



## شبیه سازی دینامیک مولکولی ترکیب پرانرژی بین فلزی آلومنیوم/نیکل

منوچهر فتح الهی<sup>۱</sup>، حسین عزیزی توپکانلو<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>پژوهشکده مواد پرانرژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۵/۰۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۷/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۸/۱۳

### چکیده

در این کار، شبیه سازی دینامیک مولکولی سیستم Al/Ni مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ساختاری و انرژی های بدست آمده سیستم Al/Ni مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با استفاده پارامترهای مانند انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی و انرژی کل، زمان به تعادل رسیدن برای سیستم مورد نظر مشخص شد. با استفاده از تابع توزیع شعاعی، میزان همبستگی بین اتم های مختلف را می توان فهمید و همچنین تبدیل مواد اولیه به محصول نیز مورد بررسی قرار داده می شود. از روی مقایسه تابع توزیع شعاعی Al-Al و Ni-Ni با سیستم مورد بررسی Al-Ni متوجه شدیم که سیستم آلیاژی Al-Ni تشکیل شده است. تاثیر دما بر روی میزان همبستگی اتم های موجود در سیستم مورد بررسی قرار گرفت. پارامتر بعدی که برای بررسی ساختار سیستم مورد نظر استفاده شد، بررسی میانگین مربع جابجایی (MSD) است که با استفاده از آن می توان فهمید که سیستم در حالت جامد و یا مایع قرار دارد و میزان تحرک اتم ها سنجیده می شود. همچنین میزان تاثیر دما بر روی میانگین مربع جابجایی اتم ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و نتایج نشان داد که با افزایش دما میزان تحرک اتم های سیستم نیز افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: سیستم Al/Ni، شبیه سازی دینامیک مولکولی، میدان نیرو UFF، ساختار آلیاژی.

### ۱. مقدمه

شبیه سازی دینامیک مولکولی یکی از ابزارهای قوی برای بدست آوردن خصوصیات میکروسکوپی و میکروسکوپی مواد است. به ویژه برای بررسی سیستم هایی که دستیابی به مقادیر تجربی برخی از مشخصه های آنها در شرایط غیر متعارفی سخت است (از قبیل مواد واکنش پذیر) می توان از تکنیک شبیه سازی دینامیک مولکولی استفاده کرد. مواد واکنش پذیر یا مواد پرانرژی، جامداتی هستند که امکان منفجر

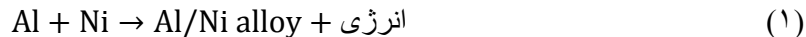
\*عهده دار مکاتبات: حسین عزیزی توپکانلو

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

تلفن: ۰۹۱۲۴۷۳۰۸۷۱ | پست الکترونیک: E-mail: ho\_azizi60@yahoo.com

شدن آنها در حالت عادی وجود ندارد، ولی اگر در معرض گرما، اصطکاک یا ضربه قرار گیرد، واکنش اکسایش-کاهش اتفاق می افتد و بسته به نوع مواد واکنش دهنده قادر به آزاد کردن مقدار زیادی از انرژی ترمودینامیکی با سرعت بالا هستند. این مواد می توانند انرژی ای را بوجود آورند که فراتر از انرژی تولید شده توسط مواد منفجره ی متداول می باشد و این امکان را به ما می دهند تا بدون افزایش اندازه یا وزن، کارایی را به شکل چشمگیری افزایش دهیم [۱]. مواد واکنش پذیر در گروه های مخلوط فلز - اکسید فلز (ترمیت ها) [۲-۱]، مخلوط های فلز-فلز (بین فلزی) [۳-۴] و فلز - پلیمر طبقه بندی می شوند [۵]. در بین انواع مواد پرانرژی، ترکیبات پرانرژی فلز/فلز یک دسته از موادی هستند که می توانند تحت اثر عوامل مکانیکی و گرمایی واکنش های گرمای شدید انجام بدهند. این دسته از مواد خیلی سریع می سوزند [۶] و به دمای احتراق بالا می رسند [۷] بدون تولید گاز زیاد و افزایش حجم زیاد. این مشخصه های خاص مربوط به این دسته از مواد باعث می شوند که کاربردهای زیادی در مواردی که نیاز به گرمای شدید در مدت زمان کوتاه دارند، داشته باشند. این دسته از مواد کاربردهای متنوعی از قبیل به عنوان چاشنی های انفجاری زیست تخریب پذیر [۸]، یک منبع انرژی در مقیاس نانو برای عامل دفاعی در پزشکی [۹]، در باتری های گرمایی و در جوشکاری و لحیم کاری را دارند [۱۰].

اساس کار شبیه سازی دینامیک مولکولی، انتخاب پتانسیل برهمکنشی مناسب بین ذرات است. هر چه این پتانسیل، به پتانسیل واقعی بین ذرات نزدیکتر باشد در واقع مدل بهتری از واقعیت را ارائه می دهد. شبیه سازی های مورد نظر در هنگرد کانونیک (فشار و دما ثابت) NPT و NVE انجام شده است. برای ثابت ماندن تعداد ذرات از شرایط مرزی دوره ای، برای کنترل دما از مقیاس بندی سرعتها و برای کنترل فشار سیستم از روش اندرسون استفاده شده است. در این کار سیستم انرژی تیک آلومینیوم در حضور نیکل که منجر به آزاد شدن انرژی می شود.



اهدافی که ما از انجام این پروژه داریم شامل بررسی رفتار حرارتی سیستم Al/Ni در طول انجام فرایند و تعیین مکانیسم واکنش از نظر شکسته شدن و تشکیل پیوندهای شیمیایی توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی است.

## ۲. جزئیات شبیه سازی

در این پروژه واکنش حرارتی پرانرژی که در معادله ی (۱) آمده است با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی و تحلیل قرار می گیرد. تمامی محاسبات برای شبیه سازی مولکولی واکنش حرارتی بین ترکیبات Al و Ni توسط نرم افزار Material Studio 6.0 انجام شده است [۱۱]. از میدان نیرو UFF [۱۲] برای مدل کردن برهمکنش های بین آلومینیوم و نیکل به همراه هنگرد NVE استفاده شده است. برای ثابت نگه داشتن دما از ترموستات Nose-Hover استفاده می شود [۱۳-۱۴]. پس از تعادل دمایی جعبه شبیه سازی به مدت ۱۰۰ ps تحت هنگرد NVE قرار گرفته و سپس واکنش حرارتی مورد بررسی قرار می گیرد. گام زمانی مورد استفاده در تمامی شبیه سازی ۱ fs در نظر گرفته شده است. شعاع قطع برابر با ۱۸/۵ آنگستروم انتخاب شد. به طور نوعی، از ۲۵۰۰ سیکل برای رسیدن به تعادل و از ۲۵۰۰ سیکل دیگر برای جمع آوری مقادیر خواص استفاده شد.

