مقدمه‌ای بر محاسبه خواص ترمودینامیکی سیستم‌های نانو به روش دینامیک مولکولی

مهدی یوسفی، فرزانه فیضی*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: **feyzi@iust.ac.ir**

چکیده

این مقاله به یکی از جنبه‌های مهم در زمینه نانو تکنولوژی با عنوان ترمودینامیک در سیستم‌های نانو پرداخته است. نانوتکنولوژی بدون شک یکی از مهمترین علوم قرن حاضر به شمار می‌آید و برای پیشرفت در آن درک کافی و جامع از قوانین ترمودینامیکی حاکم بر سیستم‌های کوچک ضرورت دارد. این مقاله ابتدا به اختصار به معرفی سیستم‌های کوچک در ابعاد نانو پرداخته و پس از آن با نگاه مختصری به اهمیت نیروهای بین مولکولی و روش اندازه‌گیری آن مبحث ترمودینامیک سیستم‌های نانو را مطرح می‌نماید. یکی از روش‌های محاسبه توابع ترمودینامیکی روش‌های مبتنی بر شبیه سازی مولکولی است که خود به دو دسته روش مونت کارلو و دینامیک مولکولی تقسیم می‌شود. روش دینامیک مولکولی و محاسبه توابع ترمودینامیکی به این روش به طور اختصار در این کار معرفی می‌شود. از مهمترین خصوصیات سیستم‌های نانو این است که آن دسته از توابع ترمودینامیکی که در مقیاس ماکروسکوپی شدتی محسوب می‌شوند در مقیاس نانو شدتی نبوده و تابع مقدار و یا به عبارت دیگر تعداد مولکول‌های سیستم هستند و لذا مقداری محسوب می‌شوند. در این کار این توابع معرفی و در باره غیر شدتی بودن این خصوصیات توضیح داده خواهد شد.

کلمات کلیدی: ترمودینامیک سیستم‌های نانو، دینامیک مولکولی، پتانسیل ونیروهای بین مولکولی، غیرمقداری و غیرشدتی بودن خواص

۱- مقدمه

موضوع نانو تکنولوژی به دست آوردن قوانین حاکم بر ساختارهایی است که از سطح اتم شروع شده و منجر به ساختارهای بزرگتر می‌شوند، یا به عبارت دیگر، کوچک کردن سیستم‌های بزرگ به سیستم‌های درابعاد نانو است. برای رسیدن به این هدف گسترش دانش در زمینه ترمودینامیک سیستم‌های کوچک ضرورت دارد. روابط ترمودینامیک و مکانیک آماری برای سیستم‌های ماکروسکوپی شناخته شده هستند و روابط ریاضی میان خواص ترمودینامیکی در این سیستم‌ها به خوبی به دست آمده است. ولیکن روابط پایه ترمودینامیک و مکانیک آماری مربوط به سیستم‌های نانو به تازگی فرمولبندی شده اند [۱].

اولین بار، مبانی ترمودینامیک در سیستم‌های کوچک را هیل در

سالهای ۱۹۶۳و۱۹۶۴ بررسی کرد [۳و۲]. هیل، ترمودینامیک شیمیایی مخلوط ها، ذرات کلوییدی، پلیمرها و ماکرومولکول‌ها را مورد بررسی قرار داد. ترمودینامیک مربوط به سیستم‌های کوچک، شبیه سیستم‌های ماکروسکوپی است. با این حال روابط موجود در سیستم‌های ماکروسکوپی قابل کاربرد در سیستم‌های کوچک نیستند. ساده ترین سیستمی که در مقیاس نانو می‌توان در نظر گرفت یک ذره و یا یک اتم است. موقعیت این ذره را می‌توان به وسیله سه بعد مکانی و سه بعد مومنتومی مشخص کرد. هر چه تعداد ذرات بیشتر شود تعداد متغیرهای لازم برای شناسایی سیستم نیز بیشتر می‌شود. در واقع، بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم‌های نانو به علت نسبت سطح به حجم بالا، اندازه کوچک، هندسه محیط و اثرات سطحی، بسیار پیچیده است[۴].

۲- تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی در سیستم‌های نانو

نیروهای بین مولکولی اکثراً از طریق تابع انرژی پتانسیل بین مولکول‌ها بیان می‌شود. در واقع نیروهای بین مولکولی مشتق تابع انرژی پتانسِل بین دو مولکول نسبت به فاصله بین آنها است. تابع انرژی پتانسیل جمع اثرات ناشی از پتانسیل دافعه، جاذبه، پتانسیل حاصل از گشتاور دوقطبی و چهار قطبی و انرژی حاصل شده از القای میدان الکتریکی یک مولکول در مولکول دیگر و... است[۱و۵]. یکی از معروف ترین و پر کاربردترین مدل‌های انرژی پتانسیل بین مولکولی و بین اتمی، مدل لنارد- جونز است که طبق رابطه (۱) بیان می‌شود. این مدل، تنها پتانسیل مربوط به نیروهای دافعه و جاذبه ناشی از پراکندگی را در نظر گرفته و بنا بر این در رابطه مربوط به آن، تابع انرژی پتانسیل، تنها تابع فاصله بین دو مولکول است.

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (۱)$$

در رابطه فوق U تابع انرژی پتانسیل، r فاصله مراکز دو مولکول از یکدیگر، ε انرژی پتانسیل مینیمم و σ فاصله بین مولکولی در موقعیتی است که مقدار پتانسیل، مساوی صفر است. معادله (۱) بر اساس دانش‌های آماری به دست آمده از بر هم کنش میان دو ذره در یک سیستم ماکروسکوپی که شامل تعداد زیادی از ذرات است، به دست آمده است. چنین اطلاعاتی نمی‌تواند حاوی دقت کافی در مورد سیستم‌های نانو باشد زیرا تعداد ذرات در این سیستم‌ها محدود است و صحت تکنیک‌های متوسط آماری موجود نمی‌تواند برای آنها کاملاً دقیق باشد. نیروهای بین مولکولی و توابع پتانسیلی برای مولکول های کروی به فاصله بین مولکولی و در حالتی که مولکول‌ها کروی نباشند، به جهت گیری‌های آنها نسبت به یکدیگر در سه بعد فضا نیز بستگی دارد [۵].

