigma^2 + I_2\sigma - I_3 = 0 , \quad (۶۰-۳)$$

$$I_1 = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} ,$$

$$I_2 = \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}\sigma_{33} + \sigma_{11}\sigma_{33} - \sigma_{12}^2 - \sigma_{13}^2 - \sigma_{23}^2 ,$$

$$I_3 = \sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33} + 2\sigma_{12}\sigma_{23}\sigma_{13} - \sigma_{11}\sigma_{23}^2 - \sigma_{22}\sigma_{13}^2 - \sigma_{33}\sigma_{12}^2 , \quad (۶۱-۳)$$

ریشه‌های معادله (۶۰-۳) که آن‌ها را با  $\sigma_1$ ،  $\sigma_2$  و  $\sigma_3$  نشان می‌دهیم همان تنش‌های اصلی هستند که شناسه‌های آن‌ها به محورهای اصلی اشاره دارند. کسینوس‌های هادی سه تنش اصلی یعنی  $l_1$ ،  $l_2$  و  $l_3$  از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$(\sigma - \sigma_{11})l_1 - \sigma_{12}l_2 - \sigma_{31}l_3 = 0$$

$$-\sigma_{12}l_1 + (\sigma - \sigma_{22})l_2 - \sigma_{32}l_3 = 0 \quad (۶۲-۳)$$

$$-\sigma_{13}l_1 - \sigma_{23}l_2 + (\sigma - \sigma_{33})l_3 = 0 ,$$

همچنین داریم:

$$I_1^2 + I_2^2 + I_3^2 = 0 , \quad (۶۳-۳)$$

تانسور تنش کلی  $\sigma_{ij}$  را می‌توان به صورت زیر به دو مؤلفه تقسیم کرد:

$$\sigma_{ij} = \sigma_m + \sigma_{ij}^D , \quad (۶۴-۳)$$

مؤلفه‌ی اول سمت راست این رابطه، تنش هیدرو استاتیکی نام دارد. این تنش نشان‌دهنده‌ی کشیدگی یا فشردگی خالص است و فقط تغییرات کشسان حجم را نشان می‌دهد. مؤلفه‌ی دوم تنش، تنش

انحرافی<sup>۱</sup>،  $\sigma_{ij}^D$ ، نام دارد. این تنش دربرگیرنده‌ی تنش‌های برشی است و در نتیجه در تغییر حالت ماده از کشسان به ناکشسان (حالت پلاستیک) نقش دارد.

علاوه بر تنش، کمیت مفید دیگری به نام کرنش نیز وجود دارد که بنا به تعریف برابر با تغییرات نسبی طول است و می‌توان تانسور مربوط به آن، یعنی  $\varepsilon_{ij}$  را همانند تانسور تنش تعریف کرد. در مواد کشسان رابطه‌ی کرنش و تنش قانون هوک تعمیم‌یافته نام دارد.

کمیت‌های ذکر شده در این جا تنها بخشی از کمیت‌هایی هستند که می‌توان با روش MD محاسبه کرد. کمیت‌های مهم دیگری مانند رسانندگی گرمایی را نیز می‌توان با روش MD اندازه‌گیری کرد.

### ۳-۱۰- شيوه‌ی اندازه‌گیری کمیت‌ها در MD

در دینامیک مولکولی، اندازه‌گیری یک کمیت به معنی انجام میانگین‌گیری زمانی کمیت مورد نظر روی دستگاه است. کمیت‌های فیزیکی معمولاً تابعی از مکان ذره‌ها و سرعت‌های آن‌ها هستند و بنابراین می‌توان مقدار لحظه‌ای یک کمیت فیزیکی دلخواه  $f$  در لحظه‌ی  $t$  را به صورت رابطه (۳-۶۵) نوشت [۴]:

$$A(t) = f(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t)) , \quad (3-65)$$

و متوسط آن را از رابطه (۳-۶۶) به دست می‌آید:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t) , \quad (3-66)$$

شاخص جمع زنی  $t$  همه‌ی گام‌های زمانی از ۱ تا تعداد کل گام‌ها یعنی  $N_T$  را در برمی‌گیرد. در عمل دو روش معادل برای میانگین‌گیری زمانی وجود دارد که در ادامه به اختصار شرح داده می‌شود.

---

<sup>1</sup> . Deviatoric stress

۱- در حین اجرای برنامه‌ی دینامیک مولکولی  $A(t)$  در هر گام زمانی محاسبه می‌شود و مجموع  $\sum_t A(t)$  تا آن گام به دست می‌آید. در انتهای اجرای برنامه با تقسیم  $\sum_t A(t)$  بر تعداد کل گام‌های زمانی، مقدار میانگین  $\langle A \rangle$  محاسبه می‌شود. معمولاً وقتی محاسبه‌ی کمیت موردنظر، ساده شد یا کمیت از اهمیت خاصی برخوردار باشد (مثل دما) از این روش استفاده می‌شود.

۲- در طی اجرای برنامه، مکان‌ها و در صورت امکان سرعت‌ها در انتهای هر گام در یک فایل ذخیره می‌شوند و در پایان برنامه‌ی شبیه‌سازی، برنامه‌ی دیگری مسیر ذره‌ها را مورد پردازش قرار داده و کمیت‌های موردنظر را محاسبه می‌کند. این روش فضای زیادی برای ذخیره‌ی مکان‌ها و سرعت‌ها می‌گیرد. وقتی کمیت موردنظر پیچیده باشد و یا کمیت به پارامترهای اضافی که در طی شبیه‌سازی محاسبه نمی‌شوند وابسته باشد، از این روش استفاده می‌شود.

### ۳-۱۱- ایجاد انسامبل‌ها در دینامیک مولکولی

برای تحقق انسامبل‌های مختلف در دینامیک مولکولی، باید سازوکارهایی برای ثابت نگه‌داشتن کمیت‌های شاخص انسامبل‌ها در دستگاه شبیه‌سازی ایجاد کنیم. در ادامه روش‌های معمول برای تثبیت تعداد ذرات، حجم، دما و فشار در دستگاه‌های شبیه‌سازی به اختصار اشاره خواهد شد.

#### ۳-۱۱-۱- تثبیت تعداد ذرات

با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای، تعداد ذره‌های دستگاه شبیه‌سازی خودبه‌خود ثابت نگه‌داشته می‌شوند و لزومی به تثبیت مجدد تعداد ذرات در شبیه‌سازی نیست.

#### ۳-۱۱-۲- تثبیت حجم دستگاه

در طی مرحله‌ی ترازمند شدن دستگاه شبیه‌سازی، با کمک گرفتن از فشار کل می‌توان حجم را تنظیم کرد و حجم ترازمند دستگاه را به دست آورد. روش کار به این صورت است که طول و عرض یاخته‌ی شبیه‌سازی را، در هر گام زمانی در ضربی که متناسب با فشار لحظه‌ای محاسبه‌شده در آن گام است،

ضرب کرده و حجم لحظه‌ای را به دست می‌آوریم. در پایان مرحله‌ی ترازمندی مقدار میانگین حجم‌های لحظه‌ای به دست آمده را به عنوان حجم ثابت دستگاه مورد مطالعه در نظر می‌گیریم و وارد مرحله‌ی بعدی شبیه‌سازی، یعنی مرحله‌ی نمونه‌برداری، می‌شویم.

### ۳-۱۱-۳- تثبیت دما

تثبیت دما در طی شبیه‌سازی مشکل است ولی سه روش مختلف برای این کار وجود دارد که عبارت‌اند از روش قیدی، روش تصادفی و روش دستگاه گسترش یافته [۷۱].

از این روش‌ها در انسامبل‌هایی مانند NPT،NVT و ... که در آن‌ها دما در طی شبیه‌سازی باید ثابت نگه‌داشته شود، استفاده می‌شود.

#### (الف) روش قیدی

اولین روشی که برای ثابت نگه‌داشتن دما پیشنهاد شد روش قیدی ساده‌ای بود که انرژی جنبشی کل دستگاه را محدود می‌کرد تا دمای اولیه‌ی دستگاه پایسته بماند. این روش به سادگی با تجدید مقیاس سرعت‌های ذرات در هر گام زمانی شبیه‌سازی، برای تصحیح رانش گرمایی به صورت رابطه (۳-۶۷) انجام می‌گرفت [۷۱]:

$$\vec{v}_i \rightarrow s\vec{v}_i \quad i = 1, \dots, N \quad , \quad (۳-۶۷)$$

که در آن داریم:

$$s = \sqrt{T_0/T(t)} \quad , \quad (۳-۶۸)$$

که در آن  $T_0$  دمای مورد نظر برای دستگاه و  $T(t)$  دمای دستگاه در لحظه‌ی  $t$  است. این روش در سال ۱۹۸۳ با مقید کردن انرژی جنبشی از طریق مقیاس تکانه تغییر کرد، ولی نشان داده شد که در یک



دستگاه  $N$  ذره‌ای این روش تابع توزیع تعادلی‌ای ایجاد می‌کند که با تابع توزیع کانونی از مرتبه‌ی  $N^{1/2}$  اختلاف دارد.

دومین روش قیدی که بر پایه‌ی روش‌های دینامیک مولکولی غیر تعادلی استوار است، پیشنهاد می‌کند که [۷۱] جمله‌ای اضافی، متناسب با تکانه‌ی ذرات، به جملات نیرو در معادلات حرکت اضافه شود. این جمله‌ی اضافی باعث می‌شود که معادلات دیگر به شکل کانونی نباشند. ثابت تناسب به گونه‌ای تعیین می‌شود که انرژی جنبشی کل دستگاه ثابت باشد. این روش فقط می‌تواند تابع توزیع کانونی‌ای در بخش پیکربندی فضای فاز ایجاد کند و این به شرطی است که درجات آزادی یک دستگاه  $N$  ذره‌ای به جای  $3N$ ،  $(3N-1)$  در نظر گرفته شود. نشان داده شده است که این روش قیدی جدید دو اشکال دارد [۷۳]:

- دمای موردنظر در الگوریتم می‌تواند منجر به ناپایداری دما شود.

- هامیلتونی این روش متناظر با هامیلتونی یک دستگاه فیزیکی نیست و معرفی یک هامیلتونی غیر فیزیکی برای شبیه‌سازی یک دستگاه فیزیکی پذیرفتنی نیست. حتی اگر این هامیلتونی معادلات حرکت سازگار با اصول ریاضی تولید کند.

### (ب) روش تصادفی

دومین روشی که برای ایجاد دمای ثابت در انسامبل پیشنهاد شد بر پایه‌ی روش تصادفی، لانژوین گونه است [۷۴]. این روش تلفیقی از روش‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو است. در این شیوه، سرعت ذرات در حین برخورد تصادفی با تعدادی ذرات فرضی تغییر می‌کند. این برخوردها، سرعت ذرات را طوری تغییر می‌دهند که تعادل بین آشفستگی‌های گرمایی کاتوره‌ای و یک نیروی فرضی برقرار شود و یک توزیع کانونی (فقط در فضای تکانه) ایجاد شود. این روش برای شبیه‌سازی دستگاه آبی به کار رفت و مشاهده شد که برای تحقق دمای ثابت، فراوانی برخوردهای تصادفی باید در محدوده‌ای مشخص

انتخاب شود. آهنگ سریع برخوردها منجر به کاهش حافظه‌ی کوتاه‌مدت ذرات و پراکندگی سریع تابع خودهمبستگی می‌شود. در نتیجه، این برخوردها باید با فراوانی کم رخ دهند [۷۱].

### (پ) روش دستگاه گسترش یافته

علاوه بر روش‌های قیدی و تصادفی، در سال ۱۹۸۴ روش جدیدی به نام دستگاه گسترش یافته که توزیع انسامبل کانونی را در هر دو بخش فضای فاز، یعنی فضای پیکربندی و فضای تکانه، از دومین روش قیدی است که در بالا اشاره شد زیرا در آن روش، توزیع کانونی فقط در فضای پیکربندی ایجاد می‌شد. ثابت شده است [۷۵] که معادلات دومین روش قیدی را می‌توان از روش گسترش یافته به دست آورد.

یک انسامبل کانونی فرضی را می‌توان با در نظر گرفتن تعداد زیادی دستگاه که کپی‌های ذهنی از دستگاه فیزیکی اصلی‌اند و هر کدام دارای حجم ثابت  $V$  و تعداد ذره‌ی  $N$  می‌باشند و سپس انباشتن آن‌ها روی هم برای ساختن یک بلوک سه‌بعدی ایجاد کرد و آنگاه این بلوک را در یک مخزن گرمایی در دمای  $T$ ، قرارداد. اگر فرض کنیم مرزهایی که اعضای این بلوک را از هم جدا می‌کنند فقط اجازه تبادل انرژی و نه ماده را بدهند، در هنگام به تعادل رسیدن اعضای بلوک با مخزن، همه‌ی آن‌ها دمای مشترک  $T$  را به دست می‌آورند. در این حالت اگر بلوک از نظر گرمایی عایق‌بندی شود یک هنگرد کانونی تشکیل شده است. در این شیوه مقداری از انرژی مخزن بین اعضای انسامبل تقسیم می‌شود و آمار مورد بحث مربوط به فرآیند تقسیم این انرژی است. در روشی معادل، می‌توان بلوک دستگاه را در تعادل با یک مخزن گرمایی خارجی در دمای  $T$  در نظر گرفت. بلوک و مخزن ذره تبادل نمی‌کنند ولی می‌توانند انرژی تبادل کنند. چون تماس گرمایی بین مخزن و بلوک همواره برقرار است، انرژی کل دستگاه افت و خیز می‌کند و هر حال تعادل دستگاه به توزیع انسامبل کانونی می‌رسد. در این روش، آمار مورد بحث مربوط به تبادل انرژی بین هنگرد و مخزن است. این شیوه برای ایجاد انسامبل کانونی به روش دستگاه گسترش یافته معروف است و همان‌طور که گفته شد در آن دستگاه شبیه‌سازی و مخزن گرمایی با یکدیگر جفت می‌شوند و یک دستگاه مرکب را تشکیل می‌دهند (شکل ۳-۱۳). جفت‌شدگی، پایستگی

انرژی که رفتار دستگاه شبیه‌سازی شده را محدود می‌کند از بین می‌برد و منجر به ایجاد انسامبل کانونی می‌شود. پایستگی انرژی هنوز در دستگاه مرکب وجود دارد ولی انرژی کل دستگاه شبیه‌سازی می‌تواند افت‌وخیز داشته باشد.



شکل ۳-۱۳- دستگاه گسترش‌یافته مجازی

در روش دستگاه گسترش‌یافته علاوه بر مکان و تکانه‌ی ذرات واقعی، یک مختصه‌ی خیالی  $s$  و تکانه‌ی مزدوج آن  $p_s$  برای هر ذره در نظر گرفته می‌شود که این درجات آزادی اضافی به‌عنوان مخزن گرمایی ذرات عمل می‌کنند. در نتیجه، می‌توان چهار دستگاه را در نظر گرفت که عبارت‌اند از: دستگاه واقعی  $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ ، دستگاه مجازی  $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ ، دستگاه گسترش‌یافته‌ی واقعی  $(\vec{r}_i, \vec{p}_i, s, p_s)$  و دستگاه گسترش‌یافته‌ی مجازی  $(\vec{r}_i, \vec{p}_i, s, p_s)$ ، هدف رهیافت نوز نشان دادن این مطلب است که به‌طور همزمان روشی برای انتخاب هامیلتونی دستگاه گسترش‌یافته و مربوط کردن متغیرهای دستگاه فیزیکی واقعی به دستگاه مجازی وجود دارد به‌گونه‌ای که تابع پارش میکروکانونی دستگاه گسترش‌یافته‌ی مجازی، متناسب با تابع پارش کانونی دستگاه فیزیکی واقعی باشد [۷۱]. هامیلتونی دستگاه گسترش‌یافته‌ی مجازی به‌صورت زیر است:

$$H^* = \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\vec{r}_{ij}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s \quad (3-69)$$

که در آن  $g$  تعداد درجات آزادی است.  $Q$  پارامتری است که شبیه جرم مربوط به حرکت مختصه‌ی  $s$  رفتار می‌کند و  $\vec{r}_i$  و  $\vec{p}_i$  و  $\vec{r}_i$  و  $\vec{p}_i$  مکان و تکانه‌ی کانونی همه‌ی ذرات در دستگاه‌های واقعی و مجازی‌اند که از طریق تبدیلات در رابطه (۳-۷۰) به هم مربوط می‌شوند:

$$\vec{r}_i = \tilde{\vec{r}}_i$$

$$\vec{p}_i = \frac{1}{s} \tilde{\vec{p}}_i \quad (۷۰-۳)$$

$$dt = \frac{1}{s} d\tilde{t}$$

چون  $U(\tilde{r}_{ij})$  در رابطه‌ی (۳-۶۹) انرژی پتانسیل هر دو دستگاه حقیقی و مجازی است، در نتیجه اولین دو جمله در رابطه‌ی (۳-۶۹) نشان‌دهنده‌ی انرژی جنبشی و پتانسیل دستگاه فیزیکی و آخرین دو جمله، متناسب با انرژی‌های جنبشی و پتانسیل مربوط به درجه‌ی آزادی اضافی‌اند. با استفاده از این هامیلتونی، معادلات حرکت دستگاه فیزیکی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i}$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i - \eta \vec{p}_i \quad (۷۱-۳)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - g k_B T \right) ,$$

به کل این معادلات ترموستات نوز - هوور گفته می‌شود. در این روابط  $\eta$  ضریب اصطکاک مخزن نامیده می‌شود. این ضریب ثابت نیست و می‌تواند منفی یا مثبت باشد. آخرین رابطه در (۳-۷۵) عملکرد مخزن گرمایی را کنترل می‌کند. از این رابطه پیداست که اگر انرژی جنبشی کل بزرگ‌تر از  $\frac{g k_B T}{2}$  باشد،  $\frac{d\eta}{dt}$  مثبت می‌شود و در نتیجه مقدار  $\eta$  زیاد می‌شود. بنابراین یک اصطکاک درونی در هنگرد برانگیخته می‌شود که باعث کند شدن حرکت ذره‌ها و کمتر شدن انرژی جنبشی آن‌ها در مقایسه با انرژی جنبشی مخزن می‌شود. از طرف دیگر، اگر انرژی جنبشی کل کمتر از  $\frac{g k_B T}{2}$  شود،  $\frac{d\eta}{dt}$  منفی شده و در نتیجه مخزن گرم شده و حرکت ذره‌های هنگرد تندتر می‌شود.