### ۲-۱. میدان نیرو جهانی (UFF)

پارامترهای استفاده شده برای ایجاد میدان نیروی جهانی شامل یک مجموعه از شعاع های پیوند اتمی وابسته به هیبریداسیونی، یک مجموعه از زاویه های هیبریداسیونی، پارامترهای وان در والس، سدهای پیچشی و وارونگی و یک مجموعه از بار هسته ای موثر می شود.

الف) نوع اتم:

عناصر موجود در جدول تناوبی میدان نیروی جهانی، از نوع اتم هایی هستند که:

اتم های یک نوع یکسان ممکن است تنها از نظر شیمیایی و فیزیکی یکسان باشند، با این وجود، در میدان نیرو، از روی قاعده، برخورد یکسانی با آنها صورت می گیرد. UFF دارای ۱۲۶ نوع اتم می باشد. یک برجسب حفظی پنج کارتری استفاده می شود تا نوع اتم را توصیف کند. دو کاراکتر اول مربوط به نماد شیمیایی می شوند؛ اگر این نماد یک حرفی باشد، یک خط زیرین در ستون دوم نمایان می شود (مثلا، N- نماد نیتروژن است، و Rh نماد رودیوم). ستون سوم بیانگر هیبریداسیون یا هندسه است که شامل: خطی، سه گوش، R = تشدید شده، چهاروجهی، مسطح مربعی، دوهرمی سه گوش، هشت وجهی.

ب) شکل میدان نیرو:

انرژی پتانسیل یک هندسه ی قراردادی برای یک مولکول به شکل انطباق برهم کنش های دو گونه ای، سه گونه ای، و چهار گونه ای نوشته می شود. انرژی پتانسیل به صورت مجموع ظرفیت (والانس) یا برهم کنش های پیوندی و برهم کنش های غیر پیوندی بیان می شود:

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el} \quad (2)$$

برهم کنش های والانسی از کشش پیوند ( $E_R$ ) و انحرافات های زاویه دار تشکیل شده اند. خمیدگی زاویه ی پیوند ( $E_\theta$ )، پیچش زاویه ی دووجهی ( $E_\phi$ ) و جمله وارونگی ( $E_\omega$ ) همگی در تحریف زاویه ای قرار می گیرند. برهم کنش های غیر پیوندی از عبارات وان در والس ( $E_{vdw}$ ) و عبارات الکترواستاتیک ( $E_e$ ) تشکیل شده است.

ج) کشش پیوند:

میدان نیروی جهانی، برهم کنش کشش پیوندی را یا به شکل نوسانگر هماهنگ توصیف می کند:

$$E_R = \frac{1}{2} k_{ij} (r - r_{ij})^2 \quad (3)$$

یا به شکل تابع مورس:

$$E_R = D_{ij} [e^{-\alpha(r-r_{ij})} - 1]^2 \quad (4)$$

که در آن  $k_{ij}$  ثابت نیرو بر حسب واحد  $(\text{kcal/mol})/\text{\AA}^2$  است و  $r_{ij}$ ، استاندارد یا طول پیوند طبیعی در واحد انگستروم می باشد،  $D_{ij}$  انرژی تفکیک پیوند ( $\text{kcal/mol}$ ) است و

$$\alpha = \left[ \frac{k_{ij}}{2D_{ij}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

تابع مورس یک تعریف کامل تر است زیرا این تابع به صورت ضمنی شامل عبارات ناهماهنگ نزدیک به تعادل ( $r_{ij}$ ) می شود و به یک انرژی محدود ( $D_{ij}$ ) برای شکستن پیوندها منجر می شود. همانند میدان نیروی درایدینگ [۱۴] برای محاسبات استفاده کننده از کشش مورس، انرژی تفکیک ( $D_{ij}$ ) نیز به گونه ای تنظیم شده که  $n = 70 \text{ kcal/mol}$  باشد، که در آن،  $n$  مرتبه ی پیوند بین مرکزهای I و J می باشد. پارامترهای

باقیمانده ی  $k_{ij}$  و  $r_{ij}$  در ادامه به بحث گذاشته می شوند و پارامترسازی که در ادامه عنوان شده است، مخصوص شکل هماهنگ کشش پیوند است.

شعاع های پیوند:

طول پیوند طبیعی،  $r_{ij}$ ، مجموع شعاع های پیوند یگانه ی اتم، بعلاوه ی تصحیح مرتبه ی پیوند و مجموعه ی یک تصحیح الکترونگاتیوی می باشد.

$$r_{ij} = r_i + r_j + r_{BO} + r_{EN} \quad (6)$$

شعاع های پیوند یگانه ی  $r_i$  برای H، C، N و O با جفت سازی مجموعه ی کوچکی از مولکولهای آلی بدست می آیند. ثابت های نیرو:

ثابت های نیروی کشش پیوند، مبتنی بر اتم هستند و از تعمیم قوانین بادگر [۱۷-۱۵] که قبلاً گزارش شده، بدست می آیند. توصیف ساده ی زیر از منحنی اتصال را در نظر بگیرید:

$$E_R = E_0 - FR - G(Z_i^*Z_j^*/R) \quad (7)$$

که در آن،  $F$  باید تعیین شود،  $Z_i^*$  و  $Z_j^*$  بارهای موثر هستند و  $G = 332/06$  بنابراین،  $R$  بر حسب آنگستروم،  $Z$  بر حسب واحدهای الکترونی و  $E_R$  بر حسب kcal/mol می باشد. فرض بر این است که این تشکیل پیوند توسط عبارات یونی کششی (حتی برای  $H_2$ ) بعلاوه ی دافعه های پاولی (تقریب شده به صورت خطی) احاطه شده است. شرایط موجود برای ساختار تعادل به معادله ی زیر منجر می شود