۲-۱ به دست آوردن توابع انرژی پتانسیل به روش اندازه‌گیری‌های تجربی

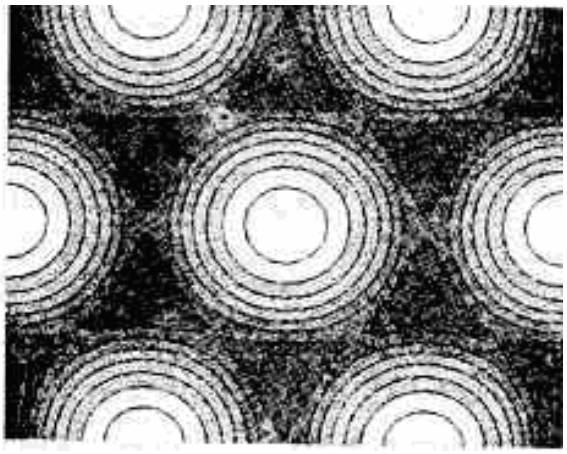
برای به دست آوردن تابع انرژی پتانسیل در سیستم‌های نانو رویکردهای مختلفی وجود دارد. می‌توان از استراتژی بالا به پایین استفاده کرد. یعنی از اطلاعات تجربی به دست آمده توسط دستگاه‌های موجود در سیستم‌های نانو، یک مدل برای مولکول‌ها و خوشه‌های مختلف به دست آورد. برای مولکول‌های پیچیده و ماکرومولکول‌ها تابع انرژی پتانسیل مستقیماً از اندازه گیری‌های دستگاه *AFM*[1] به دست می‌آید. برای مثال، برای به دست آوردن مدل پتانسیل در فازهای کندانس مانند مولکول‌های C_{60} از *AFM* استفاده می‌شود. این دستگاه تمام بر جستگی‌های سطح و نوع پیوندهای موجود در سطح را که از نوع کووالانسی و یا غیر کووالانسی (وان دروالس، پیوندهای هیدروژنی، یونی و...) را بررسی می‌کند و یک تصویر از مراحل نقشه برداری ایجاد می‌کند که وضوح تصاویر اغلب در حدود زیر نانومتر است[۱و۶].

با توجه به اطلاعات تجربی به دست آمده از دستگاه *AFM* معمولاً یک رابطه ناخطی میان تابع انرژی پتانسیل با فاصله بین اتم‌ها در نظر گرفته می‌شود.

$$U(r_{i,j}) = \sum_{i,j} c_{ij}\, f(r_{i,j}) \qquad (۲)$$

در رابطه (۲)، پارامترهای c_{ij} از طریق اندازه گیری‌های تجربی به دست می‌آیند، و f تابعی است که تنها تابع فاصله بین اتم‌ها است. اما می‌توان تابع انرژی پتانسیل را با برهم کنش‌های درجات بالاتر (دو، سه و..) در نظر گرفت، و عواملی مانند زاویه انحراف، پیچیدگی و چرخش را نیز مد نظر قرار داد.

1. Atomic Force Microscope



شکل ۱- تصویر گرفته شده بوسیله *AFM* در دو بعد [۱]

شکل (۱) یک نمونه تصویر ایجاد شده توسط *AFM* است. مناطق تیره، نشان دهندهٔ نیروهای ضعیف‌تر و مناطق روشن، نشان دهندهٔ نیروهای قوی‌تر است. به طور مشابه، شکل‌های کاملاً پیچیده‌ای برای پتانسیل برهم کنش بین مولکولی موجودند که در انتخاب یک مدل مناسب برای تابع انرژی پتانسیل کمک می‌کنند[۷و۱].

۲-۲ مدل‌های نظری پتانسیل برای سیستم‌های نانو

برای به دست آوردن تابع انرژی پتانسیل می‌توان از پایین به بالا حرکت کرد و با استفاده از روش‌های اولیه مانند نظریه تابعیت دانسیته، وتکنیک‌های شیمیایی کوانتوم، سطوح پتانسیل برای مولکول‌های ساده را به دست آورد. در این گونه روش‌ها با به دست آوردن یک مدل برای پتانسیل و امتحان کردن آن برای مولکول‌های بزرگتر، نیاز به وارد کردن پارامترهای تجربی نداریم [۱].

برای اتم‌ها و مولکول‌های ساده روش‌های محاسباتی به دست آمده از مکانیک کوانتومی معمولاً دارای دقت کافی جهت پیش‌بینی تابع انرژی پتانسیل می‌باشند. اما در مولکول‌های پیچیده این محاسبات، با مشکل همراه است. فرایندهایی که در بالا نام برده شدند برای سیستم‌هایی که ازحدود چند صد اتم و یا مولکول تشکیل شده و یا برای ماکرومولکول‌ها که تابع انرژی پتانسیل برای آنها موجود نیست، مناسب‌اند. برای مطالعه نانو ساختارهایی که شامل چندین صد تا چندین میلیون اتم که شامل سیستم ماکروسکوپی می‌شوند، استفاده از پتانسیل پدیده‌شناختی[1] مناسب است [۱].

در پتانسیل پدیده‌شناختی یک معادله ریاضی انتخاب می‌کنند و پارامترهای ناشناخته آن را به روش‌های گوناگون مانند استفاده از آزمایش و استفاده از خواص سیستم به دست می‌آورند. پتانسیل پدیده‌شناختی می‌بایستی از توان کافی جهت مدل کردن انرژی و دینامیک ساختارهای نانو برخوردار باشد. مقدار زیادی از تلاش محققین در سال‌های اخیر، جهت گسترش پتانسیل بین مولکولی پدیده‌شناختی برای گروه‌های مختلفی از مواد، مانند فلزات، نیمه فلزات، مولکول‌ها و اتم‌های آلی صرف شده است. از این توابع پتانسیل می‌توان به مدل ساتن- چن[2] برای پتانسیل میان فلزات اشاره کرد[۸و۱].

۳- قوانین ترمودینامیک در سیستم‌های نانو

برای اینکه بتوان ترمودینامیک آماری را به سیستم‌های نانو گسترش داد باید به قوانین پایه در ترمودینامیک برگشت و یک فرمولبندی جدید برای سیستم‌های نانو به دست آورد. خصوصیات ساختاری در سیستم‌های نانو پویا است. در سیستم‌های نانو، همزیستی فازها در تمام محدودهٔ دما و فشار انجام نمی‌شود. فشار در سیستم‌های نانو را در همه جهات نمی‌توان یکسان در نظر گرفت. قانون فازی گیبس در این مقیاس ارزش خود را از دست می‌دهد. بنابراین جهت فرمولبندی ترمودینامیک در سیستم‌های نانو باید قوانین پایه در ترمودینامیک را برای سیستم‌های کوچک گسترش داد.

قانون صفرم ترمودینامیک در مورد دمای مطلق است. دما در سیستم‌های نانو نوسانات وسیع نسبت به مکان و زمان دارد که این نوسانات گاه از اندازهٔ سیستم بزرگتر می‌شود. همان طور که می دانیم، حالت تعادل حالتی است که در آن هیچ گونه تغییرات قابل رؤیت در دما، فشار و انرژی سیستم با توجه به زمان مشاهده نشود. در سیستم‌های نانو، به این علّت که نوسانات، قابل صرفنظر کردن نیستند، تعریف مفاهیمی مانند تعادل شیمیایی، مکانیکی و گرمایی مشکل خواهد بود [۹و۱].