معادلات حرکت دینامیک نوز - هوور. ایجاد هنگرد کانونی از طریق دینامیک نوز - هوور باعث تغییر معادلات حرکت می‌شود. فرمول‌بندی الگوریتم سرعت ورله، برای معادلات حرکت در این دینامیک، به صورت روابط (۷۲-۳) است [۴]:

$$\vec{r}_1(t + \delta t) = \vec{r}_1(t) + \vec{v}_1(t) \delta t + \frac{1}{2} \delta t^2 [\vec{a}_i - \eta(t) \vec{v}_i(t)]$$

$$\vec{v}_i \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} [\vec{a}_1(t) - \eta(t) \vec{v}_i(t)]$$

$$\eta \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) = \eta(t) + \frac{\delta t}{2Q} [\sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t) - g k_B T] \quad (72-3)$$

$$\eta(t + \delta t) = \eta \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) + \frac{\delta t}{2Q} \left[ \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) - g k_B T \right]$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \frac{2}{2 + \eta(t + \delta t) \delta t} \left[ v_i \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) + \frac{\delta t}{2} \vec{a}_i(t + \delta t) \right]$$

که در آن‌ها می‌توان Q را به صورت زیر در نظر گرفت:

$$Q = g k_B T \tau^2, \quad (73-3)$$

که در آن  $\tau$  زمان آسایش مخزن گرمایی است و معمولاً از مرتبه‌ی بزرگی گام زمانی شبیه‌سازی،  $\delta t$ ، است. با تغییر دادن  $\tau$  می‌توان سرعتی را که مخزن با آن افت‌وخیز دما را کاهش می‌دهد، کنترل کرد. تعیین مقدار مناسب  $\tau$  در شبیه‌سازی‌ها یکی از مشکلات اصلی روش نوز - هوور است معمولاً باید مقدار  $\tau$  را طوری تعیین کرد که افت‌وخیزهای دمای لحظه‌ای حول  $T$ ، حداکثر برابر ۱۰ درصد  $T$  باشد. تعداد درجات آزادی دستگاه برابر با  $g = 3(N) - 1$  است که در آن،  $N$  تعداد کل دستگاه است. برای نوشتن کد ترموستات نوز - هوور باید در رابطه‌ی (۷۲-۳)، سه جمله‌ی اول را در یک زیر روال و دوتای آخر را در زیر روالی دیگر محاسبه کنیم و در برنامه‌ی اصلی بین فراخواندن این دو زیر روال یک‌بار زیر روال مربوط به محاسبه‌ی نیروی وارد بر کل ذرات را فراخوانیم.

### ۳-۱۱-۴- تثبیت فشار

ساده‌ترین روش برای تثبیت فشار، آن است که در هر گام زمانی بردارهای شبکه‌ی یاخته و به دنبال آن مختصات ذرات را با تبدیل‌های رابطه (۳-۷۴) تغییر دهیم:

$$\vec{a}_i \rightarrow \mu \vec{a}_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (\vec{a}_i \text{ بردارهای پایه‌ی شبکه})$$

$$\vec{r}_i \rightarrow \mu \vec{r}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (۳-۷۴)$$

ضریب  $\mu$  را می‌توان با استفاده از یک رابطه‌ی تجربی، به صورت زیر نوشت:

$$\mu = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau} \beta_T (P(t) - P_0) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (۳-۷۵)$$

که در آن  $\tau$  زمانی است که می‌خواهیم از فشار  $P(t)$  به فشار  $P_0$  برسیم.  $\delta t$  گام زمانی است و  $\beta_T$  ضریب تراکم‌پذیری هم‌دمای دستگاه است. داشتن مقدار دقیق  $\beta_T$  لازم نیست زیرا این کمیت را می‌توان در ثابت زمانی  $\tau$  ادغام کرد. این روش مسیرهای دینامیکی ذرات را زیاد تغییر نمی‌دهد و کد نویسی آن نیز آسان است. ولی هنگام مناسب آن هنوز تشخیص داده نشده است. تثبیت فشار در شبیه‌سازی به‌مراتب سخت‌تر از تثبیت دما است و علاوه بر روش فوق برای تثبیت فشار، که منصوب به برندنس است [۷۱]، روش‌های دیگری مثل روش قیدی، روش تغییر شکل جعبه یا روش پارینلو-رحمان و روش دستگاه گسترش‌یافته نیز برای تثبیت فشار وجود دارند [۷۱]. برای شبیه‌سازی هنگردهایی که در آن‌ها هم دما و هم فشار ثابت‌اند روش‌هایی مثل هوور وجود دارند که معادلات حرکت ذرات را به‌گونه‌ای تغییر می‌دهند که به‌طور هم‌زمان دما و فشار دستگاه ثابت بماند [۷۶].

### ۳-۱۲- تصحیحات بلند برد<sup>۱</sup>

در شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای معمولاً از یک پتانسیل با یک کره‌ی قطع به شعاع  $r_c$  استفاده می‌کنیم که فقط در محدوده‌ی کره قطع مقدار پتانسیل را محاسبه می‌نماییم و برای فاصله‌های بیش‌تر از شعاع قطع فرض می‌کنیم که پتانسیل صفر باشد. در این قسمت روشی برای تصحیح قسمت بلند برد پتانسیل (فاصله‌های بزرگ‌تر از  $r_c$ ) که در محاسبات حذف می‌شود، بیان می‌شود. برای تصحیح کمیت‌های انرژی، فشار و غیره، می‌توان از رابطه‌ی (۳-۵۶) استفاده کرد. با این فرض که برای  $r > r_c$  داشته باشیم  $g(r) \approx 1$ ، به دست می‌آوریم:

$$E_{full} \approx E_c + E_{LRC} = E_c + 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r) dr$$

$$(PV)_{full} \approx (PV)_c + (PV)_{LRC} = (PV)_c - \frac{2}{3}\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 W(r) dr \quad (۳-۷۶)$$

$$\mu_{full} = \mu_c + \mu_{LRC} = \mu_c + 4\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r) dr$$

که در آن  $E_{full}$ ،  $(PV)_{full}$  و  $\mu_{full}$  مقادیر اصلی موردنظر برای کمیت‌های انرژی،  $PV$  و پتانسیل شیمیایی هستند و  $E_c$ ،  $(PV)_c$  و  $\mu_c$  مقادیری هستند که از شبیه‌سازی با پتانسیل دارای شعاع قطع محاسبه شده‌اند. در هنگردهای میکروکانونی و کانونی، می‌توان این تصحیحات را بعد از اجرای برنامه شبیه‌سازی محاسبه کرد ولی در انسامبل‌هایی که حجم یا تعداد ذرات تغییر می‌کند، مثل انسامبل کانونی بزرگ و انسامبل هم‌دما - هم‌فشار، به علت تغییر چگالی در هر گام زمانی باید این تصحیحات را طی انجام برنامه‌ی شبیه‌سازی محاسبه کرد.

---

<sup>۱</sup>- Long Range Corrections (LRC)





## فصل چهارم

### روش کار

## ۴- روش کار

در این پژوهش، هدف پیش‌بینی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله کربنی تک جداره، با دینامیک است. از برنامه‌نویسی دینامیک مولکولی برای مطالعه اثر کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) و نسبت طول به قطر آن  $(l/d)_f$ ، روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله تک جداره کربنی استفاده شده است.

نانولوله کربنی تک جداره از نوع آرمچیر (۴و۴) است که در یک زمینه پلی‌اتیلنی غوطه‌ور شده است و کسرهای حجمی و نسبت‌های مختلف طول به قطر برای آن تعریف شد. نتایج شبیه‌سازی با نتایج حاصل از مدل‌های قانون مخلوط‌ها، میکروساختار تناوبی، هالپین-تسای و موری-تاناکا مقایسه شد. نسبت طول به قطر نانولوله کربنی  $l/d = ۵۱۰$  و  $۱۵۲۰$  و کسر حجمی آن نیز  $V_f = ۰/۰۲$  و  $۰/۰۴$  و  $۰/۰۶$  و  $۰/۰۸$  و  $۰/۱۰$  و  $۰/۱۲$  و  $۰/۱۴$  و  $۰/۱۶$  در نظر گرفته شد [۶۵]. نسبت طول به قطر با تغییر طول نانولوله و ثابت نگه‌داشتن قطر آن تنظیم شد.

## ۴-۱- استراتژی مدل‌سازی

برای اعمال میدان نیرو<sup>۱</sup>، از میدان نیروی کامپس<sup>۲</sup> استفاده شد. این میدان نیرو در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، توصیفی دقیق از چگونگی برهمکنش‌های بین اتم‌های گوناگون در مولکول یا مولکول‌ها است. میدان نیروی کامپس، برای بیش‌تر مولکول‌های کوچک آلی و غیر آلی و برای پلیمرها به‌کاربرده می‌شود [۷۷]. البته مقدار دقیق پارامترهای این میدان نیرو، برای هر اتم گونه متفاوت است. انرژی پتانسیل کل که توسط کامپس محاسبه می‌شود [۷۸]، می‌تواند به‌صورت معادلات (۴-۱) تا (۴-۴) نوشته شود.

---

1. Force field

2. COMPASS

$$E_{pot} = E_{vallence} + E_{nonbond} \quad (۱-۴)$$

$$E_{vallence} = E_{diagonal} + E_{coupling} \quad (۲-۴)$$

$$E_{diagonal} = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{out\ of\ plane} \quad (۳-۴)$$

$$E_{nonbond} = E_{elec} + E_{vdw} \quad (۴-۴)$$

$E_{vallence}$  انرژی ظرفیت والانس،  $E_{diagonal}$  انرژی قطری،  $E_{nonbond}$  انرژی غیر پیوندی بین اتم‌های یک مولکول،  $E_{bond}$  انرژی پیوندی (رابطه ۴-۵)،  $E_{angle}$  انرژی زاویه‌ای (رابطه ۴-۶)،  $E_{torsion}$  انرژی پیچش (رابطه ۴-۷)،  $E_{out\ of\ plane}$  انرژی خارج صفحه‌ای (رابطه ۴-۸)،  $E_{coupling}$  انرژی کوپلینگ (رابطه ۴-۹)،  $E_{elec}$  انرژی الکترواستاتیکی (رابطه ۴-۱۰) و  $E_{vdw}$  انرژی واندروالس (رابطه ۴-۱۱) است.

$$E_{bond} = \sum_b \left[ K_b^{(2)}(b - b_0)^2 + K_b^{(3)}(b - b_0)^3 + K_b^{(4)}(b - b_0)^4 \right] \quad (۵-۴)$$

$$E_{angle} = \sum_{\theta} \left[ K_{\theta}^{(2)}(\theta - \theta_0)^2 + K_{\theta}^{(3)}(\theta - \theta_0)^3 + K_{\theta}^{(4)}(\theta - \theta_0)^4 \right] \quad (۶-۴)$$

$$E_{torsion} = \sum_{\phi} \left[ K_{\phi}^{(1)}(1 - \cos \phi) + K_{\phi}^{(2)}(1 - \cos 2\phi)^2 + K_{\phi}^{(3)}(1 - \cos 3\phi)^3 \right] \quad (۷-۴)$$

$$E_{out\ of\ plane} = \sum_{\chi} K_{\chi}(\chi - \chi_0)^2 \quad (۸-۴)$$

$$\begin{aligned} E_{coupling} = & \sum_b \sum_{\hat{b}} K_{b\hat{b}}(b - b_0)(\hat{b} - \hat{b}_0) \\ & + \sum_b \sum_{\theta} K_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\ & + \sum_b \sum_{\phi} (b - b_0) \left( K_{b\phi}^{(1)}(1 - \cos \phi) + K_{b\phi}^{(2)}(1 - 2 \cos \phi) \right. \\ & \left. + K_{b\phi}^{(3)}(1 - 3 \cos \phi) \right) \\ & + \sum_{\theta} \sum_{\hat{\theta}} K_{\theta\hat{\theta}}(\theta - \theta_0)(\hat{\theta} - \hat{\theta}_0) \\ & + \sum_{\theta} \sum_{\hat{\theta}} \sum_{\phi} K_{\theta\hat{\theta}\phi}(\theta - \theta_0)(\hat{\theta} - \hat{\theta}_0) \cos \phi \end{aligned} \quad (۹-۴)$$

$$E_{elect} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon_0 r_{ij}} \quad (۱۰-۴)$$

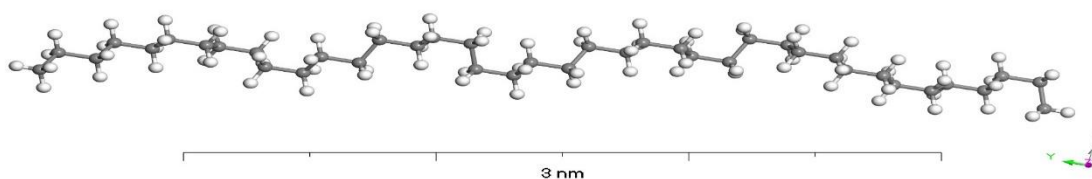
$$E_{vdw} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{0ij}}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{0ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (11-4)$$

که  $q$  بار اتمی،  $r_{ij}$  فاصله جدایش بین اتم  $i$  و  $j$ ،  $b$  و  $b'$  طول دو پیوند مجاور،  $\theta$  زاویه بین دو پیوند،  $\phi$  زاویه پیچش دایه‌درال،  $\chi$  زاویه خارج صفحه‌ای،  $k^{(2)}$  پارامتر مرتبه دوم میدان نیرو،  $k^{(3)}$  پارامتر مرتبه سوم میدان نیرو،  $k^{(4)}$  پارامتر مرتبه چهارم میدان نیرو هستند.

جمع زنی انرژی نیز بستگی به تعداد اتم‌های سیستم دارد. برای کاهش محاسبات، برهمکنش‌های غیر پیوندی با در نظر گرفتن فاصله قطع محاسبه می‌شود، برهمکنش‌های خارج از این محدوده گاهی نادیده گرفته می‌شود و نیز پتانسیل الکترواستاتیکی در نظر گرفته نشده است.

#### ۴-۲- ساخت مدل مولکولی زمینه پلیمری

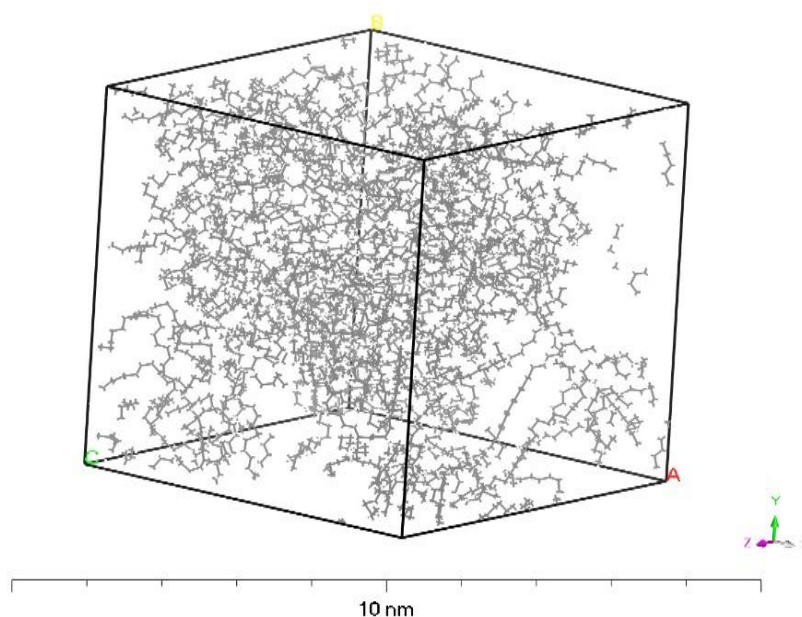
زمینه مورد استفاده در این شبیه‌سازی پلی‌اتیلن است. پلی‌اتیلن یک پلیمر ترموپلاست است که از طریق پلیمریزاسیون اتیلن به دست می‌آید. مولکول اتیلن  $C_2H_4$  است که در آن دو تا  $CH_2$  با پیوند دوگانه به هم متصل شده‌اند ( $CH_2 = CH_2$ ). زنجیره‌ای از پلی‌اتیلن ابتدا با ۲۰ واحد تکرارشونده تشکیل شد (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱- نمایی از زنجیره پلی‌اتیلنی ایجاد شده توسط کامپیوتر (اتم‌های سفید هیدروژن و اتم‌های تیره کربن هستند).

سپس یک جعبه تناوبی، شامل زنجیره‌هایی از مولکول‌های پلی‌اتیلن با دانسیته اولیه  $0.5 \text{ g.cm}^{-3}$  با استفاده از پارامترهای میدان نیروی کامپس ایجاد شد. این مدل تناوبی اولیه، وارد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌شود تا مراحل تعادل رسانی انجام شود. برای حالت تعادل در دینامیک مولکولی ضروری است که ساختار به حالت با دمای تعیین شده برسد تا انرژی در آن به حداقل برسد. ابتدا شبیه‌سازی با

انسامبل NVT در دمای ۲۹۸K به مدت ۳۰۰ps انجام شد و به دنبال آن، آسایش بعدی است که دوباره سیستم تحت انسامبل NPT در دمای ۲۹۸K طی مدت زمان ۳۰۰ps قرار گرفت و فشار نیز معادل فشار اتمسفر یعنی ۱ atm تنظیم شد. پس از اجرای مراحل شبیه‌سازی، مدل مولکولی به دمای تعیین شده ۲۹۸K با تنش مینیمم به آرامش می‌رسد (مطابق شکل ۴-۲). دانسیته نهایی زمینه پلیمری نیز،  $0.188 \text{ g.cm}^{-3}$  است که در محدوده مقادیر آزمایشگاهی گزارش شده برای پلی‌اتیلن ( $0.91-1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) که شامل زنجیره‌های کوتاه و بلند است، قرار دارد [۷۹].