$$0 = (\partial E_r / \partial R)_0 = F - G(Z_i^*Z_j^*/R^2) \quad (8)$$

یا

$$F = G(Z_i^*Z_j^*/r_{ij}^2) \quad (9)$$

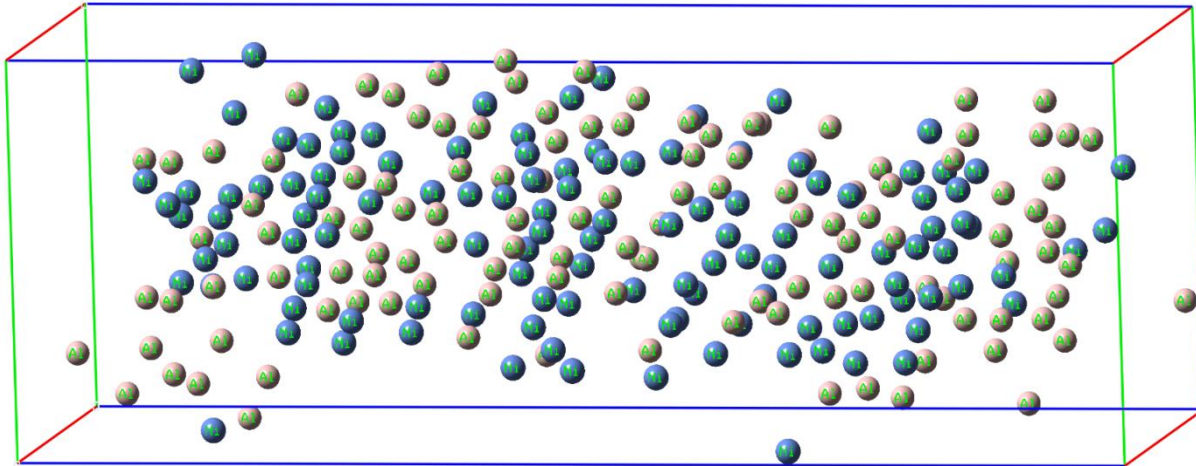
و سپس ثابت نیرو تبدیل می شود به:

$$k_{IJ} = (\partial^2 E_r / \partial R^2)_0 = 2G \frac{Z_i^*Z_j^*}{R^3} = 664.12 \frac{Z_i^*Z_j^*}{r_{ij}^3} \quad (10)$$

$Z_i^*$  (بارهای اتمی موثر، بر حسب واحدهای الکترونی) کوچکترین مربع های موجود برای یک مجموعه از داده های دو اتمی هستند که نماینده ی ۵۶ عناصر از هابر و هرزبرگ هستند.  $Z_i^*$  برای H برای مقدار  $H_2$  تنظیم شده است و به H-C وزن ۱۰ در بهینه سازی کوچکترین مربعات تعلق گرفته است.  $Z_i^*$  باقیمانده (بارهای اتمی موثر) درون یابی و برون یابی می شوند. برای مرجع، ثابت نیروی UFF برای پیوند C-N به میزان  $1293 \text{ kcal/mol.A}^2$  را می توان با ثابت نیروی AMBER [۱۸] به میزان  $980 \text{ kcal/mol.A}^2$  و ثابت نیروی CHARMM [۸] به میزان  $674 \text{ kcal/mol.A}^2$  مقایسه کرد.

## ۲-۲. جعبه شبیه سازی

جعبه ی شبیه سازی برای سیستم Al/Ni در شکل ۱ آورده شده است. تعداد اتم های شبیه سازی شده برابر با ۲۴۶ اتم می باشد که ۵۰ درصد آنها نیکل و ۵۰ درصد آلومنیوم می باشد.



شکل ۱. جعبه اولیه شبیه سازی

جعبه شبیه سازی دارای ابعاد  $۳۷/۸۳ \times ۱۰/۰ \times ۱۰/۰ \text{ \AA}^3$  است.

## ۳. سیستم Al/Ni

## ۳-۱. بررسی پارامترها

افت و خیز کمیت‌های فیزیکی همانند دما و انرژی های مختلف (جنبشی، پتانسیل و کل) بر حسب گام زمانی حول یک مقدار ثابت نشان دهنده به تعادل رسیدن سیستم می‌باشد. برای نشان دادن به تعادل رسیدن سیستم منحنی تغییرات دما و انرژی های مختلف را بر حسب گام زمانی شبیه سازی سیستم مورد بررسی قرار می دهیم.

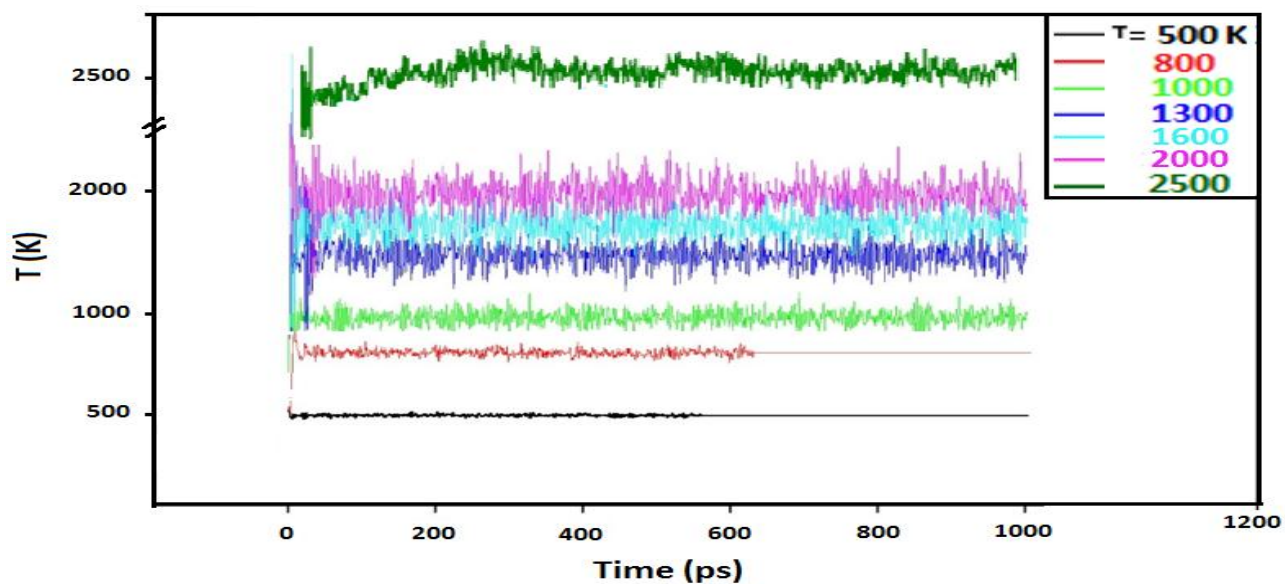
## ۳-۱-۱. دما

شکل ۲ تغییر دما را نسبت به زمان در طول مدت شبیه سازی برای دماهای مختلف نشان می دهد. نکته ی مهمی که می توان از این نمودار دریافت کرد این است که در همه دماها با گذر زمان شبیه سازی تعادل در سیستم برقرار شده است. با توجه به اینکه شبیه سازی در هنگرد NPT انجام شده است ما انتظار داریم که افت و خیز خیلی کمی در دما داشته باشیم و با توجه به این نمودار متوجه می شویم که افت خیز در دما با گذشت زمان خیلی کم است و تعادل برقرار است.