قانون اول ترمودینامیک یک بیان ساده از قانون بقای جرم و انرژی است. قانون اول برای سیستم‌های بسته به صورت معادله (۳) است. $P_{ii}^{ext}(i=x,y,z)$ تانسور فشار است که در سه جهت به عنوان فشار محیط به سیستم اعمال می‌شود و $d\varepsilon_{ii}$ تغییر در حجم بواسطه

1. Phenomenological Potential

2. Sutton-Chen

فشار بیرونی است. δQ گرمای مبادله شده، V حجم سیستم و dE تغییرات انرژی درونی سیستم است.

$$dE = \delta Q - \sum_i P_{ii}^{ext} d\varepsilon_{ii} V \qquad (۳)$$

در سیستم‌های نانو، کار، نتیجهٔ حرکت دستجمعی مجموعه ای از ذرات است که از تغییرات سطوح انرژی در ذرات بوجود می‌آیند. گرما نوعی از انرژی بدون هرگونه تغییر قابل دیدن در مقیاس نانو است ولی، حرکت انتقالی و تصادفی میان مولکول‌ها و اتم‌ها، و همچنین چرخش و ارتعاش در مرزهای سیستم ایجاد می‌کند[۱].

قانون دوم ترمودینامیک یک سیستم بسته ماکروسکوپی، برای سیستم‌های نانو نیز قابل کاربرد است.

$$dS \geq \frac{dE}{T_{ext}} + \frac{1}{T}\sum_i P_{ii}^{ext} d\varepsilon_{ii} V \qquad (۴)$$

در رابطه (۴) dS تغییرات آنتروپی سیستم است. باید دقت کرد که به علت غیر مقداری بودن سیستم‌های نانو، آنتروپی ممکن است یک تابع آماری جدید فرض شود. در واقع به علت صادق نبودن خواص مقداری و شدتی در سیستم‌های نانو لازم است مکانیک آماری موجود در این سیستم‌ها را دوباره فرمولبندی کرد. به همین دلیل، فرمول آنتروپی تسالیس، که در قسمت بعد معرفی شده، برای این سیستم‌ها در نظرگرفته می‌شود. به هر حال، به واسطه نوسانات، تعریف حالت تعادلی به آن صورت که برای سیستم‌های بزرگ وجود دارد، مشکل خواهد بود.

قانون سوم ترمودینامیک دربارهٔ دمای صفر مطلق است و بیان می‌کند که کلیه مواد در دمای صفر مطلق تنها در یک حالت ممکن وجود دارند. به نظر می‌رسد که رسیدن به دمای صفر مطلق در سیستم‌های نانو به علت نوسانات موجود در این سیستم‌ها ناممکن است. با این حال، در این حالت، ممکن است نوسانات موجود در سیستم‌های نانو میرا شوند، در نتیجه چنین سیستم‌هایی تمایل بیشتری برای رسیدن به صفر مطلق، در مقایسه با سیستم‌های ماکروسکوپی، دارند [۱].

۴- مکانیک آماری در سیستم‌های نانو

هدف مکانیک آماری، تولید ابزاری است که بتواند محاسبات ویژگی‌ها و ساختارهای محلی سیالات و جامدات را انجام دهد. پیشرفت چنین ابزاری، با توجه به مکانیک آماری، به دو فاکتور: ۱- دقت در خواص مولکولی و بین مولکولی و پارامترهای قابل دسترس برای مواد و ۲- دقت در نظریه مکانیک آماری استفاده شده برای انجام محاسبات، بستگی دارد. در ترمودینامیک کلاسیکی متغیرها به دو دسته شدتی و مقداری تقسیم می‌شوند. در سیستم‌های نانو به علت نوسانات موجود، قوانین مربوط به تعریف خواص شدتی و غیر شدتی درست به نظر نمی‌رسند. تابع همگن اویلر که در رابطه (۵) آورده شده است برای تشخیص خواص شدتی و غیر شدتی به کار می‌رود. در صورتی که مقدارثابت اویلر λ برابر با صفر باشد معرف خاصیت شدتی و در غیر این صورت، معرف خاصیت مقداری است. اما در سیستم‌های نانو λ با توجه به اندازه و طبیعت سیستم می‌تواند مقادیر ناصحیح را برای خود انتخاب کند[۱].

$$f(tx1, tx2, tx3, ...) = t^{\lambda} f(x1, x2, x3, ...) \qquad (۵)$$

۴-۱ فرمول تسالیس برای آنتروپی

در قرن ۱۹ بولتسمان قانون دوم ترمودینامیک را با این فرض که مواد از ذراتی مانند اتم و مولکول تشکیل شده اند، و با توجه به قوانین مکانیک آماری، به دست آورد و با استفاده از اصل یکسان بودن احتمالات بیان کرد که چگونه خواص اتم‌ها می‌توانند خصوصیت ماده را تعیین کنند. خاصیت جمع پذیر بودن آنتروپی از مشکلات قانون بولتسمان بود. بعدها گیبس آن را برای حالتی که احتمالات، برابر نباشند گسترش داد، که به فرمول گیبس- بولتسمان مشهور شد.

$$S = -k\sum_{i=1}^{w} p_i \ln p_i \qquad (۶)$$

در این رابطه k ثابت بولتسمان، p_i احتمال قرار گرفتن سیستم در وضعیت i و w تمام حالت‌های میکروسکوپی در دسترس برای سیستم است. اما سیستم‌های نانو غیر مقداری هستند و مکانیک آماری غیر مقداری برای این سیستم‌ها باید در نظر گرفته شود. برای غلبه بر مشکلات سیستم‌های غیر مقداری یک رابطه آماری جدید توسط تسالیس مطرح شد [۱۰و۱۱].

$$S_q = k\frac{1-\sum_{i=1}^{w} p_i^q}{q-1}\left(\sum_{i=1}^{w} p_i = 1, q \in \Re\right) \quad (۷)$$

در معادله (۷)، q شاخص آنتروپی است که غیر مقداری بودن سیستم نانو را مشخص می‌کند. معادله تسالیس را می‌توان برای احتمال وقوع یکسان $p_i = \frac{1}{w}$ و حالت‌های مختلف دیگر به دست آورد.

شاخص آنتروپی درجه غیر مقداری بودن یک متغیر را مشخص می‌کند به طوری که برای حالت $q>1$ متغیر، فوق مقداری و برای $q<1$ متغیر، تحت مقداری خوانده می‌شود. معادله بیان آنتروپی توسط تسالیس در بسیاری از سیستم‌هایی که در ابعاد نانو هستند به کار می‌رود. به عبارت دیگر معادله تسالیس برای آنتروپی، جهت وفق دادن خواص فیزیکی بسیاری از سیستم‌های غیرمقداری با توجه به قانون دوم ترمودینامیک، به کار می‌رود.