شکل ۴-۲- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی تناوبی شامل مولکول‌های آرامش یافته پلی‌اتیلن

### ۴-۳- ساخت مدل مولکولی نانولوله کربنی

تمامی مراحل مشابه با مرحله قبل، برای نانولوله کربنی نیز انجام شد.

کسر حجمی نانولوله کربنی، متغیر مهمی در تعیین خواص مکانیکی کامپوزیت است. به دلیل این که زمینه پلیمری، به نانولوله کربنی نفوذ نمی‌کند و نانولوله کربنی تک جداره (۴و۴) مورد استفاده در این پژوهش شعاع کوچکی دارد و میله صلب در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، کسر حجمی مؤثر آن، از رابطه (۴-۱۲) به دست می‌آید [۸۰].

$$V_f = \frac{\pi(R_{CNT} + \frac{h_{vdw}}{2})^2}{A_{cell}} \quad (12-4)$$

$h_{vdw}$  فاصله جدایش تعادلی واندروالس بین نانولوله و زمینه است و  $A_{cell}$  ناحیه سطح مقطع سل در جهت عرضی با محور نانولوله است. فاصله جدایش واندروالس بستگی به برهمکنش‌های فصل مشترکی نانولوله-پلیمر دارد.

#### ۴-۴- مطالعه سیستم کامپوزیتی پلی اتیلن / نانولوله کربن

همواره در نظر گرفتن شرایطی مثل تعداد اتم‌های سیستم و زمان تعادل رسانی سیستم بخشی از چالش‌های پیش روی محققان در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی بوده است و به‌نوعی این مسائل بخشی از محدودیت‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نیز هستند. در این پژوهش، به بررسی کامپوزیت‌هایی با کسر حجمی بیش از ۲٪ پرداخته شد.

این شبیه‌سازی می‌تواند در مقیاس اتمی به درک رفتار فصل مشترکی نیز کمک کند و همچنین می‌توان با برون‌یابی خواص کامپوزیت‌های دارای کسر حجمی بیش‌تر را نیز پیش‌بینی کرد.

جهت انجام پروسه شبیه‌سازی، ابتدا یک نانولوله کربنی تک جداره (۴و۴)، در مرکز جعبه شبیه‌سازی قرار داده شد. در ادامه نیز زمینه پلی‌اتیلنی وارد جعبه شبیه‌سازی شد.

طول نانولوله نیز تقریباً برابر با طول جعبه شبیه‌سازی در نظر گرفته شد. در مرحله اول، تأثیر میزان کسر حجمی نانولوله کربنی بررسی شد. جهت کنترل و رسیدن به کسر حجمی‌های متفاوت از نانولوله کربنی، ابعاد جعبه شبیه‌سازی مطابق با جدول ۴-۱ تنظیم شد.

جدول ۴-۱- ابعاد جعبه شبیه‌سازی برای مقادیر مختلف کسر حجمی نانولوله کربنی

شماره شکل	کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ )	ابعاد جعبه شبیه‌سازی ( $\text{\AA}$ )
۳-۴	۰/۰۲	۳۳/۹۶×۳۳/۹۶×۴۹/۱۹
۴-۴	۰/۰۴	۲۴/۰۱×۲۴/۰۱×۴۹/۱۹
۵-۴	۰/۰۶	۱۹/۳۰×۱۹/۳۰×۴۹/۱۹
۶-۴	۰/۰۸	۱۶/۸۰×۱۶/۸۰×۴۹/۱۹
۷-۴	۰/۱۰	۱۴/۸۸×۱۴/۸۸×۴۹/۱۹
۸-۴	۰/۱۲	۱۳/۴۶×۱۳/۴۶×۴۹/۱۹
۹-۴	۰/۱۴	۱۲/۸۴×۱۲/۸۴×۴۹/۱۹
۱۰-۴	۰/۱۶	۱۲/۱۸×۱۲/۱۸×۴۹/۱۹

در مرحله بعد، جهت بررسی اثر نسبت طول به قطر نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی کامپوزیت، قطر نانولوله‌ها ثابت در نظر گرفته شد اما فقط طول نانولوله‌ها تغییر کردند که در جدول ۴-۲، پارامترهای مربوط به ابعاد جعبه شبیه‌سازی آورده شده است.

جدول ۴-۲- ابعاد جعبه شبیه‌سازی برای نسبت‌های مختلف طول به قطر نانولوله کربنی

شماره شکل	نسبت طول به قطر نانولوله کربنی $(l/d)_f$	ابعاد جعبه شبیه‌سازی (Å)
۱۱-۴	۵	$33/96 \times 33/96 \times 27/0.5$
۱۲-۴	۱۰	$33/96 \times 33/96 \times 54/0.2$
۱۳-۴	۱۵	$33/96 \times 33/96 \times 81/0.8$
۱۴-۴	۲۰	$33/96 \times 33/96 \times 107/43$

پس از ایجاد سیستم‌های لازم جهت آغاز فرایند شبیه‌سازی، انرژی سیستم کامپوزیتی پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله کربنی، با الگوریتم Smart به حداقل رسانده شد. مینیمم سازی انرژی در مدت‌زمان ۱۵۰ ps، با انسامبل NPT و فشار ۱ atm انجام شد و در ادامه نیز سیستم دوباره تحت انسامبل NVE به مدت ۱۵۰ ps قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام روند شبیه‌سازی، کامپوزیت پایدار پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله کربنی به دست آمد. نمودارهای مربوط به تعادل رسیدن ساختار در پیوست ضمیمه شده‌اند. جهت بررسی خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها نیز دامنه کرنشی در حدود ۰/۵٪ به سیستم اعمال شد که پس از آن مقادیر مربوط به مدول الاستیک طولی و عرضی و همچنین مدول برشی حاصل شد. در جدول ۴-۳، فهرستی از پارامترهای مورد استفاده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی آورده شده است.



جدول ۴-۳- پارامترهای مورداستفاده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پارامترها	مقادیر
انسامبل	NPT,NVE
دما	۲۹۸K
فشار	۰/۰۰۰۱GPa
گام زمانی	۱fs
مدت زمان	۱۵۰ps , ۱۵۰ps
ترموستات	Nose
باروستات	Berendsen
دامنه کرنش	۰/۵٪

در انسامبل‌ها جهت کنترل دما، روش‌های مختلفی وجود دارد که در این پژوهش از ترموستات نوز استفاده شد. در ترموستات نوز [۷۵]، منبع گرمایی به‌عنوان بخشی است که به سیستم اضافه شده و باعث بروز درجه آزادی اضافی  $s$  می‌شود که انرژی پتانسیل و جنبشی منبع گرمایی طبق روابط (۴-۱۳) و (۴-۱۴) به دست می‌آید.

$$E_{pot.}^{res} = gkT_D \ln s \quad (۴-۱۳)$$

$$E_{kin.}^{res} = \frac{Q}{2} \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{Q}{2} p_s^2 \quad (۴-۱۴)$$

$$g = 3N + 1 \quad (۴-۱۵)$$

g تعداد درجه‌های آزادی سیستم فیزیکی مورد بررسی است (سه درجه آزادی به ازای هر ذره و یک درجه آزادی جدید) و Q هم متغیری است که منبع را به سیستم واقعی متصل می‌کند و بر افت و خیزهای دما اثر دارد. واحد Q، به صورت انرژی در مجذور زمان است و می‌توان آن را جرم مجازی و غیرواقعی درجه آزادی در نظر گرفت. معمولاً Q متناسب با  $gkT$  است که ثابت تناسب آن توسط شبیه‌سازی‌های آزمایشی تعیین می‌شود. به این ترتیب مشخص می‌گردد که آیا سیستم به دمای مورد نظر رسیده یا خیر. اگر Q خیلی بزرگ باشد هیچ جریان انرژی بین منبع و سیستم وجود ندارد، در حالی که اگر Q خیلی کوچک باشد، نوسانات موجود مانع رسیدن به تعادل می‌شود [۴].

انرژی جنبشی سیستم واقعی مطابق رابطه ۴-۱۶، می‌باشد.

$$E_{kin.}^{real} = \frac{P^2}{2ms^2} \quad (۴-۱۶)$$

و هامیلتونی سیستم توسعه یافته هم از رابطه (۴-۱۷)، به دست می‌آید.

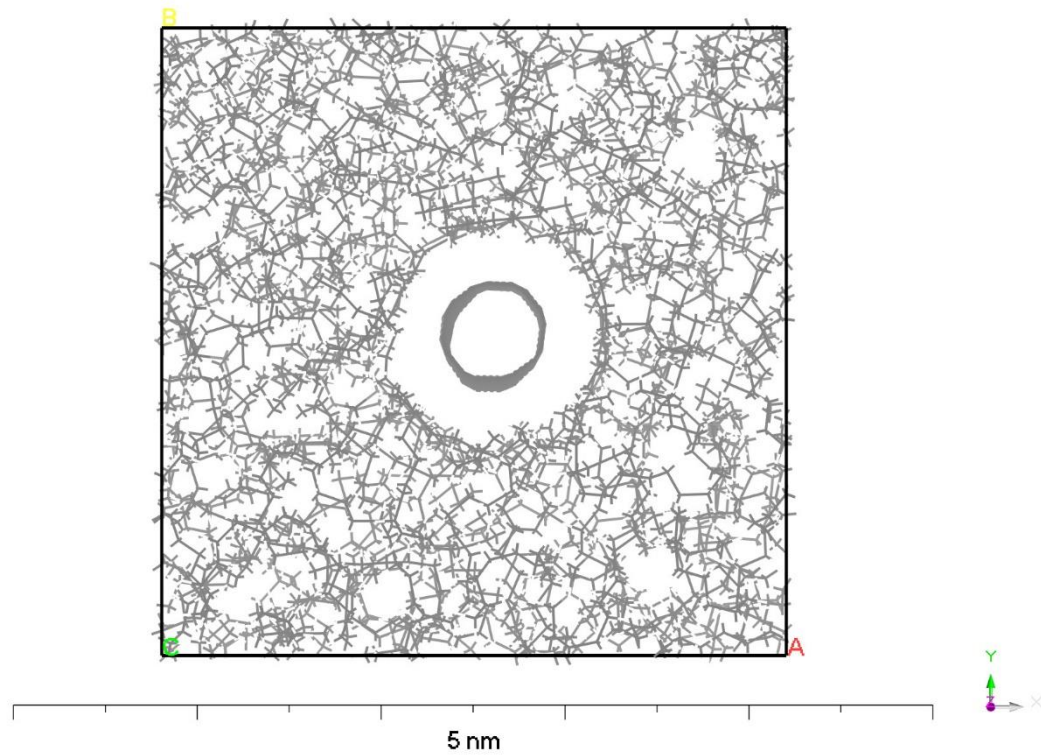
$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + E_{pot}(q) + \frac{Q}{2} p_s^2 + gkT_D \ln s \quad (۴-۱۷)$$

در مورد کنترل فشار نیز از باروستات برندنس [۷۳] استفاده شد. در این باروستات، سیستم با یک حمام فشار جفت می‌شود. در هر مرحله حجم جعبه با عامل  $\eta$  طوری مقیاس بندی می‌شود که مختصات مرکز جرم با عامل  $\eta^{1/3}$  مقیاس بندی گردد و سیستم نیز باید از رابطه (۴-۱۸) پیروی کند.

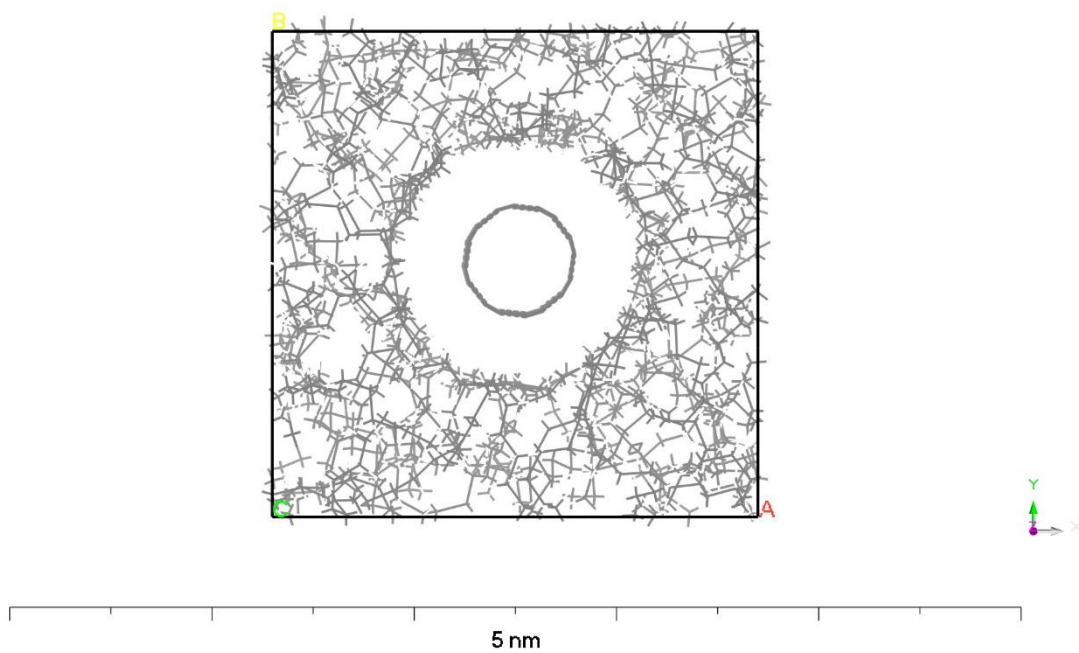
$$\frac{dP}{dT} = \frac{P_0 - P}{\tau_P} \quad (۴-۱۸)$$

$P_0$  و  $P$  به ترتیب فشار حاضر و فشار مورد نظر می‌باشند و  $\tau_P$  ثابت زمانی است.

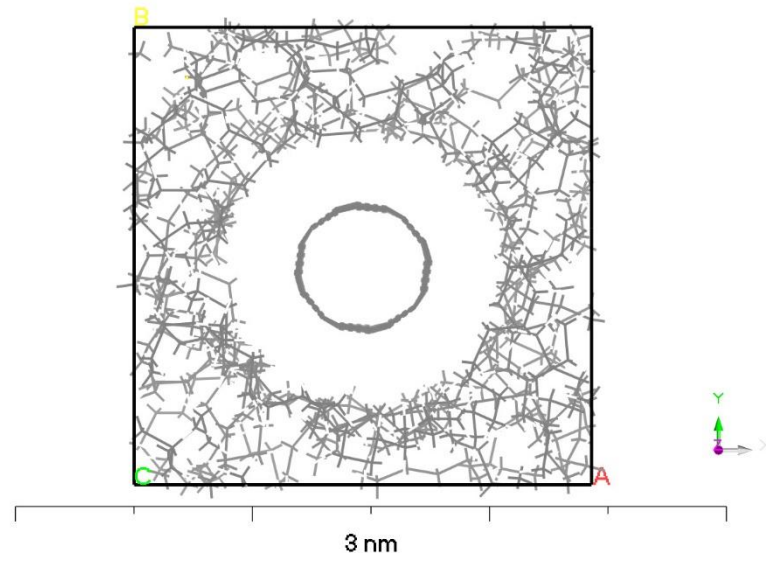
در ادامه تصاویر مربوط به سیستم‌های شبیه‌سازی با کسر حجمی‌های متفاوت نانولوله کربنی و همچنین نسبت‌های مختلف طول به قطر نانولوله آورده شده است.