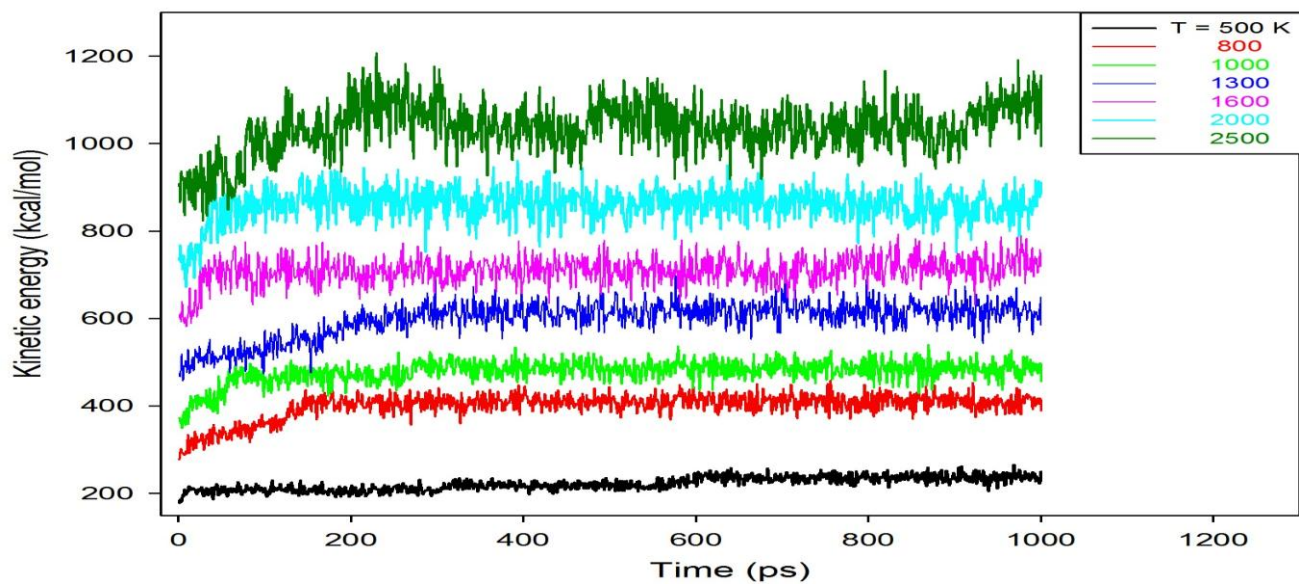
## ۳-۱-۲. انرژی جنبشی

انرژی جنبشی لحظه ای به سرعت ذره ها طبق رابطه ۱۱ مرتبط است. بنابراین با میانگین گیری از مقادیر لحظه ای این کمیت، مقدار آن برای سیستم به دست می آید و با توجه به شکل ۳ توزیع یکنواختی در طول شبیه سازی دارد. نکته دیگری که می توان از این نمودار متوجه شد این است که با افزایش دما با توجه به افزایش سرعت و جنبش مولکول ها انرژی جنبشی نیز افزایش می یابد.