به غیر از اساس ترمودینامیک آماری، سیستم‌های کوچک را می‌توان بر مبنای ترمودینامیک ماکروسکوپی نیز بررسی کرد. برای این سیستم‌ها با توجه به کوچکی، قوانین ترمودینامیک سیستم‌های ماکروسکوپی مناسب نیستند، اما آنقدر بزرگ هستند که خواص مقداری آنها را می‌توان بدون نوسانات به صورت متغیّر پیوسته، به دست آورد. رویکرد اصلی به این صورت است که با افزودن جملات تصحیحی به روابط ترمودینامیک مانند اثرات سطح، لبه‌ها و چرخش، معادلات برای سیستم‌های کوچک به دست می‌آیند[۱۲].

۵- شبیه سازی مولکولی در سیستم‌های نانو

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی در سیستم‌های نانو می‌توان از روش‌های شبیه‌سازی مولکولی مانند مونت‌کارلو و دینامیک‌مولکولی استفاده کرد. روش‌های شبیه‌سازی مونت‌کارلو جهت شبیه‌سازی در مورد پدیده‌های فیزیکی پیچیده و مختلف مانند محاسبهٔ خواص ترمودینامیکی، پیش‌بینی چگونگی انتقال‌فاز، خودآرایی، ساختارهای - متوسط حرارتی و توزیع بار، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش مونت-کارلو را می‌توان به مونت‌کارلوی کلاسیکی، مونت‌کارلوی کوانتومی و مونت‌کارلوی حجمی دسته‌بندی کرد. در مونت‌کارلوی کلاسیکی از توزیع کلاسیکی بولتسمان به عنوان نقطه شروع جهت انجام محاسبات خواص مختلف استفاده می‌شود. در روش شبیه سازی مونت‌کارلو کوانتومی، انرژی‌های مکانیک کوانتومی، توابع موج و ساختارهای الکترونیکی را می‌توان با استفاده از معادله شرودینگر محاسبه کرد. مونت‌کارلوی حجمی جهت محاسبه حجم مولکول و سطح مکان-فازی مولکول‌های نمونه، به کار می‌رود. روش مونت‌کارلو از اعداد تصادفی استفاده می‌کند و اولین بار زمانی که انفجار بمب اتم را بررسی می‌کردند مورد استفاده قرار گرفت. اگر چه پایه ریاضی و فیزیک در روش مونت کارلو ممکن است از شفافیت کمتری نسبت به روش دینامیک مولکولی برخوردار باشد اما مونت کارلو، در مقایسه با دینامیک مولکولی، از لحاظ برنامه نویسی کامپیوتری ساده‌تر است. از طرف دیگر، روش مونت کارلو برای سیستم‌هایی که در مورد آنها به دست آوردن نیرو و تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی مشکل است، مناسب تر است [۱۴و۱۳]. در این مقاله به صورت اختصار به معرفی روش دینامیک مولکولی می پردازیم.

۵-۱ معرفی روش دینامیک مولکولی

روش دینامیک مولکولی براساس قوانین فیزیک نیوتن استوار است. اولین بار آلدر در سال ۱۹۵۰ از دینامیک مولکولی برای شبیه‌سازی سیالات کره سخت به کمک کامپیوتر در سیستم‌های ماکروسکوپی استفاده کرد[۱۵]. روش دینامیک مولکولی برای محاسبه خواص تعادلی و انتقالی مناسب است. در این روش زمان تعادل را بخوبی می-توان تشخیص داد.

۵-۱-۱ دینامیک هامیلتونی

اگرچه مکان و نیروهای وارد بر هر مولکول با زمان تغییر می‌کند، اما می‌توان تابعی از مکان و نیروهای وارد بر هر مولکول را تعریف کرد که با زمان ثابت است. این تابع، هامیلتونی نامیده می شود. برای سیستم‌های ایزوله یا منزوی (سیستم‌های میکروکانونیکال) انرژی کل سیستم، یا به عبارت دیگر، مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل آن با زمان ثابت است. در واقع هامیلتونی H همان انرژی کل یا E است که طبق رابطه زیر بیان می شود.

$$H(r^N, p^N) = \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2 + U(r^N) = E \quad (۸)$$

با مشتق گرفتن از معادله (۸) و با توجه به اینکه انرژی کل با زمان

ثابت است می توان معادلات حرکت هامیلتونی(۹) و (۱۰) را به دست آورد[۱۴].

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} = \dot{r}_i \qquad (۹)$$

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = \frac{\partial U}{\partial r_i} = -\dot{p}_i \qquad (۱۰)$$

در روابط (۸) الی (۱۰) p_i مومنتوم (تکانه) مربوط به مولکول i، m جرم مولکول i، r موقعیت مکانی مولکول i، U تابع انرژی پتانسیل و E انرژی کل سیستم است.

۵-۱-۲ انتگرال‌گیری از تابع حرکت نیوتن و به دست آوردن مسیر فازی[1]

جهت انتگرال‌گیری عددی از تابع حرکت نیوتن با استفاده از بسط تیلور، می‌توان مکان وسرعت در لحظه بعدی را به صورت تابعی از مکان، سرعت، شتاب و مشتق‌های بالاتر از مکان نشان داد.

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \Delta t\, v(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} a(t) + \frac{(\Delta t)^3}{6} b(t) + O(\Delta t^4)$$
$$v(t+\Delta t) = v(t) + \Delta t\, a(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} b(t) + O(\Delta t^3) \qquad (۱۱)$$

در رابطه (۱۱) $a(t)$ و $v(t)$ به ترتیب شتاب و سرعت در هر لحظه و Δt بازهٔ زمانی است. $b(t)$ مشتق سوم مکان است و محاسبه آن در شبیه‌سازی ضروری نیست. $O(\Delta t^n)$ مرتبه خطای برش را نشان می‌دهد. از آن جهت که تابع حرکت از درجه دوم است به دو شرط اولیه جهت انتگرال‌گیری از آن برای هر ذره نیاز است. این دو شرط اولیه مکان و سرعت اولیه ذرات است. البته توجه شود زمانی که از مجموعه میکروکانونیکال استفاده می‌شود می‌توان سرعت اولیه ذرات را صفر در نظر گرفت. زیرا در این الگوریتم انتگرال‌گیری سرعت‌های اولیه ذرات به سرعت اصلاح می‌شوند[۱].

اگر مقدار Δt با دقت انتخاب نشود، مسیر فازی ممکن است به سرعت از مسیر صحیح خود منحرف شود. معمولا طول زمان شبیه سازی حدود 10^3 تا 10^6 برابر گام‌های زمانی در نظر گرفته می شود. در سیستم‌های نانو معمولاً گام زمانی 10^{-15} ثانیه در نظر گرفته می‌شود. البته نمی‌توان یک قانون کلی برای همه سیستم‌ها در نظرگرفت، و این موضوع به سیستم مورد نظر بستگی دارد. با توجه به اهمیت Δt به یک الگوریتم مناسب جهت کاهش خطا نیاز داریم[۱۴].