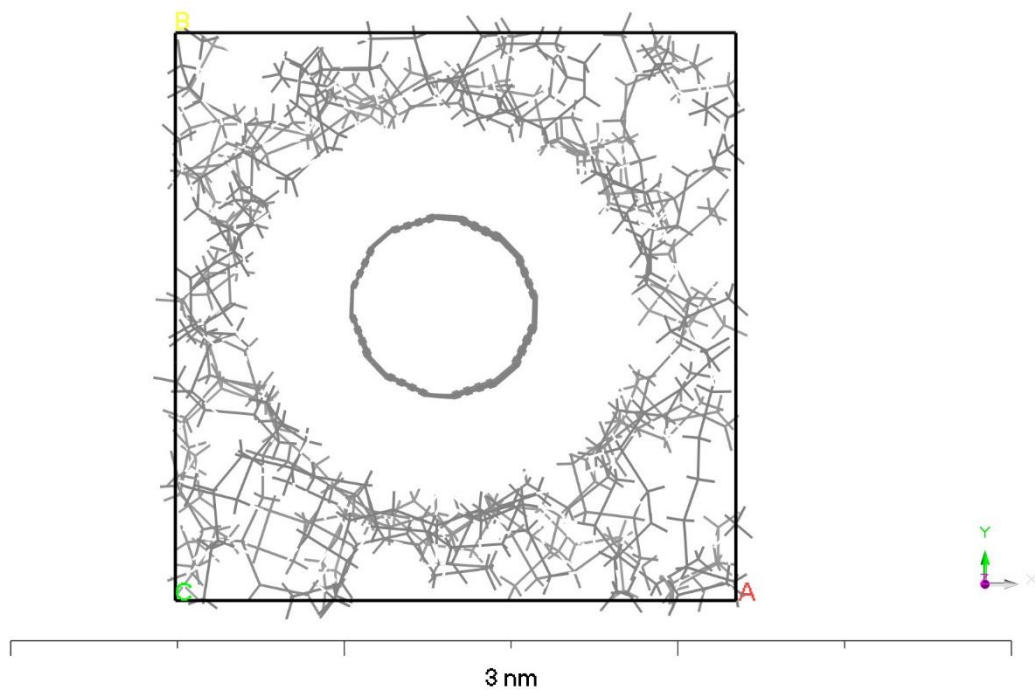
شکل ۴-۳- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۲٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه xy



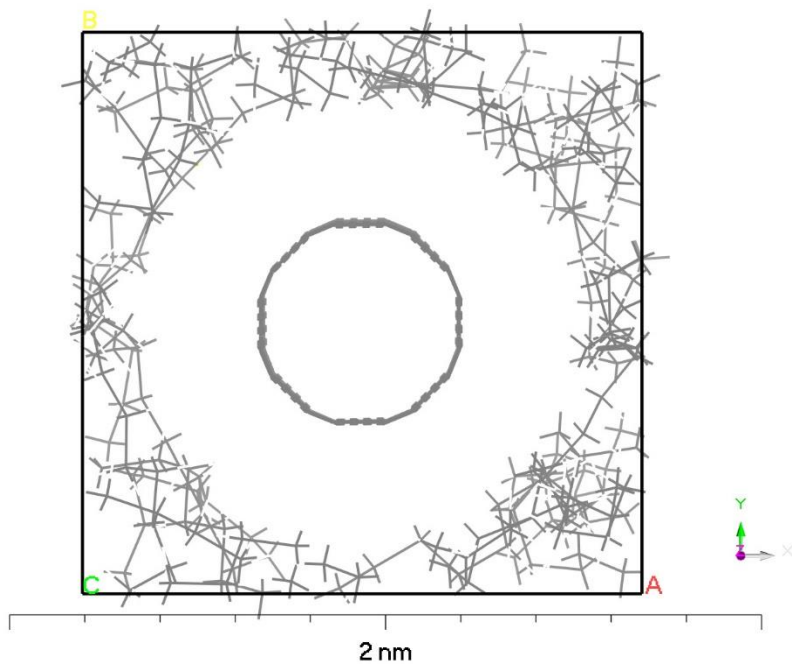
شکل ۴-۴- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۴٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه xy



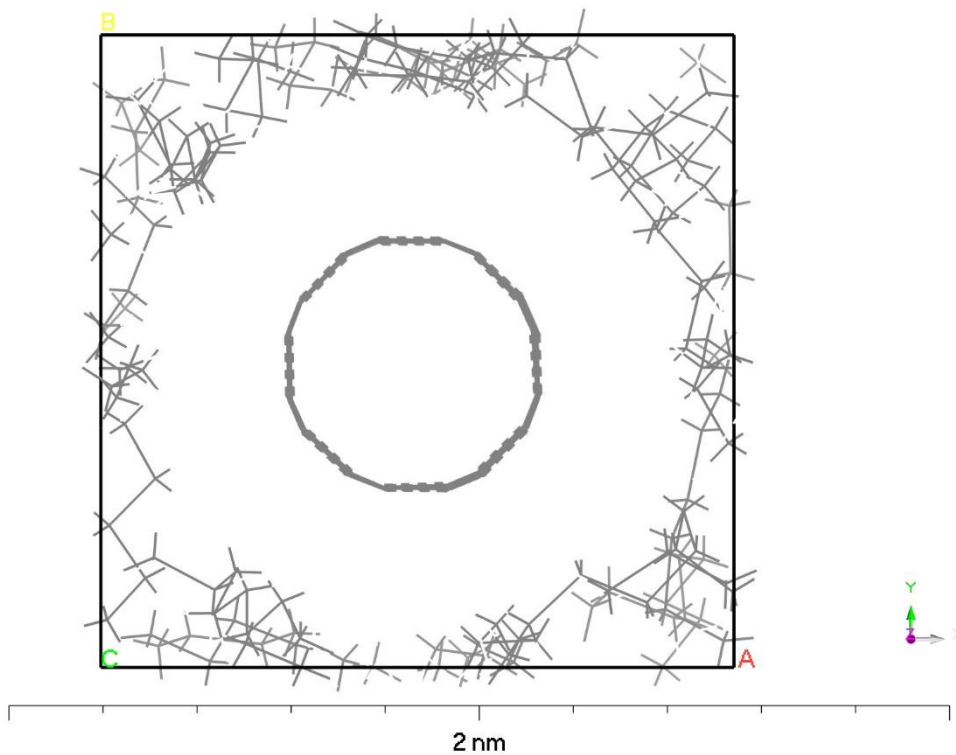
شکل ۴-۵- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۶٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه  $xy$



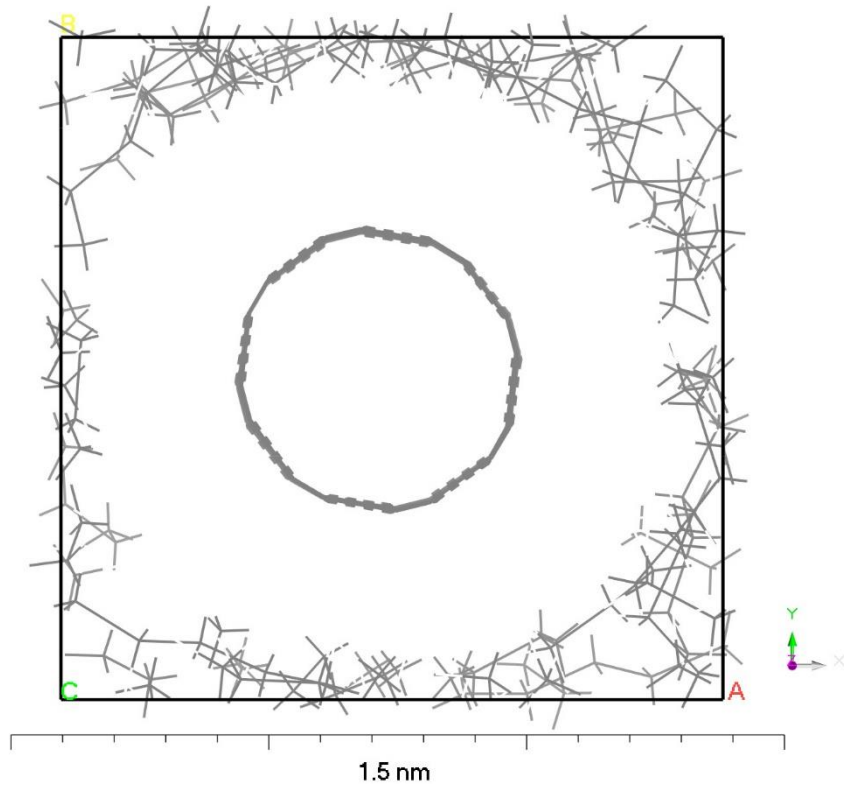
شکل ۴-۶- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۸٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه  $xy$



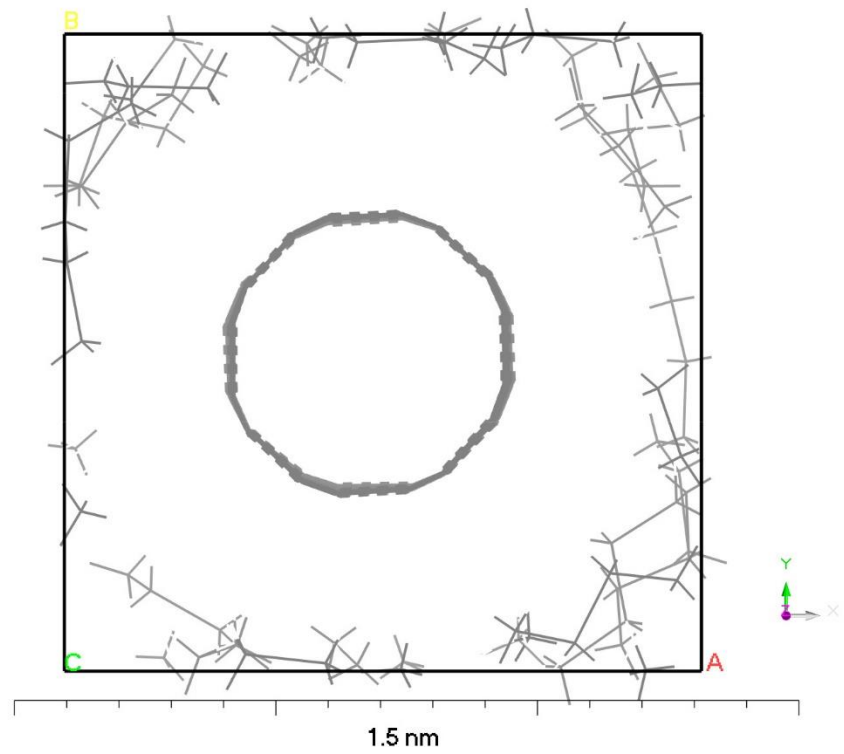
شکل ۴-۷- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۰٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه  $xy$



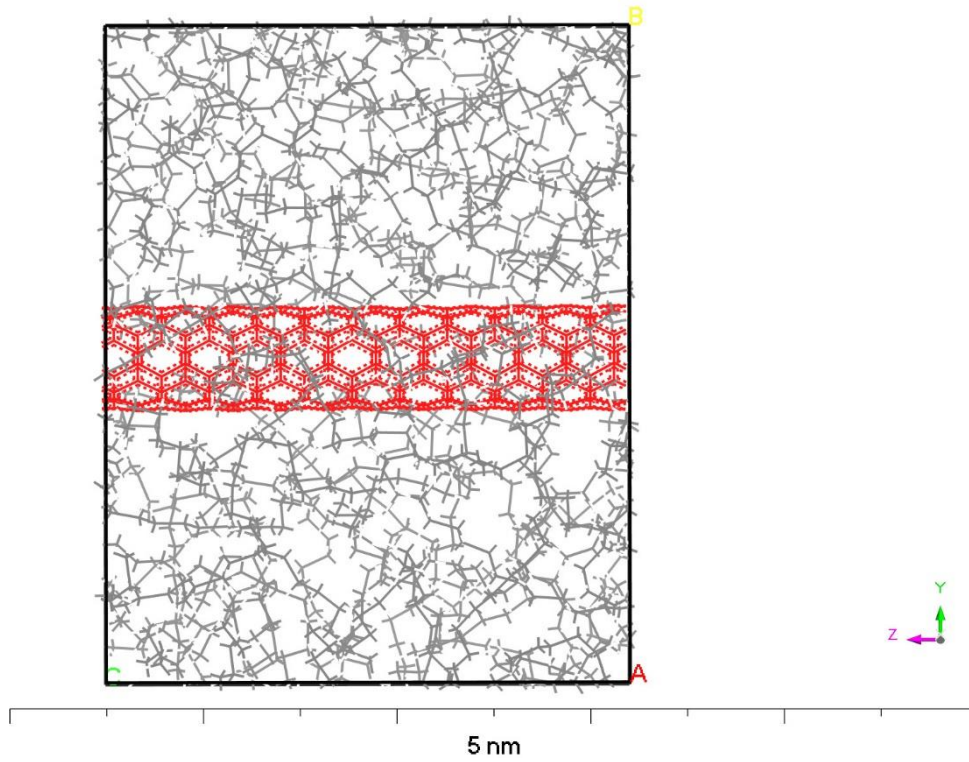
شکل ۴-۸- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۲٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه  $xy$



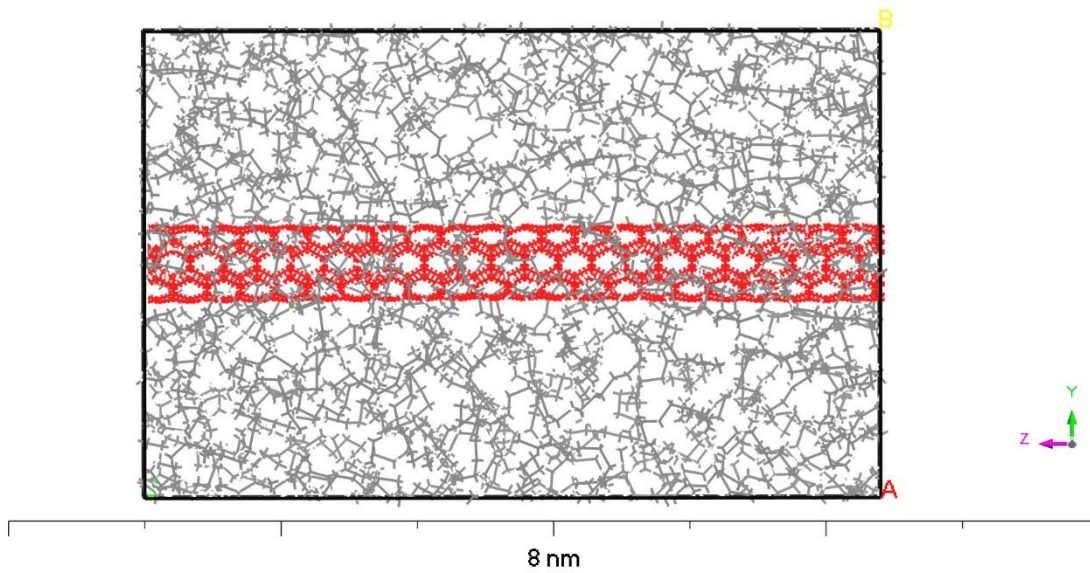
شکل ۴-۹- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۴٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه  $xy$



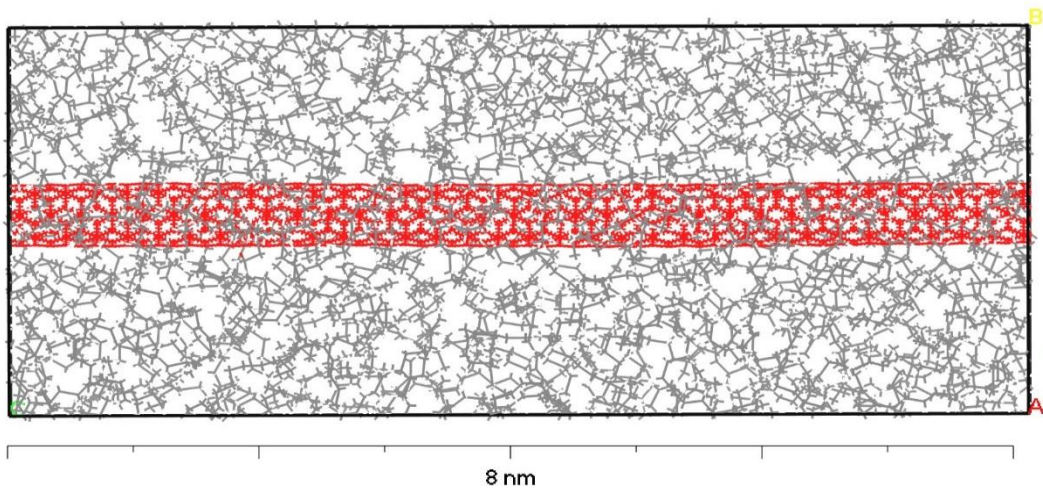
شکل ۴-۱۰- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۶٪ حجمی نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن در صفحه  $xy$



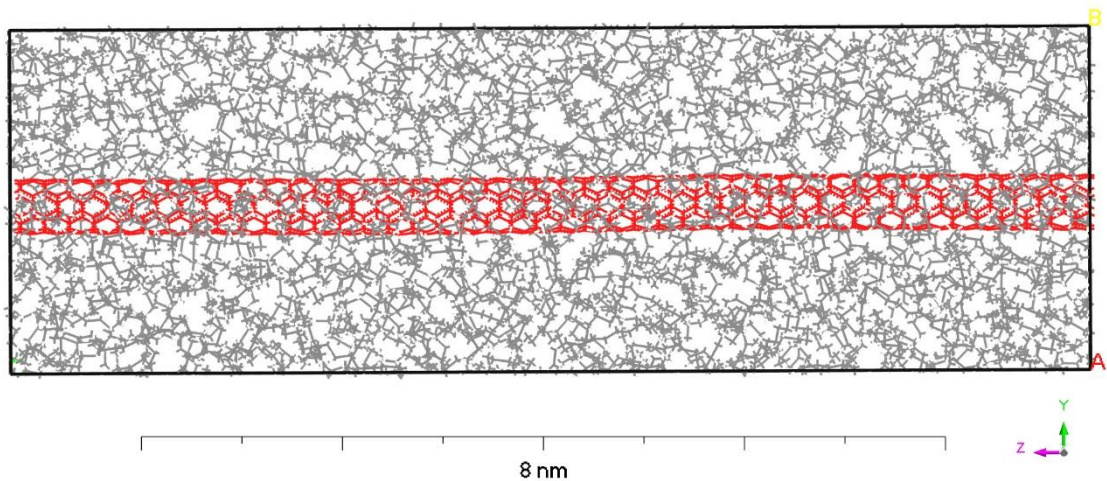
شکل ۴-۱۱- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=5$  و  $V_f=0.02$  در صفحه  $yz$



شکل ۴-۱۲- نمایشی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=10$  و  $V_f=0.02$  در صفحه  $yz$



شکل ۴-۱۳- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=15$  و  $V_f=0.02$  در صفحه  $yz$



شکل ۴-۱۴- نمایی از جعبه شبیه‌سازی شامل نانولوله کربنی در زمینه پلی‌اتیلن با  $l/d=20$  و  $V_f=0.02$  در صفحه  $yz$

برای اطمینان از این که ساختار به تعادل رسیده یا خیر، می‌توان نمودارهای مربوط به کمیت‌های مختلف ترمودینامیکی مثل انرژی، دما و فشار را با تغییرات زمان بررسی کرد. زمانی که ساختار به تعادل رسیده باشد، نوسانات این کمیت‌ها حول مقدار میانگین، در طول یک بازه زمانی، تقریباً ثابت می‌شود که در پیوست این نمودارها ضمیمه شده‌اند. همچنین شرایط مرزی در تمام جهات اعمال می‌شود. در انتها دامنه کرنش مشخصی حدود  $0.15\%$  به سیستم تحمیل می‌شود تا برخی از خواص مکانیکی از طریق آن به دست آید که در فصل بعد گزارش خواهد شد.