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (v_i(t))^2 \quad (11)$$



شکل ۲. تغییر دما نسبت به زمان شبیه سازی



شکل ۳. انرژی جنبشی شبیه سازی شده سیستم Al/Ni

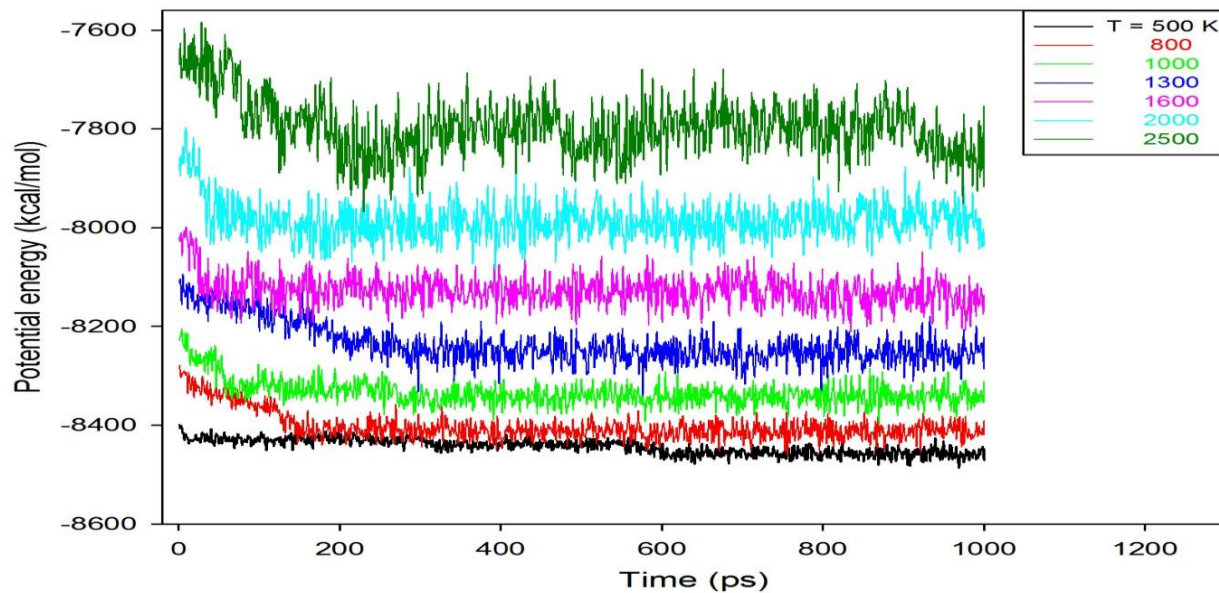


## ۳-۱-۳. انرژی پتانسیل

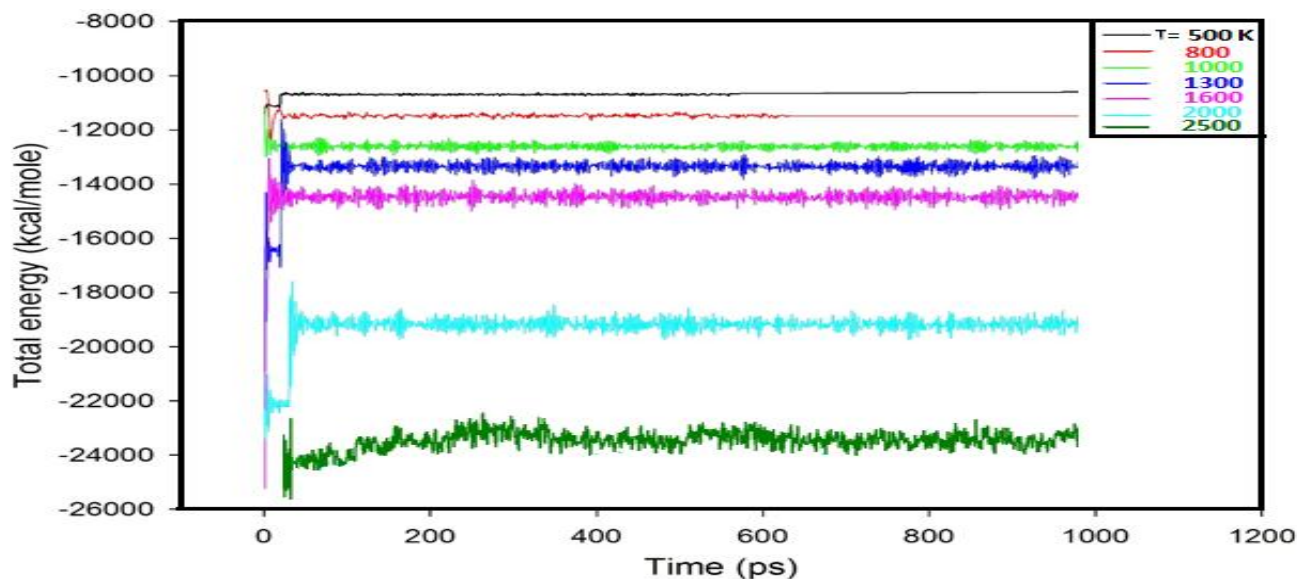
انرژی پتانسیل کل سیستم از متوسط زمانی و از جمع بندی روی همه جفت‌های مراکز نیرو بدست می‌آید. این کمیت هنگام انجام شبیه‌سازی در هر گام محاسبه می‌شود و همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌گردد، متوسط انرژی پتانسیل در طول بازه‌های شبیه‌سازی هنگرد NPT تقریباً ثابت می‌باشد که پایداری سیستم را نشان می‌دهد. این پایداری در تمام دماها مشاهده می‌گردد.

## ۳-۱-۴. انرژی کل

انرژی داخلی کل در هنگام شبیه‌سازی به‌طور پیوسته بین دو شکل انرژی پتانسیل و جنبشی در حال تبدیل است و در نتیجه انرژی پتانسیل ( $U(t)$ ) و انرژی جنبشی ( $k(t)$ ) افت و خیز می‌کنند، حال آنکه مجموع آن‌ها همواره ثابت باقی می‌ماند. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است مقادیر انرژی به‌صورت یکنواخت توزیع شده است و متوسط آن مقدار ثابت می‌باشد. به عبارت دیگر این کمیت فیزیکی (انرژی کل) در تمام دماها مورد نظر حول مقدار ثابت نوسان می‌کند که نشان‌دهنده تعادل سیستم شبیه‌سازی است.



شکل ۴. انرژی پتانسیل شبیه‌سازی شده



شکل ۵. تغییر انرژی کل نسبت به زمان در دماهای مختلف

### ۳-۲. تفسیر تابع توزیع شعاعی

یکی از کمیت‌های مهم برای تعیین ساختار سیستم، تابع توزیع شعاعی (RDF) یا  $g(r)$  است که ساختار موضعی و نظم اتمها را نسبت به یکدیگر مشخص می‌کند و به دما و چگالی سیستم وابسته است. این تابع برای یک سیستم  $N$  ذره‌ای و حجم  $V$  عبارت است از:

$$g(r) = \frac{1}{\rho N} \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (12)$$

$\langle \rangle$  نشان‌دهنده میانگین گیری زمانی،  $\rho$  چگالی ذرات و  $r_{ij}$  فاصله بین اتمهای  $i$  و  $j$  است. اگر میانگین گیری زمانی در طول  $M$  گام صورت گیرد، برای تابع توزیع شعاعی داریم:

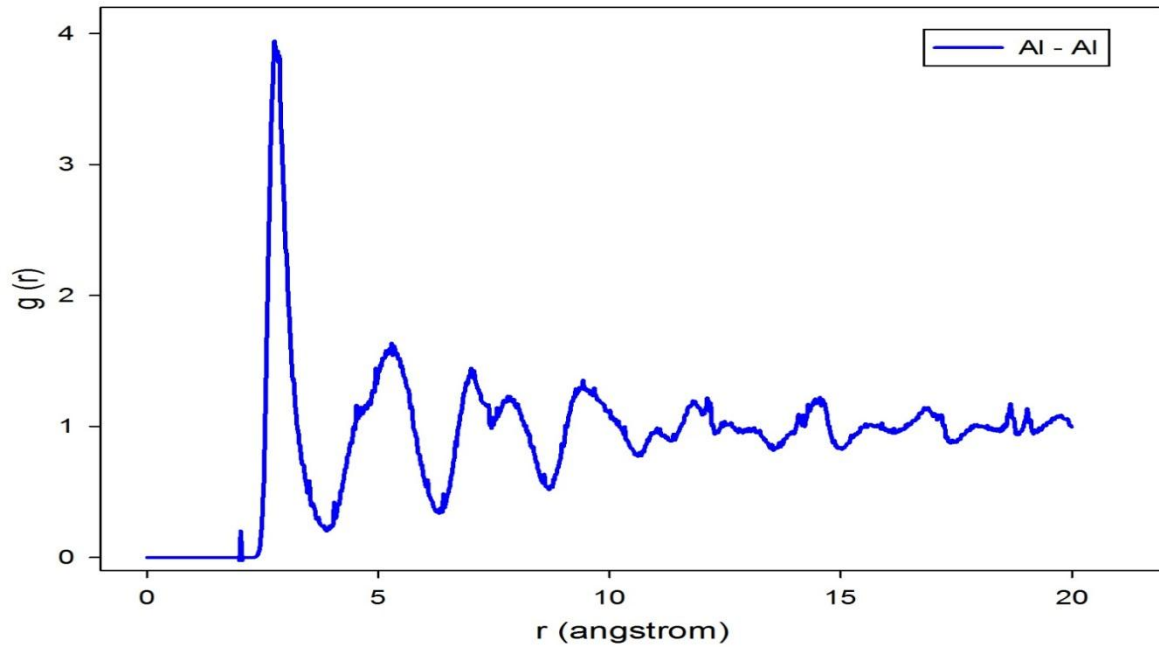
$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r)}{\frac{N}{2} M \rho V(r, \Delta r)} \quad (13)$$

$V(r, \Delta r)$  حجم بین پوسته‌های کروی به شعاع  $r$  و  $r + \Delta r$  را نشان می‌دهد.  $N_k(r, \Delta r)$  عملگر شمارش در گام زمانی  $t_k$  است. جهت مشخص شدن اینکه آیا واکنش انجام شده است یا نه می‌توان از آنالیز RDF استفاده کرد.