الگوریتم‌های *Verlet*، *Velocity-Verlet* و *Leap-Frog* برای همگرا کردن شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مناسب‌اند. در روش *Velocity-Verlet (vv)* مکان، سرعت وشتاب ذرات فقط در یک مقطع زمانی ذخیره می‌شوند. این الگوریتم از قدم‌های زیر تشکیل شده است:

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\,\Delta t + 1/2\, a(t)\,(\Delta t)^2$$
$$v(t+1/2\,\Delta t) = v(t) + (1/2)\, a(t)\,\Delta t \qquad (۱۲)$$

در مرحله بعدی با استفاده از $r(t+\Delta t)$، نیرو در مقطع زمانی $(t+\Delta t)$ محاسبه می‌گردد. از تقسیم این نیروها بر جرم ذرات، شتاب ذره‌ها در زمان $(t+\Delta t)$ محاسبه می‌شود. در مرحله آخر سرعت‌ها به اندازه نیم گام زمانی دیگر به جلو رانده می‌شوند.

$$v(t+\Delta t) = v(t+1/2\Delta t) + 1/2\, a(t+\Delta t)\,\Delta t \qquad (۱۳)$$

به این ترتیب مکان و سرعت ذرات در زمان $(t+\Delta t)$ مشخص می‌شود و می‌توان انرژی جنبشی سیستم را در زمان $(t+\Delta t)$ محاسبه کرد. این روش دارای دقت و سرعت بالایی است[۱].

در روابط (۱۱) تا (۱۳) چگونگی محاسبه شتاب مهم است. دو مولکول ساده و کروی را در نظر بگیرید که به فاصله r از یکدیگر قرار دارند، همان طور که قبلاً گفته شد انرژی پتانسیل بین این دو، تابعی از r است، نیروی F بین دو مولکول با انرژی پتانسیل بین آنها رابطه‌ای به صورت معادله (۱۴) دارد. به علت برابر بودن مشتق مومنتوم (تکانه) نسبت به زمان($\dot{p}_i$) با نیرو، رابطه (۱۴) در واقع همان رابطهٔ بدست آمده از دینامیک هامیلتونی است که به صورت رابطه (۱۰) بیان شده است.

1. Phase Trajectory

$$F = -\frac{dU(r)}{dr} \qquad (۱۴)$$

برای مولکول‌های پیچیده‌تر، محاسبهٔ انرژی پتانسیل بین مولکولی علاوه بر فاصله تابع، نحوهٔ قرار گرفتن مولکول‌ها نسبت به هم و یا به عبارت دیگر زاویه بین آنها نیز مدّ نظر است [۵].

$$F(r,\theta,\varphi) = -\nabla U(r,\theta,\varphi) \qquad (۱۵)$$

جهت محاسبه نیرو بین جفت‌های برهم کنش در مولکول‌های ساده و کروی می‌توان نوشت[۱۴]:

$$F_i = -\sum_{j\neq i}\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial x_i} = \sum_{j\neq i}\left(-\left.\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right|_{r=r_{ij}}\right)\hat{x}_{ij} = \sum_{j\neq i}\left(-\frac{1}{r}\left.\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right|_{r=r_{ij}}\right)x_{ij} \qquad (۱۶)$$

در رابطه (۱۶) x_i بردار مکانی مربوط به موقعیّت مولکول i در فضا، x_{ij} تفاضل بردار مکانی دو مولکول i و j در مختصات دکارتی و $\hat{x}_{ij}$ بردار واحد است.

$$\hat{x}_{ij} \equiv \frac{x_{ij}}{r_{ij}}, \quad x_{ij} \equiv x_i - x_j \qquad (۱۷)$$

همان‌طور که گفته شد، محاسبه نیروها بسیار ضروری است. این نیرو خود از انرژی پتانسیل $U(r^N)$ به دست می‌آید. که بیان کنندهٔ کامل مختصات اتمی است. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، جهت محاسبه پتانسیل بین مولکولی، از تابع انرژی پتانسیلی که بتواند به خوبی رفتار سیستم را شبیه سازی کند استفاده می‌شود. برای مثال برای نیروهای واندروالس از معادله لنارد- جونز[1] و برای سیستم‌های حاوی کربن از معادله برنر ترسوف [۱۶] استفاده می‌شود.

بعد از آشنا شدن با هامیلتونی و چگونگی به دست آوردن مکان و سرعت اتم‌ها در هر لحظه از شبیه‌سازی، به محاسبه خواص از روی مسیر حرکت می‌پردازیم. N اتم کروی را که در حجم V و در یک سیستم منزوی قرار دارند در نظر بگیرید. خواص کلی هر سیستم بر-اساس رفتار مجموعه اتم های آن مشخص می‌شود. هر خاصیت ترمودینامیکی قابل محاسبه مانند $A(r^N, p^N)$ تابعی از مکان و مقدار حرکت کلیه ذرات تشکیل‌دهندهٔ آن سیستم است. در دینامیک مولکولی مقدار A در یک لحظه خاص مد نظر نیست بلکه مقدار متوسط آن در یک بازه زمانی مورد نظر است. در فواصل زمانی طولانی مقدار تابع، مستقل از زمان می‌شود به طوری که در زمان بی‌نهایت داریم:

$$\langle A\rangle = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_{t_0}^{t_0+t} A(r^N(t), p^N(t))\,dt \qquad (۱۸)$$

در رابطه(۱۸) t کل زمان در نظر گرفته شده برای محاسبه A و $\langle A\rangle$ متوسط زمانی A است.

۵-۱-۳ به دست آوردن دما، فشار و انرژی درونی در سیستم‌های نانو با استفاده از دینامیک مولکولی

به کمک رابطه (۱۸) انرژی جنبشی و دما با توجه به مسیر فازی[2] از رابطه (۱۹) به دست می‌آید.

$$\langle E_k\rangle = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_{t_0}^{t_0+t} E(p^N)\,dt = \frac{3}{2}NkT \qquad (۱۹)$$

در رابطه بالا T دمای سیستم، N تعداد مولکول های سیستم و $\langle E_k\rangle$ انرژی جنبشی متوسط آن است. برای محاسبهٔ فشار، اثرات دو عبارت در نظر گرفته می‌شود. P_m مربوط به اندازهٔ حرکت است، که توسط اتم‌های عبوری از صفحه فرضی در بازهٔ زمانی dt منتقل می‌شود و دیگری P_f که ناشی از اندازهٔ حرکت نیروی بین اتم‌های دو طرف صفحه است.

$$P = P_m + P_f = \frac{2N}{3V}\langle E_k\rangle + \frac{1}{3V}\left\langle\sum_i\sum_{<j} F_{ij}r_{ij}\right\rangle \qquad (۲۰)$$

1. Lennard-Jones

2. Phase Trajectory

در رابطه (۱۹) F_{ij} نیروی وارد شده بر اتم i بوسیله اتم j و r_{ij} فاصله میان دو اتم است.