## فصل پنجم

### مشاهدات، نتیجه‌گیری و بحث

## ۵- مشاهدات، نتیجه‌گیری و بحث

### ۵-۱- مشاهدات

همان‌طور که در فصل قبل اشاره شد، پس از ایجاد ساختارها و اتمام مراحل شبیه‌سازی، کرنشی در حدود ۰/۵٪ به ساختار اعمال شد تا برخی از ثوابت مربوط به خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی به دست آید که هدف بررسی اثر کسر حجمی و نسبت طول به قطر نانولوله‌ها بر مدول الاستیک و مدول برشی کامپوزیت می‌باشد و در پایان نیز نتایج حاصل از مدل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با مقادیر به دست آمده از برخی مدل‌های ریاضی نظیر میکرو ساختار تناوبی، قانون مخلوط‌ها، هالپین-تسای و موری-تاناکا مقایسه می‌شود.

لازم به ذکر است که منظور از مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ )، مدول یانگ در راستای محور بارگذاری است و مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) نیز، مدول یانگ در راستای عمود بر محور بارگذاری می‌باشد.

پارامترهای مربوط به ابعاد جعبه شبیه‌سازی نیز در فصل قبل برای کسرهای حجمی و نسبت‌های طول به قطر متفاوت نانولوله کربنی در جدول‌های ۴-۱ و ۴-۲ آورده شده است.

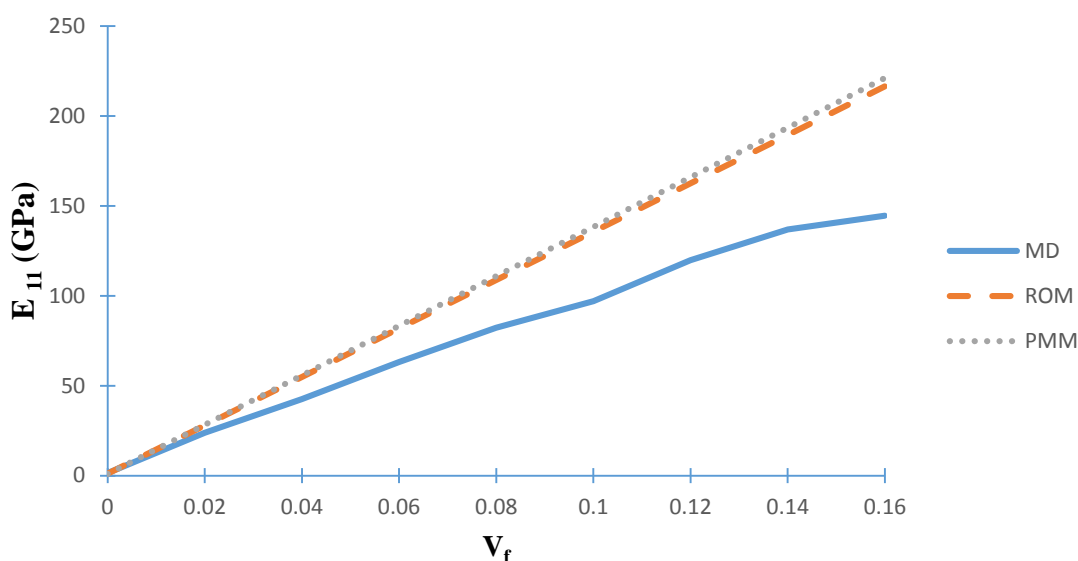
### ۵-۱-۱- اثر کسر حجمی نانولوله کربنی

نتایج حاصل از مطالعه اثر کسر حجمی نانولوله کربنی بر روی مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) در جدول ۵-۱ آورده شده است و همین‌طور به نتایج حاصل از مدل‌های ریاضی نیز در این جدول اشاره شده است.

جدول ۵-۱- نتایج حاصل از تغییرات کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) بر مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ )

کسر حجمی ( $V_f$ )	دینامیک مولکولی (GPa)	قانون مخلوطها (GPa)	میکروساختار تناوبی (GPa)
۰	۱/۴۲۰۴	۱/۱	۰/۸۸۰۵
۰/۰۲	۲۳/۹۴۹۸	۲۸/۰۱۸	۲۸/۳۱۹۳
۰/۰۴	۴۲/۶۵۳۹	۵۴/۹۳۶	۵۵/۸۰۰۱
۰/۰۶	۶۳/۳۱۴	۸۱/۸۵۴	۸۳/۳۱۷۱
۰/۰۸	۸۲/۳۳۷۸	۱۰۸/۷۷۲	۱۱۰/۸۶۳۴
۰/۱۰	۹۷/۰۳۱۶	۱۳۵/۶۹	۱۳۸/۴۳۱۸
۰/۱۲	۱۱۹/۸۳۲۲	۱۶۲/۶۰۸	۱۶۶/۰۱۵۹
۰/۱۴	۱۳۶/۹۷۵۸	۱۸۹/۵۲۶	۱۹۳/۶۱۱۱
۰/۱۶	۱۴۴/۵۴۲۲	۲۱۶/۴۴۴	۲۲۱/۲۱۵۸

در شکل ۵-۱، رفتار افزودن کسر حجمی نانولوله کربنی بر مدول الاستیک طولی ( $E_{11}$ ) مشاهده می‌شود و نیز مقایسه‌ای نیز بین نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با مدل‌های میکرو ساختار تناوبی و قانون مخلوطها انجام شده است.



شکل ۵-۱- مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $V_f$  و  $l/d=10$

زمانی که سیستم فقط شامل زمینه پلی اتیلنی می باشد، یعنی  $V_f = 0$ ، مقدار مدول الاستیک طولی حدود  $1/4204 \text{ GPa}$  به دست آمد. این در حالی است که کریست و همکارانش در سال ۱۹۸۹ طی پژوهشی مدول الاستیک پلی اتیلن را حدود  $1/1 \text{ GPa}$  گزارش کردند [۸۱]. لازم به ذکر است که در این پژوهش نیز در محاسبات مربوط به مدل های ریاضی جهت تخمین خواص مکانیکی، مدول الاستیک پلی اتیلن در حدود  $1/1 \text{ GPa}$  در نظر گرفته شد.

انتظار می رود که مقدار کم اختلاف در مدول یانگ حاصل از شبیه سازی دینامیک مولکولی با مدل های ریاضی نیز، ناشی از حضور عیوب در ساختار مولکولی پلی اتیلن آمورف واقعی است که در مدل های ریاضی این عیوب نادیده گرفته می شوند.

زمانی که ۲٪ حجمی نانولوله کربنی به زمینه پلی اتیلنی افزوده می شود، مقدار مدول الاستیک طولی ( $E_{11}$ ) در حدود  $23/9498 \text{ GPa}$  می شود که مدول الاستیک، حدود ۱۷ برابر افزایش یافته است.

از شکل ۵-۱، شاهد روند افزایشی در مدول الاستیک کامپوزیت با افزایش میزان کسر حجمی نانولوله ها هستیم و این بیانگر این موضوع می باشد که با افزایش میزان فاز تقویت کننده در داخل زمینه پلی اتیلنی،

خواص کامپوزیت بیش تر تحت تأثیر جهت گیری طولی فاز تقویت کننده قرار گیرد و انتظار بهبود در خواص مکانیکی کامپوزیت برود.

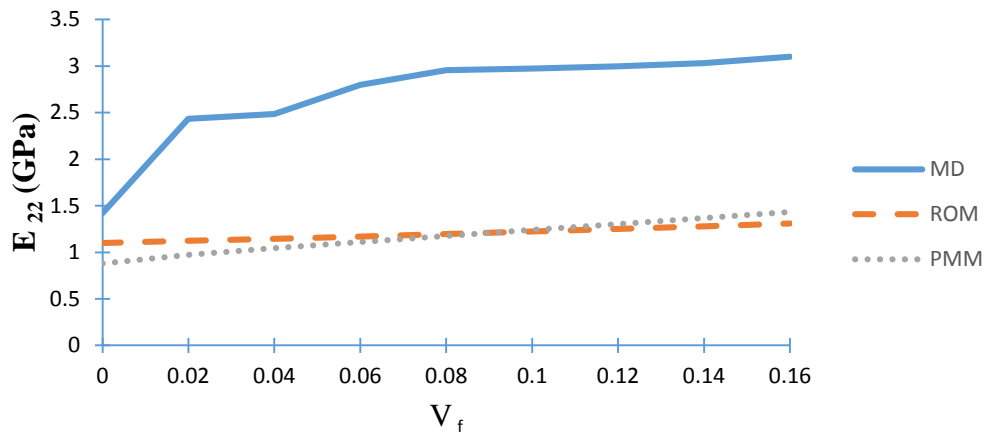
البته با توجه به جدول ۵-۱، این روند افزایشی مدول الاستیک در هر سه حالت شبیه سازی دینامیک مولکولی، مدل های میکرو ساختار تناوبی و قانون مخلوطها نیز مشاهده می شود به طوری که تقریباً در درصد های کم نانولوله کربنی، مقادیر مدول یانگ طولی به دست آمده از هر سه روش تقریباً به هم نزدیک می باشند.

در ادامه، مقادیر مربوط به مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) نیز در جدول ۵-۲ آورده شده است.

جدول ۵-۲- نتایج حاصل از تغییرات کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) بر مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ )

کسر حجمی ( $V_f$ )	دینامیک مولکولی (GPa)	قانون مخلوطها (GPa)	میکروساختار تناوبی (GPa)
۰	۱/۴۲۰۴	۱/۱	۰/۸۸۰۵
۰/۰۲	۲/۴۳۴۰	۱/۱۲۲۴	۰/۹۷۳۹
۰/۰۴	۲/۴۸۵۸	۱/۱۴۵۸	۱/۰۴۳۱
۰/۰۶	۲/۷۹۷۹	۱/۱۷۰۱	۱/۱۱۰۱
۰/۰۸	۲/۹۵۷۳	۱/۱۹۵۶	۱/۱۷۵۵
۰/۱۰	۲/۹۷۲۳	۱/۲۲۲۱	۱/۲۳۹۹
۰/۱۲	۲/۹۹۶۴	۱/۲۴۹۷	۱/۳۰۳۷
۰/۱۴	۳/۰۳۲۱	۱/۲۷۸۹	۱/۳۶۷۸
۰/۱۶	۳/۱۰۲۳	۱/۳۰۹۳	۱/۴۳۲۹

شکل ۵-۲، تغییرات مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) مربوط به کامپوزیت پلی اتیلنی تقویت شده با نانولوله کربنی را در مقادیر مختلف کسر حجمی نانولوله کربنی نشان می دهد و همین طور مقایسه ای نیز بین مقادیر حاصل از مدل های شبیه سازی دینامیک مولکولی، مدل های میکرو ساختار تناوبی و قانون مخلوطها انجام شده است.



شکل ۵-۲- مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $V_f$  و  $l/d=10$  همان طور از شکل ۵-۲ دریافت می شود، با افزودن مقادیر بیش تر نانولوله کربنی، مدول الاستیک عرضی ( $E_{22}$ ) نیز افزایش یافت و این روند افزایشی در مدل های ریاضی نیز مشاهده می شود. افزایش در مدول یانگ کامپوزیت به گونه ای است که با اضافه کردن حدود ۲٪ حجمی نانولوله کربنی شاهد افزایش ناگهانی در مدول الاستیک عرضی ( $E_{22}$ ) هستیم و انتظار این موضوع نیز می رفت که با افزودن نانولوله کربنی به زمینه پلی اتیلنی، رفتار سیستم کامپوزیتی تحت تأثیر فاز تقویت کننده قرار گیرد. اما در مقادیر بیش تر از ۲٪ حجمی این روند افزایش مدول الاستیک شیب ملایم تری دارد.

از طرفی مشاهده می شود که مقادیر مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) حاصل از مدل های میکرو ساختار تناوبی و قانون مخلوطها تقریباً سازگار با یکدیگر هستند و مقداری از مقادیر حاصل از شبیه سازی دینامیک مولکولی انحراف دارند. دلیل این انحراف نیز این است که در مدل های ریاضی اشاره شده، سیستم به صورت پیوسته در نظر گرفته می شود و هرگونه برهمکنش فصل مشترکی در آن نادیده گرفته می شود.

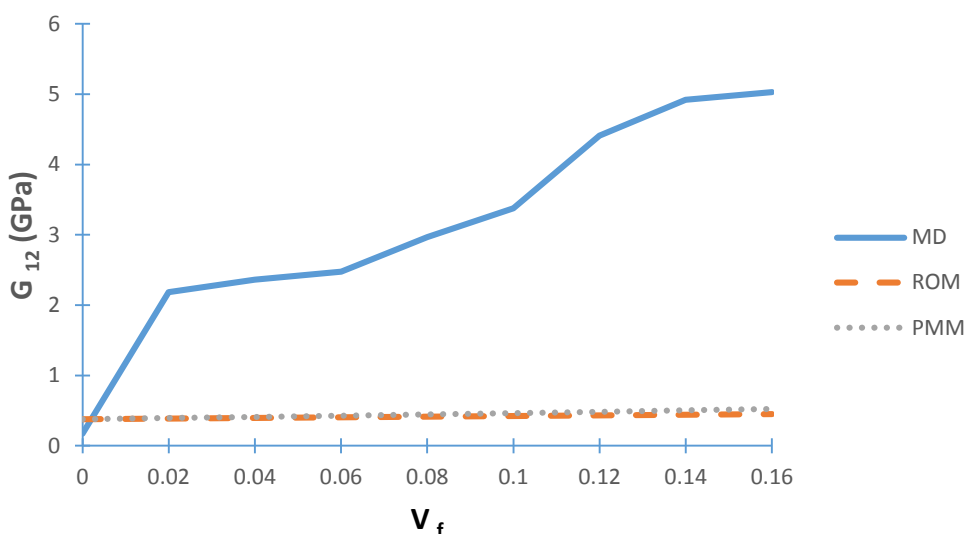
این در حالی است که در واقعیت، در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانولوله کربنی، هنگامی که پیوند قوی بین زمینه و فاز تقویت‌کننده وجود داشته باشد، نمی‌توان این برهمکنش‌ها را نادیده گرفت.

مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ )، هنگامی که مقدار نانولوله‌ها به ۱۶٪ حجمی می‌رسد، حدود ۱۰۲ برابر افزایش می‌یابد. درحالی‌که با افزایش بیش‌تر کسر حجمی نانولوله‌های کربنی، مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ )، خیلی رشدی نداشته است که می‌تواند به این دلیل باشد که این نانولوله‌ها در جهت طولی آرایش یافته‌اند و در جهت عرضی قسمت زیادی از بار را زمینه پلی‌اتیلنی تحمل می‌کند که رشد کم‌تر مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) را در پی خواهد داشت. در ادامه، در جدول ۳-۵، نتایج تغییرات کسر حجمی نانولوله کربنی بر مدول برشی طولی ( $G_{12}$ )، آورده شده است.

جدول ۳-۵- نتایج حاصل از تغییرات کسر حجمی نانولوله کربنی ( $V_f$ ) بر مدول برشی طولی ( $G_{12}$ )

کسر حجمی ( $V_f$ )	دینامیک مولکولی (GPa)	قانون مخلوط‌ها (GPa)	میکروساختار تناوبی (GPa)
۰	۰/۱۷۱۲	۰/۳۷۹۳	۰/۳۷۹۳
۰/۰۲	۲/۱۸۳۷	۰/۳۸۷۰	۰/۳۹۵۰
۰/۰۴	۲/۳۶۲۸	۰/۳۹۵۱	۰/۴۱۱۳
۰/۰۶	۲/۴۷۸	۰/۴۰۳۵	۰/۴۲۸۳
۰/۰۸	۲/۹۶۵۶	۰/۴۱۲۳	۰/۴۴۶۰
۰/۱۰	۳/۳۷۶۹	۰/۴۲۱۴	۰/۴۶۴۵
۰/۱۲	۴/۴۱۲۵	۰/۴۳۱۰	۰/۴۸۳۸
۰/۱۴	۴/۹۱۹۵	۰/۴۴۱۰	۰/۵۰۴۰
۰/۱۶	۵/۰۳۱۴	۰/۴۵۱۵	۰/۵۲۵۱

در شکل ۵-۳، تغییرات مدول برشی طولی ( $G_{12}$ ) مربوط به کامپوزیت پلی اتیلنی تقویت شده با نانولوله کربنی را در مقادیر مختلف کسر حجمی نانولوله کربنی نشان می‌دهد و همین‌طور مقایسه‌ای نیز بین مقادیر حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مدل‌های میکرو ساختار تناوبی و قانون مخلوط‌ها انجام شده است.



شکل ۵-۳- مقایسه نتایج مربوط به مدول برشی طولی ( $G_{12}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $V_f$  و  $l/d=10$  مطابق شکل ۵-۳، به صورت پیوسته با افزایش میزان کسر حجمی نانولوله‌های کربنی، مدول برشی طولی ( $G_{12}$ ) نیز افزایش می‌یابد. به طوری که با افزودن ۲٪ حجمی نانولوله کربنی، شاهد افزایش ناگهانی در مدول برشی طولی هستیم که به خاطر ایجاد پیوندهای فصل مشترکی بین فاز زمینه و تقویت کننده است. در ابتدا برای  $V_f = 2\%$ ، مدول برشی حدود ۱۳ برابر افزایش یافت. در حالی که برای  $V_f = 4\%$ ، این افزایش حدود ۱۴ برابر بود.

در مدل‌های ریاضی نیز، افزایش میزان کسر حجمی نانولوله کربنی، افزایش مدول برشی طولی ( $G_{12}$ ) را به دنبال داشت. اما مسئله‌ای که وجود دارد این است که مقادیر حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با نتایج حاصل از مدل‌های ریاضی متفاوت هستند. دلیل این اختلاف نیز شاید این موضوع باشد که در



مدل‌های ریاضی اشاره‌شده، فرض پیوسته بودن سیستم است و هرگونه برهمکنش فصل مشترکی در آن نادیده گرفته می‌شود. این در حالی است که در صورت قوی بودن پیوند بین فازهای زمینه و تقویت‌کننده، نادیده‌گیری این برهمکنش‌ها غیرممکن است.