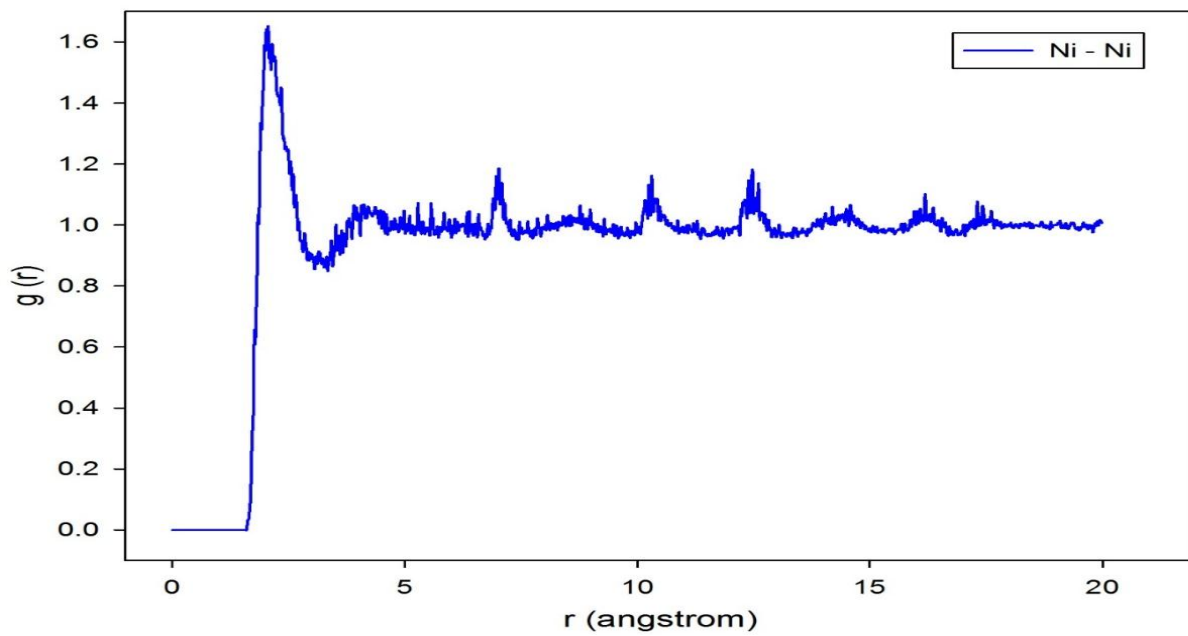
### ۳-۲-۱. تفسیر تابع توزیع شعاعی

وابستگی بین اتم‌های مختلف را با استفاده از تابع توزیع شعاعی مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. در این بررسی می‌توان از مقایسه بین تابع توزیع شعاعی Al-Al و Ni-Ni به صورت خالص با تابع توزیع شعاعی Al-Ni به این نتیجه رسید که آیا آلیاژ نیکل - آلومینیوم تشکیل شده است یا نه. شکل‌های ۶، ۷ و ۸ به ترتیب نمودارهای تابع توزیع شعاعی Al-Al، Ni-Ni و Al-Ni را نمایش می‌دهد.