و در نهایت انرژی کل نیز از رابطه (۲۱) به دست می‌آید.

$$E = E_k(p^N) + \sum\sum_{i<j} U(r_{ij}) \qquad (۲۱)$$

در رابطه (۲۱)، $U(r_{ij})$ انرژی پتانسیل میان دو اتم i و j است.

۶- نتایج محاسبات

در این مقاله دما، فشار و انرژی درونی برای سیستم‌های خالص شامل تعداد متفاوت اتم‌های کریپتون و زنون محاسبه شده اند. سیستم‌هایی با تعداد مختلفی از اتم‌ها در سه بعد و با ساختار FCC[1] و استفاده از مجموعه میکروکانونیکال شبیه سازی شده‌اند. اتم‌ها به صورت الاستیک به یکدیگر برخورد می‌کنند و مقدار انرژی درونی سیستم، ثابت است. انرژی پتانسیل بین اتمی مدل لنارد- جونز، مطابق معادله (۱)، در نظر گرفته شده است.

برای اجتناب از محاسبات با اعداد بسیار کوچک، از پارامترهای بدون بعد استفاده شده است. انرژی درونی (E)، فشار (P)، نیرو (F)، زمان (t)، سرعت(v) و دما (T) توسط روابط زیر بدون بعد شده‌اند.

$$E^* = E / N\varepsilon \qquad (۱-۲۲)$$

$$P^* = P\sigma^3 / \varepsilon \qquad (۲-۲۲)$$

$$F^* = F.\sigma / \varepsilon \qquad (۳-۲۲)$$

$$\tau^* = (\varepsilon / m\sigma^2)^{.5}.t \qquad (۴-۲۲)$$

$$v^* = (m/\varepsilon)^{.5} v \qquad (۵-۲۲)$$

$$T^* = kT / \varepsilon \qquad (۶-۲۲)$$

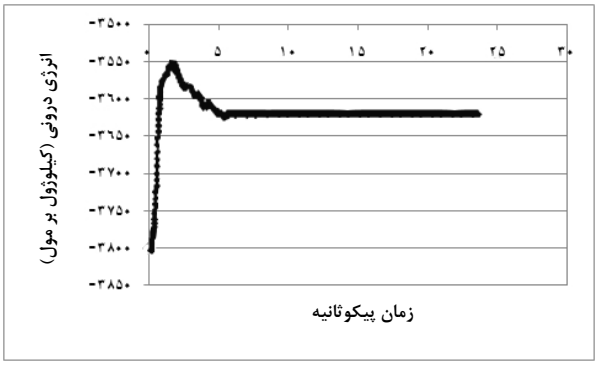
در روابط (۲۲-۱) تا (۲۲-۶) m مقدار جرم یک اتم از ماده، k ثابت بولتسمان، N تعداد کل اتم‌ها و ε و σ پارامترهای مدل انرژی پتانسیل لنارد- جونز هستند. $T^*, E^*, P^*, \tau^*, v^*$ به ترتیب مقادیر بدون بعد سرعت، زمان، فشار، انرژی درونی و دما هستند. پارامترهای مدل لنارد- جونز برای کریپتون و زنون در روابط زیر آمده‌اند[۱۷].

$$\sigma_{Kr} = 3.827A \qquad \frac{\varepsilon_{Kr}}{k} = 164K \qquad (۱-۲۳)$$

$$\sigma_{Xe} = 4.099A \qquad \frac{\varepsilon_{Xe}}{k} = 222.3K \qquad (۲-۲۳)$$

برای انجام شبیه سازی از نرم افزار استاندارد *DL_POLY* و برنامه‌های ایجاد شده استفاده شده‌است[۱۸]. در کلیه محاسبات ساختار اولیه، اتم‌ها در شبکه FCC در فاصله تعادلی $2^{1/6}\sigma$ مرتب شده‌اند. در این فاصله، تابع انرژی پتانسیل، طبق مدل لنارد جونز کمترین مقدار خود (ε) را دارد. سرعت و نیروی اولیه وارد بر اتم‌ها صفر در نظر گرفته شده‌اند.

در محاسبه توابع ترمودینامیکی مقدار هر تابع مورد نظر پس از رسیدن سیستم به حالت تعادل محاسبه شده است. به عنوان مثال، شکل (۲) نمودار به تعادل رسیدن انرژی درونی برای ۱۰۰۸ اتم کریپتون آورده شده است. هر گام زمانی در این شبیه‌سازی، ۰/۰۰۲ پیکوثانیه بوده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود سیستم در حدود ۵ پیکوثانیه ابتدایی آزادسازی خود از شرایط اولیه را طی می‌کند و پس از آن حول مقدار تعادل خود نوسان می‌کند. متوسط مقدار انرژی درونی از تکامل زمانی به بعد، به عنوان مقدار انرژی درونی سیستم، محاسبه و در نظر گرفته شده است.

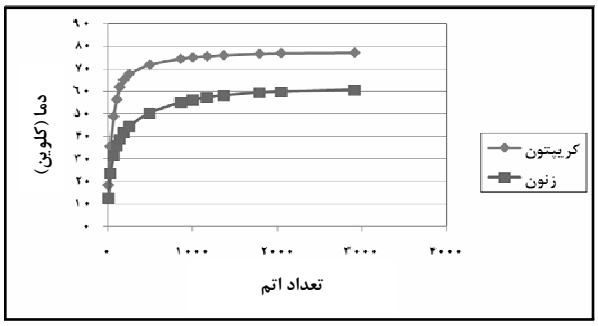


شکل۲- نمودار تکامل تغییرات انرژی درونی با زمان برای خوشه‌ای شامل ۱۰۰۸ اتم کریپتون

1. Face Cubic Center

به منظور بررسی تأثیر تعداد اتم‌ها بر مقدار توابع ترمودینامیکی، نمودارهای (۲) الی (۶) رسم شده‌اند. با مشاهدهٔ این نمودارها می‌توان در خصوص تابعیت توابع ترمودینامیکی از تعداد اتم‌های تشکیل دهندهٔ سیستم بررسی کرد و در باره شدتی و مقداری بودن توابع ترمودینامیکی در سیستم‌های با اندازه‌های کوچک و بزرگ و مقایسه آنها با یکدیگر، تحقیق نمود.