### ۵-۱-۲- اثر نسبت طول به قطر نانولوله کربنی

همان‌طور که اشاره شد، جهت بررسی اثر نسبت طول به قطر نانولوله کربنی، با ثابت در نظر گرفتن قطر نانولوله‌ها، فقط طول آن تغییر داده شد. پارامترهای مربوط به ابعاد جعبه شبیه‌سازی در فصل قبل در جدول شماره ۴-۲، آورده شده بود.

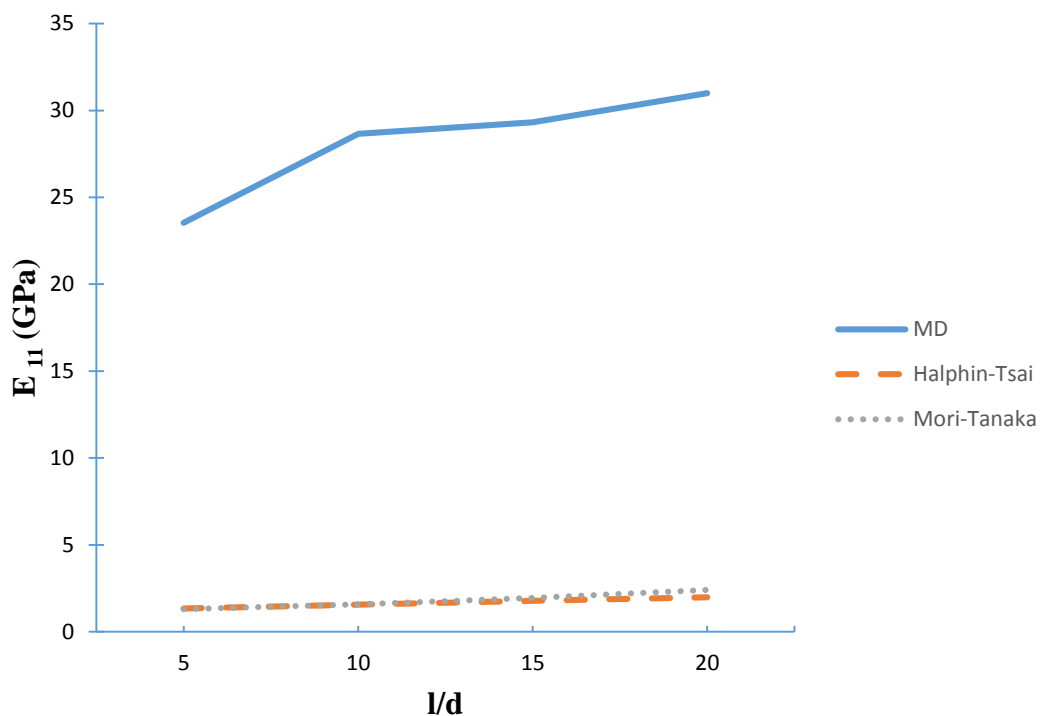
در جدول ۴-۵، نتایج حاصل از تغییرات نسبت طول به قطر نانولوله کربنی بر مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ )، آورده شده است.

جدول ۴-۵- نتایج حاصل از تغییرات ( $l/d$ ) بر مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ )

نسبت طول به قطر ( $l/d$ )	دینامیک مولکولی (GPa)	هالپین-تسای (GPa)	موری-تاناکا (GPa)
۵	۲۳/۵۳۲۷	۱/۳۴۴۷	۱/۲۹۱۹
۱۰	۲۸/۶۶۲۵	۱/۵۶۳۳	۱/۵۷۶۰
۱۵	۲۹/۳۲۳۲	۱/۷۷۸۴	۱/۹۵۳۲
۲۰	۳۰/۹۹۷۷	۱/۹۹۰	۲/۴۰۷۵

شکل ۴-۵ نیز اثر افزایش نسبت طول به قطر فاز تقویت‌کننده بر مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) کامپوزیت پلی‌اتیلنی شامل ۲٪ حجمی نانولوله کربنی را نشان می‌دهد و همچنین نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با مدل‌های موری-تاناکا و هالپین-تسای مقایسه شد.

مطابق شکل ۴-۵، مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت طول به قطر نانولوله کربنی، مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) افزایش می‌یابد که در جهت بارگذاری طولی انتظار این موضوع می‌رفت زیرا با افزایش نسبت طول به قطر نانولوله‌ها، خواص کامپوزیت مدنظر بیش‌تر تحت تأثیر خواص نانولوله کربنی قرار می‌گیرد و از طرفی تحمل بارگذاری بر عهده نانولوله‌ها است که هرچه طولشان بیش‌تر شود، این قابلیت افزایش می‌یابد. در مدل‌های ریاضی نیز این روند افزایشی مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) مشاهده شد. زمانی که نسبت طول به قطر نانولوله از ۵ به ۱۰ افزایش یافت، مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) تقریباً حدود ۲۲٪ افزایش داشت.



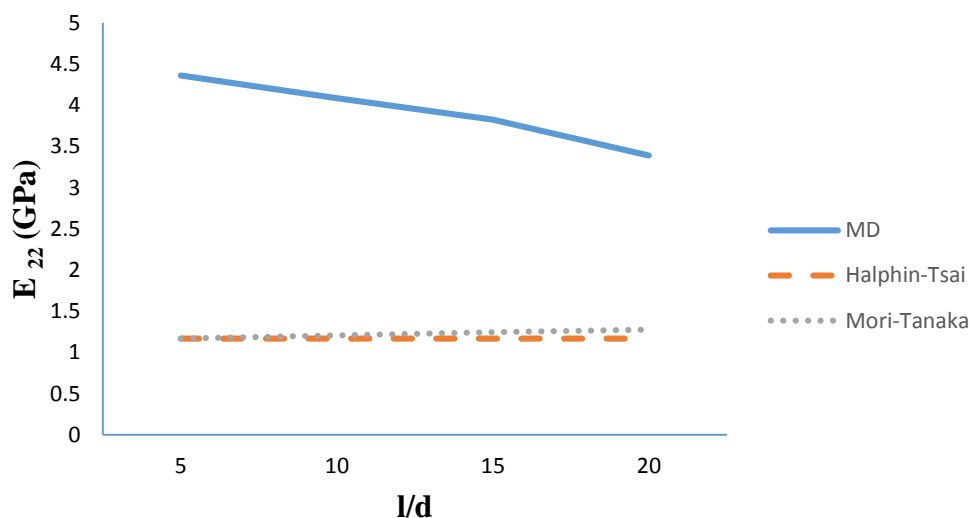
شکل ۴-۵ - مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ طولی ( $E_{11}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $l/d$  و  $V_f = 0.02$  البته همان‌طور که ملاحظه می‌شود نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج مدل‌های ریاضی اختلاف زیادی دارند و این دقیق نبودن مدل‌های ریاضی را نشان می‌دهد که در آن‌ها تأثیرات فصل مشترک بین فاز زمینه و تقویت‌کننده نادیده گرفته می‌شوند و بیانگر این موضوع است که مدل‌های ریاضی تخمین درستی از خواص مکانیکی کامپوزیت را ارائه نمی‌دهند.

در جدول ۵-۵ نتایج حاصل از بررسی اثر تغییرات نسبت طول به قطر نانولوله کربنی بر مدول یانگ عرضی کامپوزیت ( $E_{22}$ ) و همچنین نتایج حاصل از مدل‌های ریاضی آورده شده است.

جدول ۵-۵- نتایج حاصل از تغییرات ( $l/d$ ) بر مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ )

موری-تاناکا	هالپین-تسای	دینامیک مولکولی	کسر حجمی ( $V_f$ )
(GPa)	(GPa)	(GPa)	
۱/۱۶۸۵	۱/۱۶۷۲	۴/۳۶۰۴	۵
۱/۲۰۷۷	۱/۱۶۷۲	۴/۰۸۵۶	۱۰
۱/۲۴۴۸	۱/۱۶۷۲	۳/۸۲۳۷	۱۵
۱/۲۷۵۸	۱/۱۶۷۲	۳/۳۹۰۶	۲۰

مطابق شکل ۵-۵، با افزایش نسبت طول به قطر نانولوله شاهد کمی کاهش در مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) هستیم. اما مقادیر حاصل از مدل‌های ریاضی تقریباً ثابت بودند و تفاوت زیادی با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی داشتند.



شکل ۵-۵- مقایسه نتایج مربوط به مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) سیستم PE/CNT با تغییرات  $l/d$  و  $V_f = 0.02$

این روند کاهش مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ )، می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش نسبت طول به قطر نانولوله‌های کربنی، شاهد افزایش سطح زیادی از ناحیه فصل مشترکی خواهیم بود که در جهت عمود بر راستای این نانولوله‌ها منجر به کاهش مدول الاستیک عرضی می‌شود

## ۵-۲- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلنی تقویت‌شده با نانولوله تک جداره کربنی به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی شد. هدف نیز بررسی اثر تغییرات کسر حجمی و نسبت طول به قطر نانولوله بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت بود. محدوده کسر حجمی از ۲٪ تا ۱۶٪ و نسبت طول به قطر نیز از ۵ تا ۲۰ در نظر گرفته شد. در ادامه محاسبات مربوط به تخمین مقادیر مدول یانگ با استفاده از مدل‌های ریاضی نیز، انجام شد.

لازم به ذکر است که در محاسبات مربوط به مدل‌ها، مدول الاستیک پلی‌اتیلن در حدود  $1/1 \text{ GPa}$  [۸۱] در نظر گرفته شد.

برای نانولوله‌های کربنی نیز مقادیر مدول یانگ متفاوتی گزارش شده است. به‌طور مثال، یاو و همکارانش در سال ۲۰۰۱، طی پژوهشی به بررسی مدول الاستیک نانولوله‌های کربنی را حدود  $3/62 \text{ TPa}$  گزارش دادند [۸۲]. این در حالی است که جین و همکارانش برای نانولوله‌های کربنی آرمچر مقدار میانگین مدول یانگ را برابر با  $1/347 \text{ TPa}$  به دست آوردند [۸۳]. در این‌جا هم در محاسبه مدول یانگ از طریق مدل‌های ریاضی، مدول یانگ نانولوله کربنی  $1/347 \text{ TPa}$  در نظر گرفته شد.

با مشاهده نتایج مدل‌های شبیه‌سازی می‌توان به گزاره‌های زیر، دست‌یافت:

- مدول یانگ طولی کامپوزیت ( $E_{11}$ ) با افزایش میزان کسر حجمی نانولوله‌ها، افزایش یافت. نتایج حاصل از دینامیک مولکولی با مدل‌های ریاضی نیز تقریباً در توافق بودند.

- با افزایش بیش تر میزان کسر حجمی نانولوله‌های کربنی، مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ ) نیز، مقداری افزایش یافت.

- در سیستم کامپوزیتی شامل ۲٪ حجمی نانولوله کربنی، میزان افزایش مدول برشی ( $G_{12}$ )، حدود ۱۳ برابر و برای  $V_f = 4\%$ ، این افزایش حدود ۱۴ برابر بود.

- مدول یانگ طولی سیستم کامپوزیتی ( $E_{11}$ )، با افزایش نسبت طول به قطر نانولوله، بهبود یافت. به طوری که با تغییر نسبت طول به قطر نانولوله‌ها از ۵ به ۱۰، مدول یانگ طولی تقریباً حدود ۲۲٪ افزایش داشت.

- طبق نتایج حاصل از دینامیک مولکولی، مدول یانگ عرضی ( $E_{22}$ )، با افزایش میزان نسبت طول به قطر نانولوله، کاهش یافت.

- با توجه به مدل پیشنهادی دینامیک مولکولی، از مدل‌های تئوری موجود، برای پیش‌بینی یا تخمین اولیه مدول الاستیک کامپوزیت‌ها، استفاده می‌شوند که به دلیل استفاده از فرض‌هایی جهت سهولت محاسبات، این مدل‌ها لزوماً پاسخ دقیقی را ارائه نمی‌دهند.

- رویکرد میکرومکانیکی برای آنالیز کامپوزیت‌ها، فیلر و زمینه را به صورت مجزا در نظر می‌گیرد و بارگذاری و اعمال شرایط مرزی نیز به صورت انفرادی برای فیلر و زمینه انجام می‌شود.

### ۵-۳- پیشنهادات

با توجه به این که همواره در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی موضوع تعداد ذرات موجود در سل شبیه‌سازی و همین‌طور نوع انسامبل‌ها و مدت‌زمان اجرای شبیه‌سازی از چالش‌های موجود در پژوهش‌های شبیه‌سازی است، لذا پیشنهاد می‌شود که پروسه شبیه‌سازی با مدت‌زمان‌های طولانی‌تر و نیز با انسامبل‌های بیش‌تر نظیر انسامبل NPH نیز انجام شود و همچنین می‌توان اثر جهت‌گیری تصادفی نانولوله‌ها روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها را نیز بررسی کرد که این مورد به نوعی یک محدودیت است.

1. Allen, M.P., *Introduction to molecular dynamics simulation*. Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins, 2004. **23**: p. 1-28.
2. Kausar, A., I. Rafique, and B. Muhammad, *Review of Applications of Polymer/Carbon Nanotubes and Epoxy/CNT Composites*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016. **55**(11): p. 1167-1191.
3. Lu, J.P., *Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes*. Physical Review Letters, 1997. **79**(7): p. 1297-1300.
- ۴- گوهرشادی ا، موسوی م، موسوی ف، «مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی»، (۱۳۸۷)، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.
- ۵- شریعتی نیاسر م، میر یحیایی س، شیخی ا و امیر آفتابی م، «شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با نرم‌افزار گرومکس»، (۱۳۹۵)، انتشارات اتحاد.
- ۶- علیزاده‌بوطاری ا، «مدل‌سازی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی»، (۱۳۹۵)، انتشارات سنجش و دانش.
7. Ajayan, P.M., et al., Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin—Nanotube Composite. *Science*, 1994. **265**(5176): p. 1212-1214.
8. Wittel, F.K., et al., Discrete element simulation of transverse cracking during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites. *Computational Materials Science*, 2003. **28**(1): p. 1-15.
9. Smith, J.S., D. Bedrov, and G.D. Smith, A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite. *Composites Science and Technology*, 2003. **63**(11): p. 1599-1605.
10. Saether, E., S.J.V. Frankland, and B. Pipes, Transverse Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Crystals. Part I: Determination of Elastic Moduli, 2003. **63**: p. 1543.
11. Griebel, M. and J. Hamaekers, Molecular dynamics simulations of the elastic moduli of polymer-carbon nanotube composites, 2004. **70**
12. Gou, J., et al., Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites. *Computational Materials Science*, 2004. **31**(3-4): p. 225-236.
13. Zhou, X., et al., Damping Characteristics of Carbon Nanotube Based Composites. 2003. 1925-1935.
14. Tomar, V. and M. Zhou, Analyses of tensile deformation of nanocrystalline ??-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+fcc-Al composites using molecular dynamics simulations, 2007. **55**: p. 1053-1085.
15. Han, Y. and J. Elliott, Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites. *Computational Materials Science*, 2007. **39**(2): p. 315-323.
16. A. Makeev, M. and D. Srivastava, Molecular dynamics simulations of hypersonic velocity impact protection properties of CNT/aSiC composites, 2008. **68**: p. 2451-2455.
17. K. Pregler, S., B.-W. Jeong, and S. Sinnott, Ar beam modification of nanotube based composites using molecular dynamics simulations, 2008. **68**: p. 2049-2055.
18. Zhang, Q.-Q., et al., Structure-related diffusion in poly(methyl methacrylate)/polyhedral oligomeric silsesquioxanes composites: A molecular dynamics simulation study, 2009. **342**: p. 105-112.
19. Yana, J., et al., Molecular dynamics simulations of Krytox-Silica-Nafion composite for high temperature fuel cell electrolyte membranes, 2010. **51**: p. 4632-4638.

20. Montazeri, A., et al., Computational modeling of the transverse-isotropic elastic properties of single-walled carbon nanotubes, 2010. **49**: p. 544-551.
21. Song, X., et al., Molecular dynamics simulation of a novel kind of polymer composite incorporated with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), 2011. **50**: p. 3282-3289.
22. de Borbón, F. and D. Ambrosini, On the influence of van der Waals coefficient on the transverse vibration of double walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 2012. **65**: p. 504-508.
23. Ju, S.-P., et al., Investigation of thermal conductivity of graphite flake/poly (p-phenylene sulfide) composite by experimental measurement and non-equilibrium molecular dynamics simulation, 2013. **54**: p. 4702-4709.
24. Ferdous, S., F. Sarker, and A. Adnan, Role of nanoparticle dispersion and filler-matrix interface on the matrix dominated failure of rigid C60-PE nanocomposites: A molecular dynamics simulation study, 2013. **54**: p. 2565–2576.
25. Li, M., et al., Investigation the interphase formation process of carbon fiber/epoxy composites using a multiscale simulation method, 2013. **86**: p. 117-121.
26. Mahboob, M. and M. Zahabul Islam, *Molecular dynamics simulations of defective CNT-polyethylene composite systems*. *Computational Materials Science*, 2013. **79**: p. 223-229.
27. Wallace, J., et al., Molecular dynamics simulation of damage cascade creation in SiC composites containing SiC/graphite interface, 2013. **307**: p. 81–85.
28. Silvestre, N., B. Faria, and J.N. Canongia Lopes, Compressive behavior of CNT-reinforced aluminum composites using molecular dynamics, 2014. **90**: p. 16–24.
29. Abdollahzadeh Shahrababaki, E. and A. Alibeigloo, Three-dimensional free vibration of carbon nanotube-reinforced composite plates with various boundary conditions using Ritz method, 2014. **111**: p. 362–370.
30. Liu, X. and Q.-S. Yang, Plastic deformation and failure mechanisms of collapsed-carbon nanotube fibers by coarse-grained molecular dynamic simulations, 2014. **64**.
31. Sharma, S., et al., Effect of Stone–Wales and vacancy defects on elastic moduli of carbon nanotubes and their composites using molecular dynamics simulation, 2014. **86**: p. 1–8.
32. Zhang, Y., et al., Load transfer of graphene/carbon nanotube/polyethylene hybrid nanocomposite by molecular dynamics simulation, 2014. **63**: p. 27–33.
33. Güven, U., Transverse vibrations of single-walled carbon nanotubes with initial stress under magnetic field. *Composite Structures*, 2014. **114**: p. 92-98.
34. Frankland, S.J.V., et al., *The stress–strain behavior of polymer–nanotube composites from molecular dynamics simulation*. *Composites Science and Technology*, 2003. **63**(11): p. 1655-1661.
35. Zheng, Q., et al., Computational analysis of effect of modification on the interfacial characteristics of a carbon nanotube–polyethylene composite system, 2009. **255**: p. 3534-3543.
36. Haghightpanah, S., M. Bohlén, and K. Bolton, Molecular level computational studies of polyethylene and polyacrylonitrile composites containing single walled carbon nanotubes: effect of carboxylic acid functionalization on nanotube-polymer interfacial properties. *Frontiers in Chemistry*, 2014. **2**: p. 74.
37. Lu, Y.-B., et al., Modeling the interfacial behavior of carbon nanotube fiber/polyethylene composites by molecular dynamics approach. *Computational Materials Science*, 2016. **114**: p. 189-198.