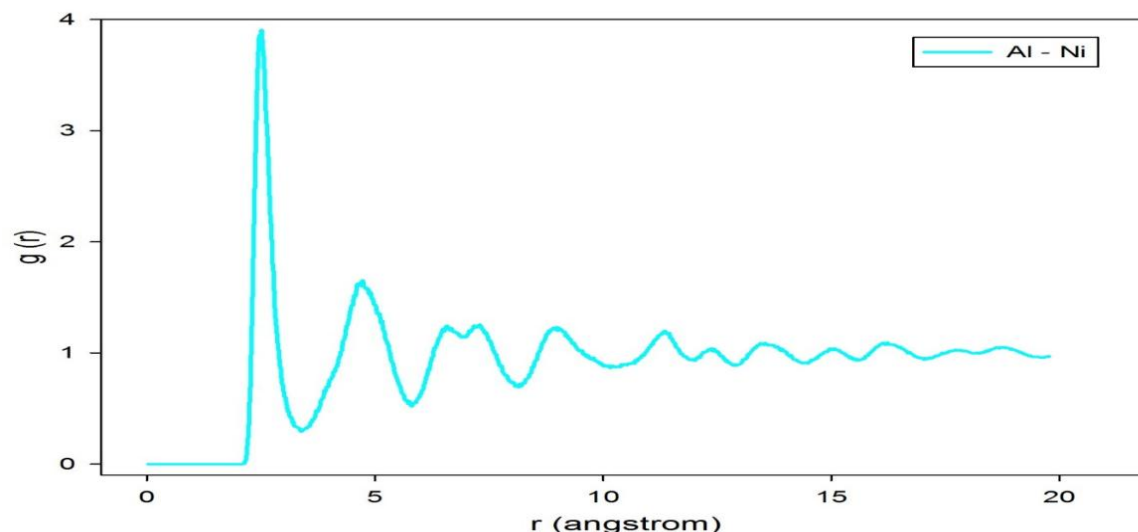




شکل ۶. نمودار تابع توزیع شعاعی Al-Al در دمای ۱۰۰۰ کلوین

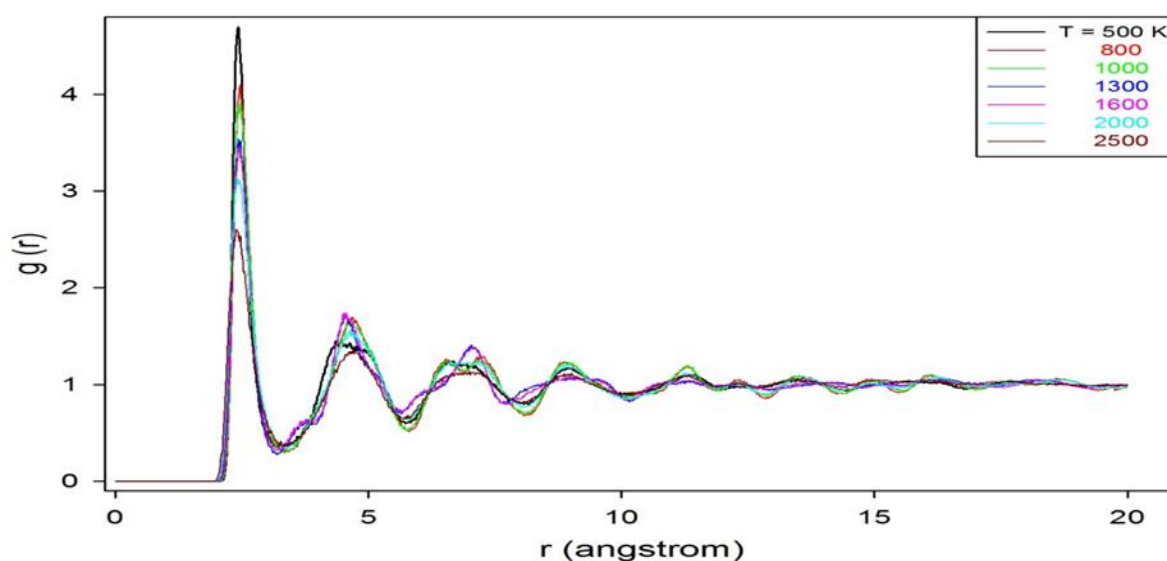


شکل ۷. نمودار تابع توزیع شعاعی Ni-Ni در دمای ۱۰۰۰ کلوین



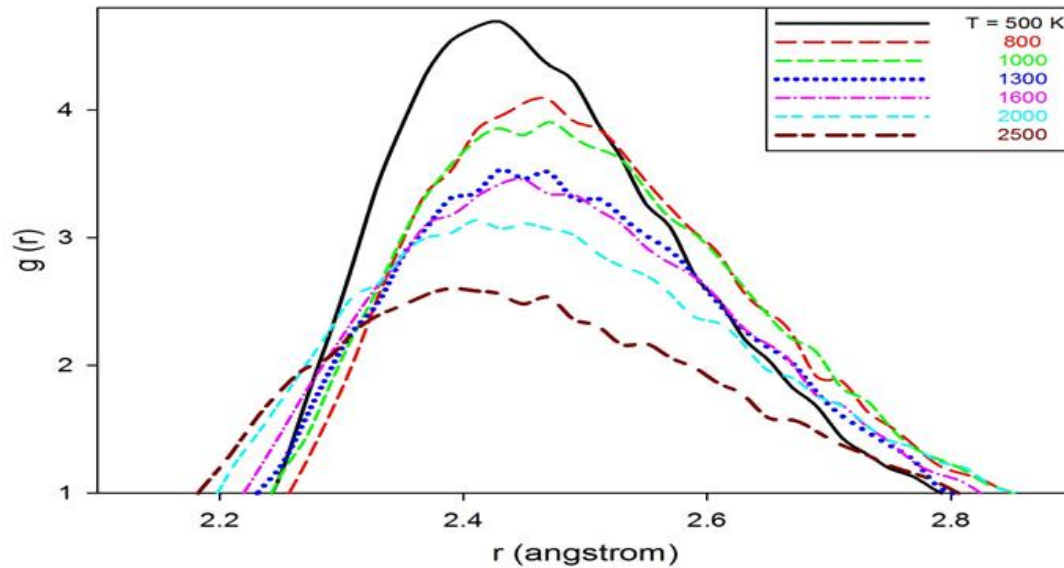
شکل ۸. نمودار تابع توزیع شعاعی Ni-Al در دمای ۱۰۰۰ کلوین

در هر سه نمودار پیک های منظم نشان دهنده این است که بین اتم ها همبستگی خوبی برقرار است که این مطلب برای سیستم های کریستالی معمولاً قابل انتظار است. معمولاً پیک اول در هر نمودار تابع توزیع شعاعی نشاندهنده ی اولین همبستگی بین گونه ها در سیستم مورد بررسی می باشد و می توان از روی محل پیک، فاصله ای که بین دو گونه این همبستگی به وجود می آید را بدست آورد. محل اولین پیک برای Al-Ni، Al-Ni و Ni-Ni به ترتیب برابر با ۲/۷۳، ۲/۱۲ و ۲/۴۵ آنگستروم می باشد. چون سیستم مورد بررسی ما به صورت آلیاژی است انتظار می رود که فاصله همبستگی بین Ni - Al بین فاصله همبستگی Al-Al و Ni-Ni به صورت خالص باشد که این مطلب در مورد سیستم مورد بررسی ما نیز صادق است به طوری که فاصله همبستگی برابر با ۲/۴۵ برای Ni - Al بین مقدار ۲/۷۳ برای Al-Al و ۲/۱۲ برای Ni-Ni می باشد. این مطلب توسط بقیه هم گزارش شده است [۱۹].



شکل ۹. نمودار تابع توزیع شعاعی Al-Ni برای دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰، ۱۶۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ کلوین

می‌توان تاثیر دما را بر روی شدت همبستگی بررسی کرد. شکل ۹ نمودار تابع توزیع شعاعی Al-Ni را برای دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰، ۱۶۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ کلوین نشان می‌دهد. شکل ۱۰ تاثیر دما را بر شدت پیک اول با جزئیات و بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد.



شکل ۱۰. تاثیر دما بر روی شدت پیک اول تابع توزیع شعاعی Al-Ni برای دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰، ۱۶۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ کلوین

نکات مهمی که با مشاهده شکل های ۹ و ۱۰ می‌توان فهمید به شرح زیر است:

الف) افزایش دما بر روی موقعیت قرار گرفتن پیک‌ها تاثیری ندارد و فقط شدت پیک‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

ب) هر چه شدت پیک بیشتر باشد تاثیر دما نیز بر روی آن بیشتر می‌شود.

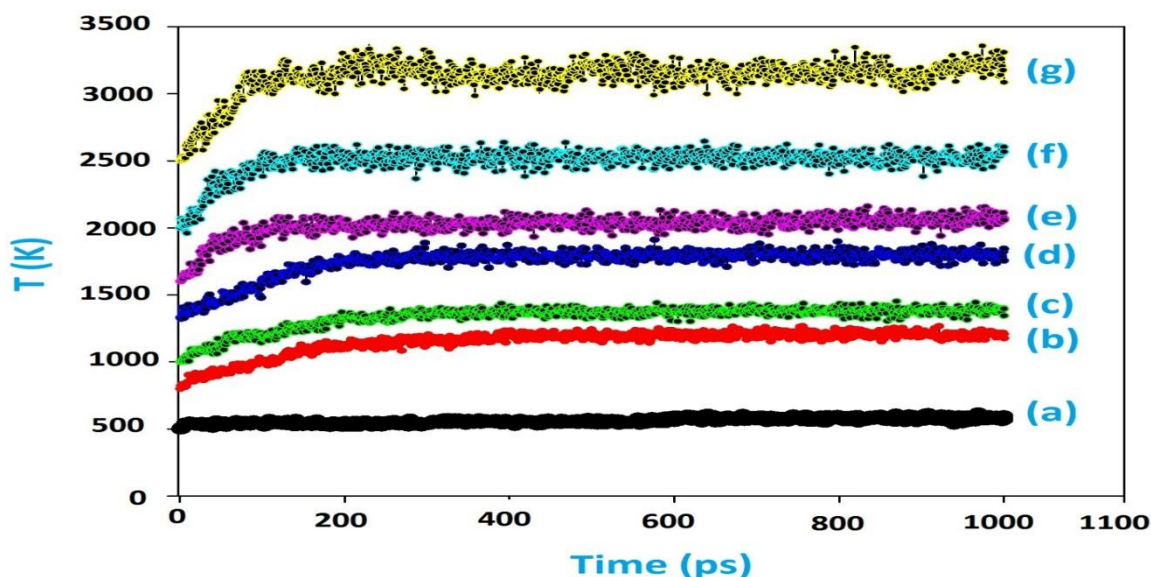
ج) با توجه به شکل ۱۰ که تاثیر دما بر پیک اول را نشان می‌دهد، با افزایش دما شدت پیک کاهش می‌یابد و پیک پهن‌تر می‌شود.