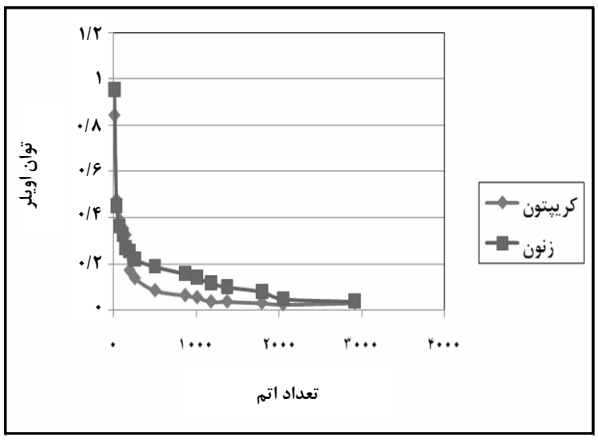
در نمودار شکل (۳) تغییرات دما در مقابل تعداد اتم‌ها برای کریپتون و زنون آورده شده است. نتایج این نمودار نشان می‌دهند که دما در سیستم‌های شامل تعداد اندک اتم یا به عبارت دیگر سیستم‌های کوچک، به شدت تابع تعداد اتم‌ها است و خاصیت غیرشدتی از خود نشان می‌دهد. اما با افزایش تعداد اتم‌ها تابعیت آن از تعداد اتم‌ها ضعیف می‌شود تا این که در سیستم‌هایی با تعداد اتم زیاد، خاصیت شدتی از خود نشان می‌دهد.



شکل۳- نمودار تغییرات دما در مقابل تعداد اتم برای خوشه‌های کریپتون وزنون

در صورتی که دما یک خاصیت شدتی باشد در حالتی که ۴ سیستم با ۸ اتم زنون با یکدیگر مخلوط شوند و یک سیستم با ۳۲ اتم را تشکیل دهند، مقدار دمای سیستم باید ثابت بماند. در حالیکه محاسبات نشان می‌دهند که دمای سیستم ترکیب یافته برای زنون ۷۷ درصد بیشتر از دمای هرکدام از سیستم‌های ۸ اتمی است. این پدیده نشان دهندهٔ این مسئله است که دما تابع مقدار بوده و برای تعداد اندک اتم‌ها یک خاصیت شدتی محسوب نمی‌شود. ولیکن همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش تعداد اتم‌ها مقدار دما تغییر نمی‌کند و ثابت می‌ماند. به عبارت دیگر برای سیستم‌هایی با تعداد اتم‌های زیاد، دما یک خاصیت شدتی است.

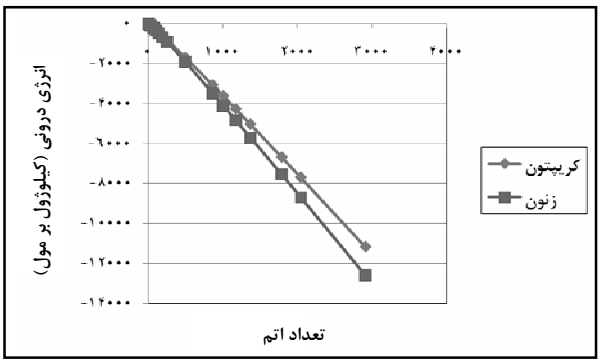
در نمودار شکل (۴) نمودار تغییرات پارامتر اویلر مربوط به دما در مقابل تعداد اتم‌ها رسم شده است. این نمودار نشان می‌دهد که برای سیستم‌های با تعداد اندک اتم، این پارامتر، مقادیر غیر صفر دارد ولیکن با افزایش تعداد اتم‌ها مقدار آن به صفر نزدیک می‌شود. نمودارهای (۲) و (۳) هر دو بیان کنندهٔ یک پدیده هستند و آن اینکه دما در سیستم‌های نانو که تعداد اتم‌های آن اندک است، رفتار یک خاصیت غیرشدتی از خود نشان می دهد.



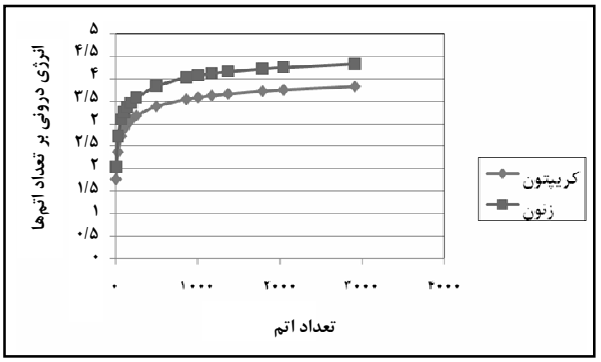
شکل۴- تغییرات پارامتر اویلر مربوط به دما در مقابل تعداد اتم ها

در نمودار (۵) تغییرات انرژی درونی برای سیستم‌های کریپتون و زنون بر حسب تعداد اتم‌ها رسم شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد اتم‌ها قدرمطلق انرژی درونی نیز افزایش می‌یابد ولیکن بر خلاف انتظار، برای توابع مقداری، این افزایش به طور خطی اتفاق نمی‌افتد و منحنی دارای انحنا به سمت پایین است. به عبارت دیگر انرژی سیستمی که از جمع سیستم‌های کوچکتر تشکیل شده کمتر از مجموع انرژی‌های سیستم‌های کوچک تشکیل دهنده است. این انحنا به خصوص برای تعداد اتم‌های کمتر کاملاً محسوس است و با افزایش تعداد اتم‌ها انحنا از بین می‌رود و تغییرات انرژی درونی با تعداد اتم‌ها شکل خطی پیدا می‌کند.

این رفتار، زمانی بهتر نشان داده می‌شود که منحنی تغییرات انرژی درونی مولی ($-E_{in}/N$) در مقابل تعداد اتم‌ها رسم شود. برای توابع مقداری، این تغییرات باید یک خط با شیب صفر باشد زیرا انرژی به ازای واحد مول تابع تعداد اتم‌ها نیست. نمودار (۶) نشان می‌دهد که این تغییرات برای تعداد اندک اتم‌ها به شدت تابع تعداد است و با افزایش تعداد اتم‌ها تابعیت از تعداد از بین می‌رود و ثابت می‌ماند.



شکل ۵- تغییرات انرژی درونی کریپتون و زنون بر حسب تعداد اتم‌ها

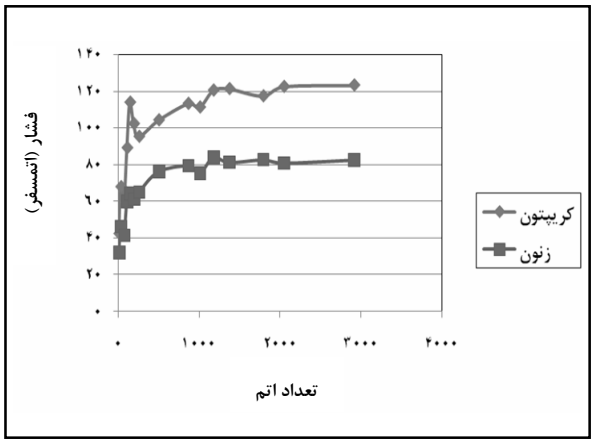


شکل ۶- تغییرات انرژی درونی مولی کریپتون و زنون به صورت تابعی از تعداد اتم‌ها

در شکل (۷) نمودارهای تغییرات فشار برای دو سیستم کریپتون و زنون در مقابل تعداد اتم‌ها رسم شده‌اند. رفتاری مشابه نمودار تغییرات دما در مقابل تعداد اتم‌ها در این نمودار نیز ملاحظه می‌شود با این تفاوت که نوسانات بیشتری مشاهده می شود. در شکل (۷) فشار همانند دما در سیستم‌هایی با تعداد اندک اتم‌ها رفتار غیر شدتی از خود نشان می‌دهد. اما با افزایش تعداد اتم‌ها فشار ثابت می‌ماند و تنها دارای نوسانات حول مقدار ثابتی خواهد بود.