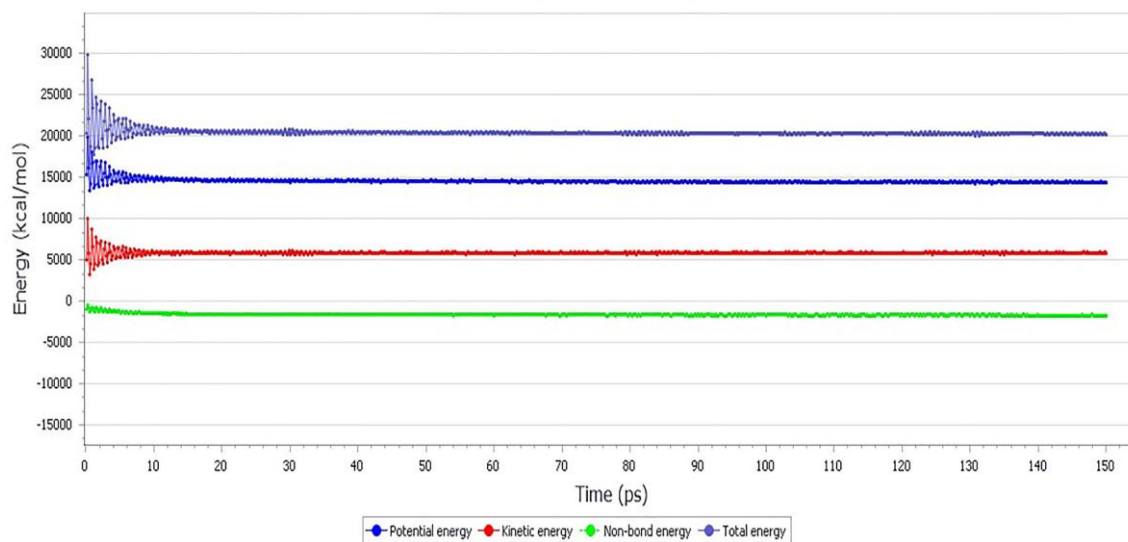
38. Lin, R.M. and C. Lu, *Modeling of interfacial friction damping of carbon nanotube-based nanocomposites*. Mechanical Systems and Signal Processing, 2010. **24**(8): p. 2996-3012.
39. Hartmann, S., O. Hölck, and B. Wunderle, *Mechanics of CNT-palladium Interfaces for Sensor Applications Simulated with Molecular Dynamics*, 2014. **3**: p. 454-460.
40. Cooper, C.A., et al., *Detachment of nanotubes from a polymer matrix*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(20): p. 3873-3875.
41. Coto, B., et al., *Influence of the geometrical properties of the carbon nanotubes on the interfacial behavior of epoxy/CNT composites: A molecular modelling approach*. Computational Materials Science, 2013. **79**: p. 99-104.
42. Barber, A.H., et al., *Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(15): p. 2283-2289.
43. Landis, C.M. and R.M. McMeeking, *A shear-lag model for a broken fiber embedded in a composite with a ductile matrix*. Composites Science and Technology, 1999. **59**(3): p. 447-457.
44. Yang, Q.-S., Q.-H. Qin, and X.-R. Peng, *Size effects in the fiber pullout test*. Composite Structures, 2003. **61**(3): p. 193-198.
45. Cooper, C.A., R.J. Young, and M. Halsall, *Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(3): p. 401-411.
46. Qian, D., et al., *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(20): p. 2868-2870.
47. Xu, X., et al., *Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon-nanotube-reinforced epoxy thin films*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(15): p. 2833-2835.
48. Cadek, M., et al., *Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes: The Role of Nanotube Surface Area*. Nano Letters, 2004. **4**(2): p. 353-356.
49. Lordi, V. and N. Yao, *Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube-polymer composites*. Journal of Materials Research, 2011. **15**(12): p. 2770-2779.
50. Thostenson, E. and T.-W. Chou, *RAPID COMMUNICATION: Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization*. 2002. **35**: L77.
51. Ji, X.L., et al., *Tensile modulus of polymer nanocomposites*. Polymer Engineering & Science, 2002. **42**(5): p. 983-993.
52. Zou, Y., et al., *Processing and properties of MWNT/HDPE composites*. Carbon, 2004. **42**(2): p. 271-277.
53. Valavala, P.K., et al., *Nonlinear multiscale modeling of polymer materials*. International Journal of Solids and Structures, 2007. **44**(3): p. 1161-1179.
54. D., B.E., W.C. C., and S.M. T., *Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea-formaldehyde resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(14): p. 3220-3227.
55. Barbero, E.J., *Finite Element Analysis of Composite Materials Using ANSYS®*, Second Edition. 2013: Taylor & Francis.
56. Hashin, Z. and S. Shtrikman, *A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1963. **11**(2): p. 127-140.



57. Hu, H., L. Onyebueke, and A. Abatan, *Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2010. **9**(4): p. 45.
58. Wang, J. and R. Pyrz, Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites—part I: basic theory and formulas. Composites Science and Technology, 2004. **64**(7): p. 925-934.
59. Haghghat, M., A. Zadhoush, and S. Nouri Khorasani, Physicomechanical properties of alpha-cellulose-filled styrene-butadiene rubber composites, 2005. **96**: p. 2203-2211.
60. Gardner, J.P., *MIcromechanical modeling of composite materials in finite element analysis using an embedded cell approach*. 1994, Massachusetts Institute of Technology.
61. Ryu, S.-R. and D.-J. Lee, Effects of fiber aspect ratio, fiber content, and bonding agent on tensile and tear properties of short-fiber reinforced rubber. KSME International Journal, 2001. **15**(1): p. 35-43.
62. Benveniste, Y., A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. Mechanics of Materials, 1987. **6**(2): p. 147-157.
63. Mori, T. and K. Tanaka, Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. Acta Metallurgica, 1973. **21**(5): p. 571-574.
64. Odegard, G.M., R.B. Pipes, and P. Hubert, *Comparison of two models of SWCN polymer composites*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(7): p. 1011-1020.
65. Tandon, G.P. and G.J. Weng, The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. Polymer Composites, 1984. **5**(4): p. 327-333.
66. Barbero, E.J., *Finite element analysis of composite materials using ANSYS®*. 2013: CRC press.
67. Dunn, M.L. and H. Ledbetter, *Elastic Moduli of Composites Reinforced by Multiphase Particles*. Journal of Applied Mechanics, 1995. **62**(4): p. 1023-1028.
68. J. Alder, B. and T. E. J. Wainwright, *Phase Transition for a Hard Sphere System*, 1957. **27**: p. 1208.
69. Impey, R.W., P.A. Madden, and D.J. Tildesley, *On the calculation of the orientational correlation parameter g 2*. Molecular Physics, 1981. **44**(6): p. 1319-1334.
70. Metropolis, N., et al., *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. The Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(6): p. 1087-1092.
- ۷۱- نیک عمل م، واعظ ا و لهراسی ا، «آشنایی با روشهای شبیه سازی در فیزیک»، (۱۳۸۶)، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف: تهران.
72. Powles, J.G., *The liquid-vapour coexistence line for Lennard-Jones-type fluids*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1984. **126**(1): p. 289-299.
73. Berendsen, H.J.C., et al., *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. The Journal of Chemical Physics, 1984. **81**(8): p. 3684-3690.
74. Andersen, H.C., *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. The Journal of Chemical Physics, 1980. **72**(4): p. 2384-2393.
75. Nosé, S., A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. The Journal of Chemical Physics, 1984. **81**(1): p. 511-519.
76. Hoover, W.G., *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Physical Review A, 1985. **31**(3): p. 1695-1697.

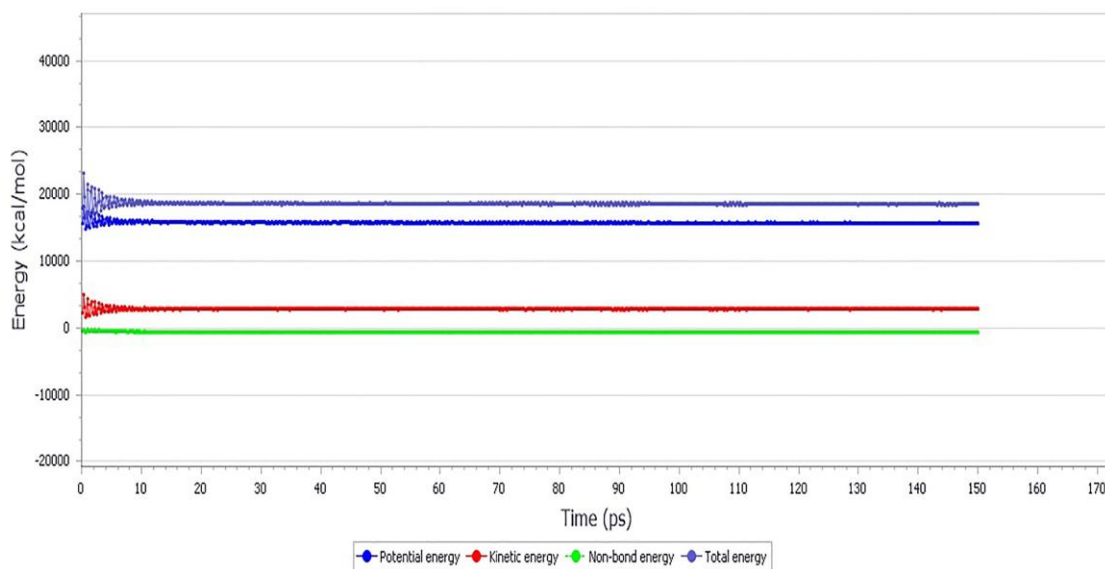
77. Yang, J., et al., COMPASS Force Field for 14 Inorganic Molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub>, in Liquid Phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(20): p. 4951-4957.
78. Sun, H., P. Ren, and J.R. Fried, *The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes*. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998. **8**(1): p. 229-246.
79. Hossain, D., et al., Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, 2010. **51**(25): p. 6071-6083.
80. Harik, V.M., Ranges of applicability for the continuum beam model in the mechanics of carbon nanotubes and nanorods. *Solid State Communications*, 2001. **120**(7): p. 331-335.
81. Crist, B., C.J. Fisher, and P.R. Howard, *Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress*. *Macromolecules*, 1989. **22**(4): p. 1709-1718.
82. Yao, Z., et al., *Mechanical properties of carbon nanotube by molecular dynamics simulation*. *Computational Materials Science*, 2001. **22**(3): p. 180-184.
83. Jin, Y. and F.G. Yuan, *Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes*. *Composites Science and Technology*, 2003. **63**(11): p. 1507-1515.

Forcite Dynamics Energies



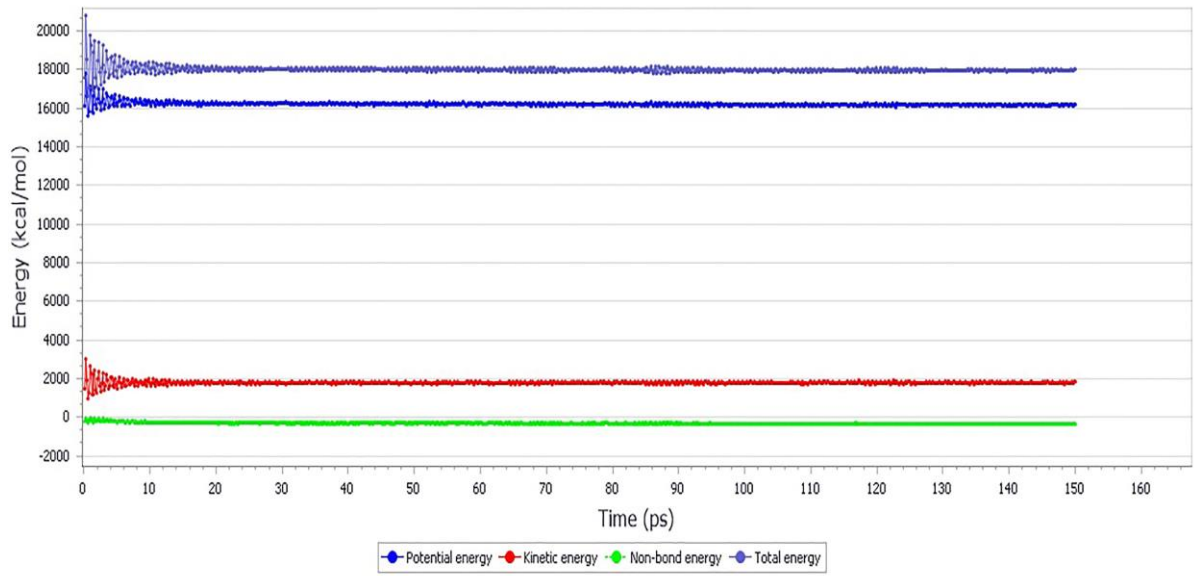
شکل الف- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.02$

Forcite Dynamics Energies



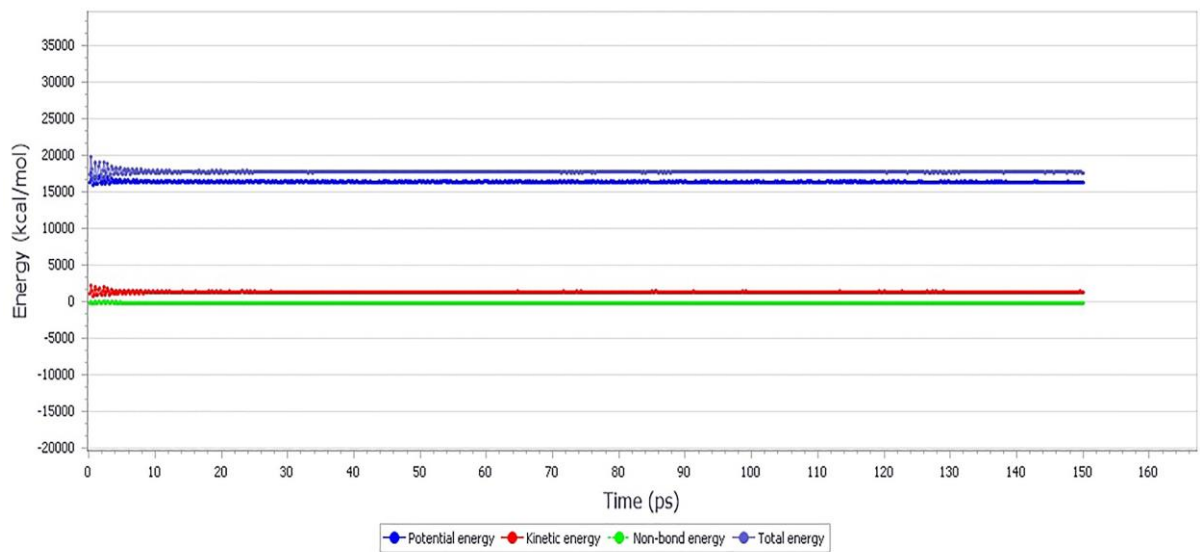
شکل ب- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.04$

### Forcite Dynamics Energies



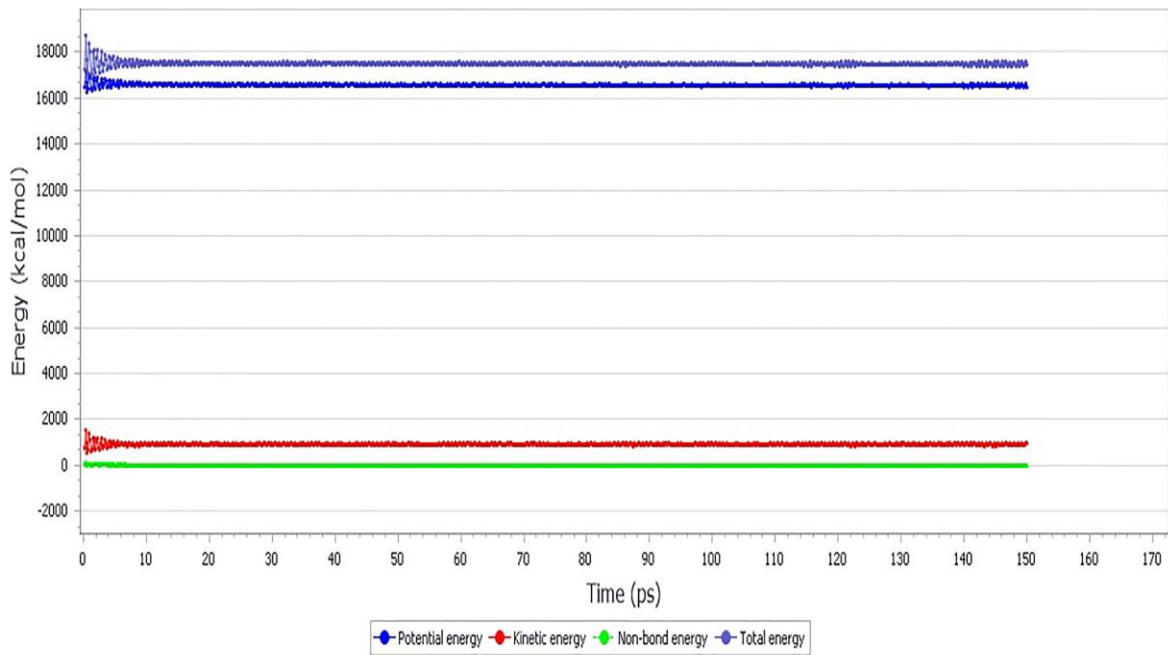
شکل ج- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.06$

### Forcite Dynamics Energies



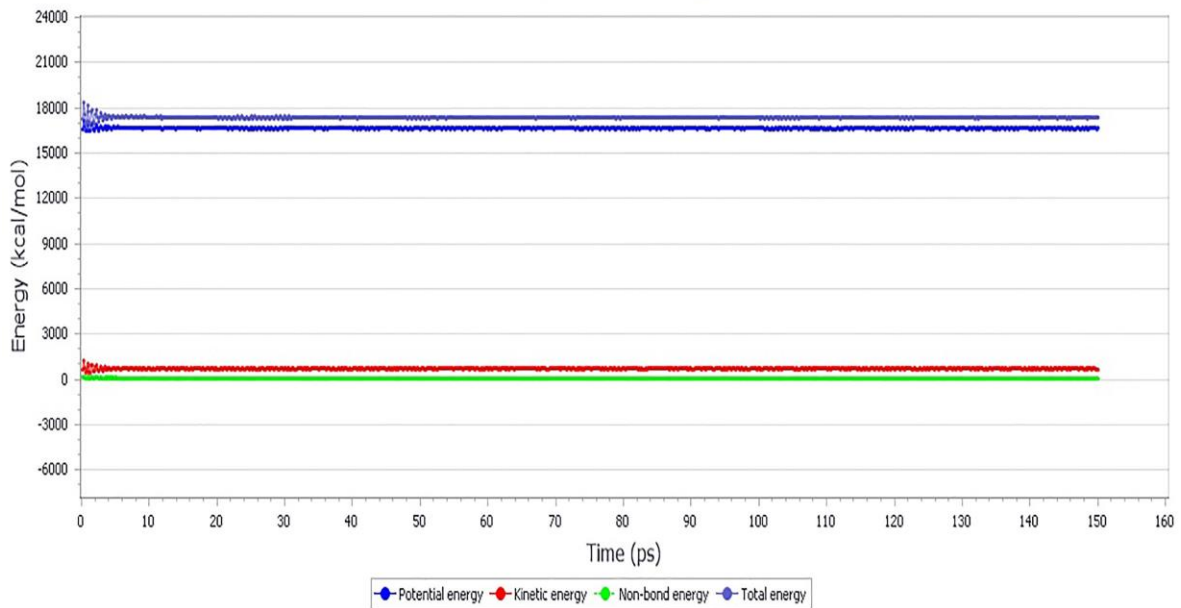
شکل د- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.08$

### Forcite Dynamics Energies



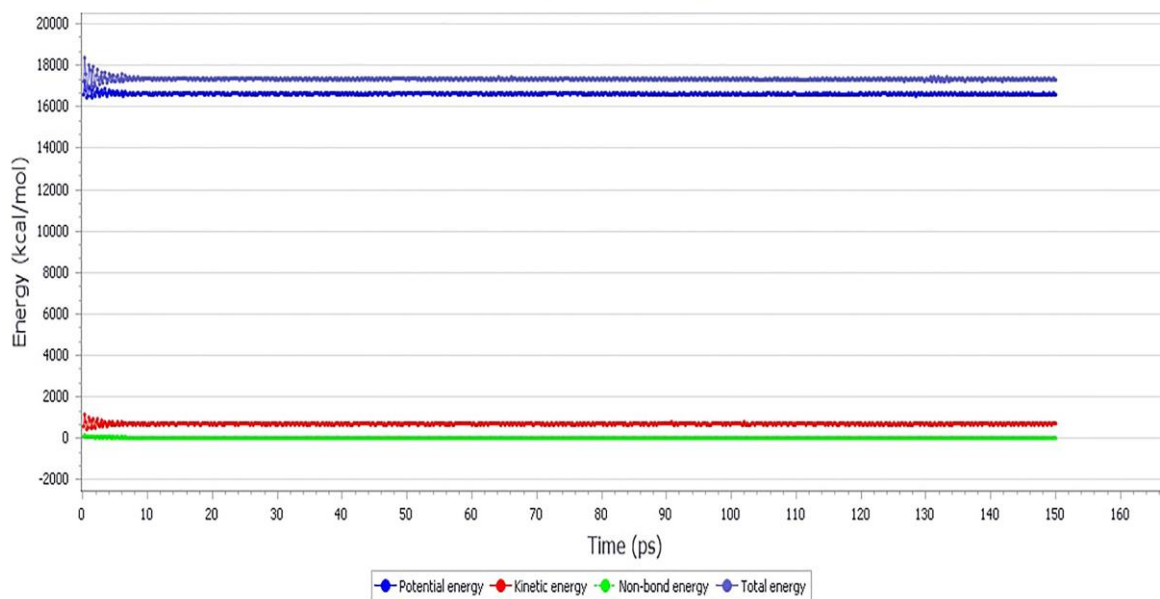
شکل ر- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.10$

### Forcite Dynamics Energies



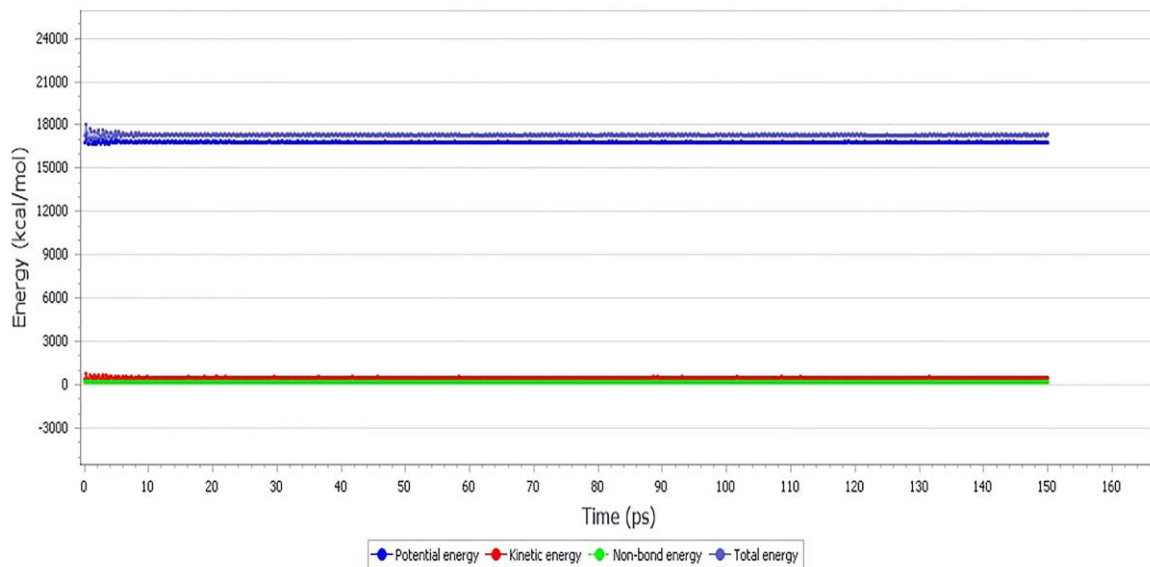
شکل ز- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.12$

### Forcite Dynamics Energies



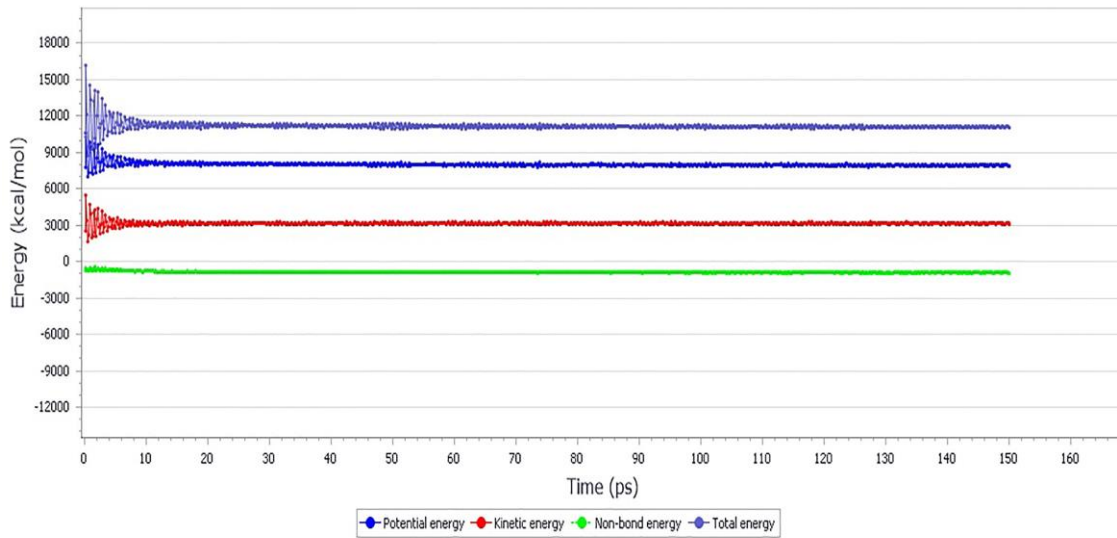
شکل ک- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.14$

### Forcite Dynamics Energies



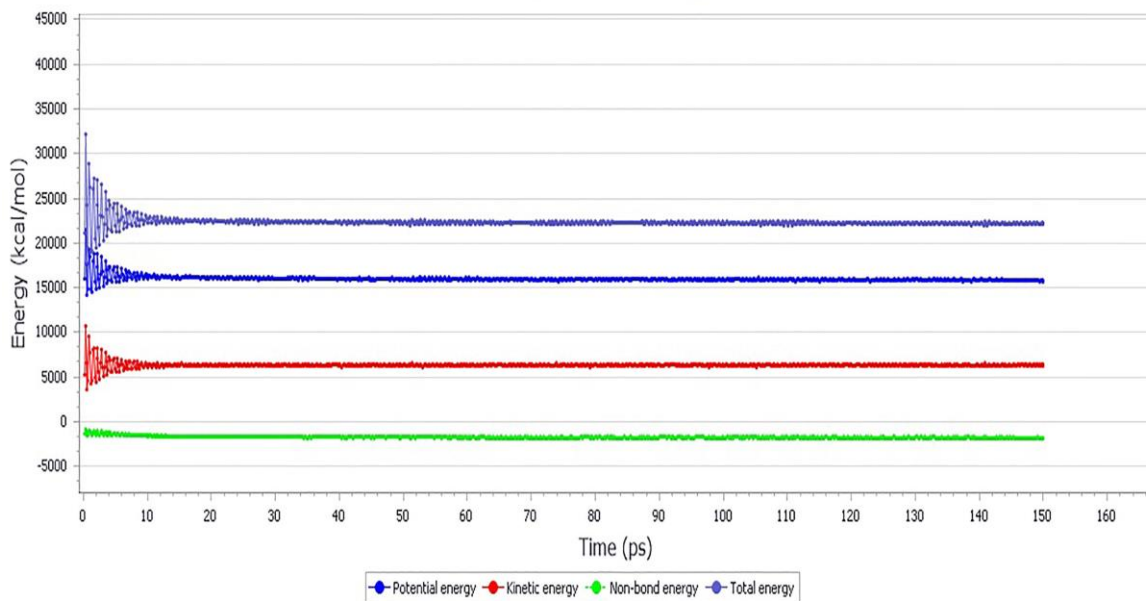
شکل ل- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $V_f = 0.16$

### Forcite Dynamics Energies



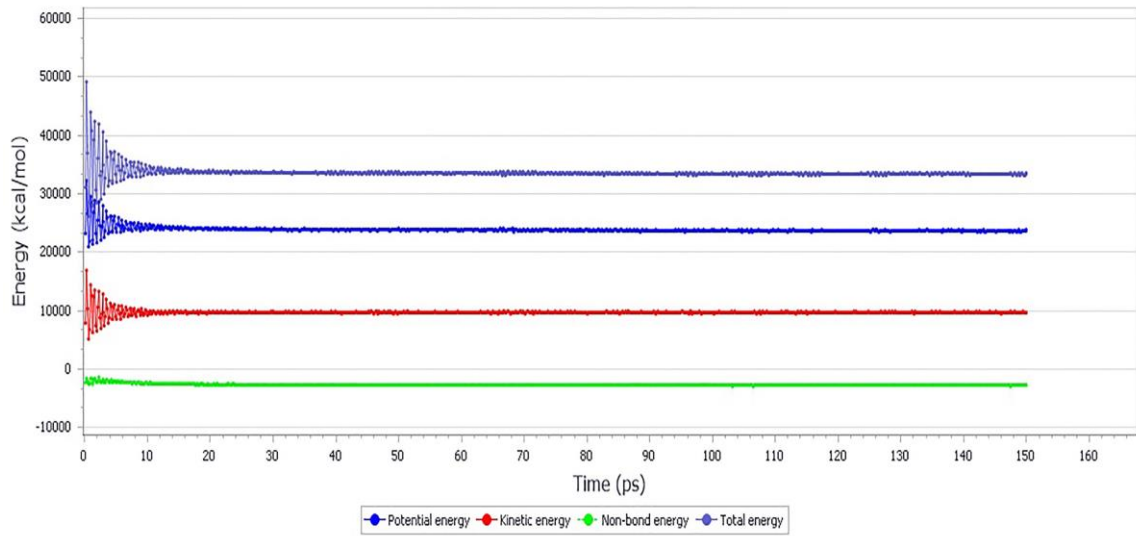
شکل م- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $I/d=5$

### Forcite Dynamics Energies



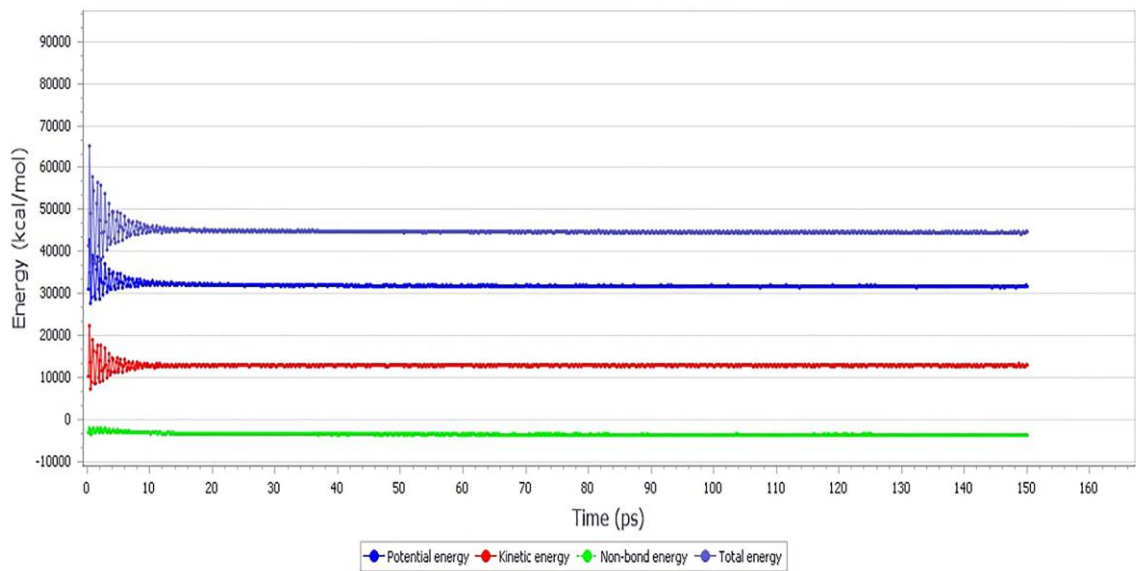
شکل ن- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $I/d=10$

### Forcite Dynamics Energies



شکل ه- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $I/d=15$

### Forcite Dynamics Energies



شکل ی- نمودار تغییرات انرژی بر حسب زمان در انسامبل NPT در  $I/d=20$



## **Abstract**

In this work, an attempt was made to study the mechanical properties of polyethylene composites reinforced with single walled-carbon nanotubes. The aim of this study was to investigate the effect of volume fraction and aspect ratio of CNT on mechanical properties of composite. Molecular dynamics simulation was used for this purpose. First, a relaxed structure from Polyethylene and another relaxed structure of nanocomposite was obtained. Then a strain of about 0.5% was applied to the simulation cell to obtain longitudinal and transverse elastic modulus and longitudinal shear modulus. The results of the molecular dynamics simulation showed that the elastic properties of the composite improved along the orientation of the fibers. Young's modulus and shear modulus of composites increased after adding more nanotubes. Finally, the values obtained from the molecular dynamics simulation, related to the Young's modulus and the shear modulus of the composite, were compared with the values obtained from the Rule of Mixture, periodic microstructure model, the Halphin-Tsai and Mori-Tanaka, indicating a slight divergence between the results of the molecular dynamics and the mathematical models.

**Keywords:** Composite, Polyethylene, Single Walled-carbon nanotube, Mathematical Modeling, Molecular dynamics Simulation, Young modulus, Shear modulus



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemical and Materials Engineering**

M.Sc. Thesis in Composite Engineering

**Study of Effect of Volume Fraction and Aspect Ratio of Carbon Nanotube in  
Polyethylene Matrix on Strength and Elastic Modulus of Composite by  
Molecular Dynamics Simulation**

**By: Peyman Karimi**

**Supervisor:**

**Dr. Arash Yazdani**

**September 2018**