۷- بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تغییرات دما، فشار و انرژی درونی سیستم‌هایی از کریپتون و زنون با تعداد اتم‌های متفاوت به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه شده و اثر تغییرات تعداد اتم‌ها بر مقادیر آنها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که در سیستم‌هایی با تعداد اندک اتم، دما و فشار خاصیت غیر شدتی و انرژی درونی خاصیت غیر مقداری نشان می‌دهند.



شکل ۷- نمودار تغییرات فشار برای خوشه‌های کریپتون و زنون در مقابل تعداد اتم ها.

انرژی درونی سیستمی که از جمع دو سیستم کوچک تشکیل شده است منفی‌تر از مجموع انرژی درونی دو سیستم کوچک اولیه است. به عبارت دیگر انرژی درونی مجموع، منفی‌تر از رابطه خطی است که انرژی درونی به عنوان یک تابع مقداری با تعداد اتم‌ها دارد.

دلیل این پدیده را می‌توان این طور بیان کرد که اثرات ناشی از سطح در سیستم‌های شامل تعداد اندک مولکول، بسیار قوی است و خصوصیات ترمودینامیکی به شدت تابع آن است. به عبارت دیگر زمانی که دو سیستم کوچک در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند انرژی خارجی بین دو سیستم تبدیل به انرژی درونی می‌شود و در نتیجه آن را از مجموع انرژی درونی دو سیستم کوچک اولیه منفی‌تر می‌کند. این کاهش انرژی درونی تبدیل به انرژی جنبشی می‌شود و در نتیجه باعث افزایش دما می‌گردد[۶]. افزایش دما باعث بالا رفتن تکانه و در نتیجه بالا رفتن فشار، سیستم می‌شود. فشار تابع حجم است و به همین علت است که در شکل (۷) فشار دارای نوسانات زیادی است. با افزایش تعداد اتم‌ها این نوسانات کاهش می‌یابند و فشار به سمت یک مقدار ثابت میل می‌کند[۶]. در جدول (۱) تعداد اتم‌های موجود در سطح، لبه‌ها و توده برای سیستم‌های متقارن نمایش داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش تعداد اتم‌ها، و در نتیجه کم شدن نسبت تعداد اتم‌های مستقر در سطح به تعداد اتم‌های مستقر در توده سیال، اثرات ناشی از سطح کاهش می‌یابد، دما و فشار خاصیت غیرشدتی و انرژی

درونی خاصیت غیرمقداری خود را از دست می‌دهند. در این حالت، رفتار سیستم به رفتار ماکروسکوپی نزدیک می‌شود.

جدول ۱- تعداد اتم‌های موجود در سطح، لبه و توده سیال در سیستم‌های متقارن

تعداد اتم‌ها در توده سیال	تعداد اتم‌ها در لبه	تعداد اتم‌ها در سطح	تعداد کل اتم-ها
۰	۱	۳	۴
۱۳	۴	۱۵	۳۲
۶۲	۷	۳۹	۱۰۸
۱۷۱	۱۰	۷۵	۲۵۶
۳۶۴	۱۳	۱۲۳	۵۰۰
۶۶۵	۱۶	۱۸۳	۸۶۴
۱۰۹۸	۱۹	۲۵۵	۱۳۷۲
۱۶۷۸	۲۲	۳۳۹	۲۰۴۸

در شبیه سازی‌های انجام شده از تعداد حدود ۱۵۰۰ اتم به بالا دما و فشار مانند یک خاصیت شدتی و انرژی درونی مانند یک خاصیت مقداری عمل کرده‌اند. در حالیکه در تعداد اتم‌های اندک به علت اثر زیاد سطح، دما و فشار به شدت غیر شدتی و انرژی درونی به شدت غیر مقداری هستند.

مراجع

[1] Mansoori, G. A. "Principle of Nanotechnology", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, London (2006).

[2] Hill, T. L. "Thermodynamics of small system", Benjamin, New York, V.1, (1963).

[3] Hill, T. L. "Thermodynamics of small systems", Benjamin, New York, V.2, (1964).

[4] Http://arxiv.org/PS_cache/cond-mat/pdf/0408/ 0408133v1.pdf

[5] Prausnitz, J. M. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice Hall publication, London (1999).

[6] Mansoori, G. A, Soelaiman T. A. "Nanotechnology – An Introduction for the Standards Community", J. ASTM international, 2, 6 (2005).

[7] Drexler, K. E. "Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation", John Wiley & Sons, New York (1992).

[8] Massih, A. R, Mansoori, G. A. "Conformal-solution theory of polar fluids: the statistical mechanical basis of shape factors", J. Fluid Phase Equilibria, 10, 57 (1983).

[9] Wang, G. X, Yang, G. W. "Thermodynamics of metastable phase nucleation at the Nanoscale", J. Material Science and Engineering, 49, 157 (2005).

[10] Vakili-Nezhadd, G. R. "Euler's homogeneous functions can describe non-extensive thermodynamic systems", J. Pure & Appl. Math. Sci.1, 7 (2004).

[11] Mohazzabi, P, Mansoori, G. A. "Nonextensivity and Nonintensivity in Nanosystems: A Molecular Dynamics Simulation", J. Comput. Theor. Nanosci, 2, 1 (2005).

[12] Tsallis, C. "Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics", J. Stat. Phys, 52, 479 (1988).

[13] Hochney, R.W, Eastwood, J. W. "Computer Simulation Using Particle", McGraw-Hill, New York (1981).

[14] Hale, J. M. "Molecular Dynamics Simulation", Wiley, New York (1992).

[15] Alder, B. J, Warinwirght, T. E. "Preliminary Results from a Recalculation of the Monte Carlo Equation of State of Hard Spheres", J. Chem. Phys, 27, 1208 (1957).

[16] Tersoff, J. "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems", J. Phys. Rev. B 39, 5566 (1989).

[17] Fernandez, G. A, Vrabec, J, Hasse, H. "A Molecular Simulation Study of Shear and Bulk Viscosity and Thermal Conductivity of Simple Real Fluids", J. Fluid Phase Equilibria, 221, 157 (2004).

[18] www.csar.cfs.ac.uk/user_information/software/ chemistry/ dl_poly.shtml