د) به دلیل اینکه با افزایش دما حرکات مولکولی نیز زیاد می‌شود و این امر سبب می‌شود ذرات در فواصل دورتر از هم قرار بگیرند و برهمکنش آنها ضعیفتر می‌شود و در نتیجه تاثیری که بر یکدیگر می‌گذارند کاهش می‌یابد و شدت همبستگی اتم‌ها کم می‌شود که این مطلب در شکل ۱۰ کاملاً به طور واضح نشان داده شده است.

## ۲-۲-۳. تغییر دمای سیستم در اثر انجام واکنش

در این مرحله از شبیه‌سازی، تغییرات ساختاری و خواص سیستم پر انرژی تحت شرایط واکنش مورد نظر مورد بررسی قرار گرفته است. زمان محاسبات روی ۱۰۰۰ پیکو ثانیه تنظیم شد و شبیه‌سازی در هنگرد میکروکانونیکال (NVE) انجام شد. هیچ شرایط مرزی متناوب اعمال نمی‌شود و شبیه‌سازی بر روی یک سیستم ایزوله انجام شد. در طول انجام این مرحله و اگر واکنش انرژی‌تیک انجام شود، انتشار انرژی از واکنش به طور مستقیم حرارت ذرات را موجب می‌شود و در نتیجه تغییر فاز در آن انجام می‌شود. این مرحله دوم از شبیه‌سازی تجسم تمامی مراحل کار از ساختار شروع به شکل‌گیری ساختار تا رسیدن به ساختار آلیاژ توسط واکنش می‌باشد. همانطور که ذکر شد، پس از اینکه

ساختار اولیه در شش دماهای اولیه ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰، ۱۶۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ کلوین به حالت تعادل رسید، شیبه سازی NVE انجام شد. این انتظار می رود که به دلیل واکنش میان اتمهای آلومنیوم و نیکل برای تشکیل شکل آلیاژ آلومنیوم - نیکل این فرایند بسیار گرمازا باشد، زمانی که دمای اولیه به اندازه کافی بزرگ برای غلبه بر انرژی فعال سازی مهیا باشد، یک واکنش سریع تشکیل شکل آلیاژ آلومنیوم - نیکل رخ خواهد داد و ساختار اولیه هر چه که باشد سریعاً بهم می ریزد. شکل ۱۱ که نمودار افزایش دمای فرآیند با درجه حرارت متفاوت اولیه را نشان می دهد، تاییدی بر این ادعا است.



شکل ۱۱. پروفایل پیش بینی شده دما برای سیستم نیکل - آلومنیوم با دماهای آغازین برابر با  $a=500$ ،  $b=800$ ،  $c=1000$ ،  $d=1300$ ،  $e=1600$ ،  $f=2000$  و  $g=2500$  کلوین

برای دماهای ۵۰۰ و کمتر از آن با گذشت زمان شیبه سازی تغییر قابل توجهی در دما ایجاد نمی شود و دما نهایی تقریباً با دمای اولیه یکسان است. بدلیل اینکه در این محدوده دمای واکنش خاصی بین نیکل و آلومنیوم اتفاق نمی افتد و در نتیجه گرما هم تولید نمی شود که باعث افزایش دمای سیستم گردد. این مطلب نشان دهنده ی این است که قطعاً واکنش در دمای بالاتر از ۵۰۰ کلوین انجام می شود.

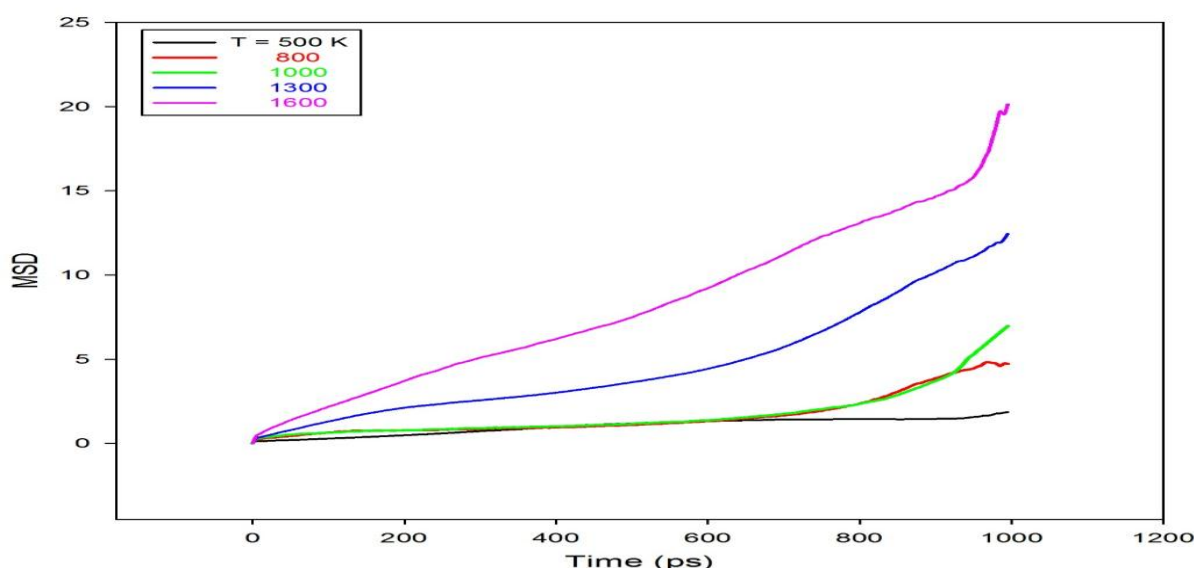
بعد از اینکه واکنش اتفاق می افتد و گرمای زیادی انتشار می یابد بین دمای اولیه تعریف شده برای سیستم و دمای نهایی اختلاف ایجاد می شود. به عنوان مثال دماهای نهایی ۱۲۰۰ و ۳۲۵۰ کلوین به ترتیب برای دماهای اولیه ی ۸۰۰ و ۲۵۰۰ کلوین می باشد. همانطور که از شکل ۱۱ مشاهده می شود هر چه دمای اولیه بالاتر باشد دمای نهایی هم بالاتر خواهد رفت. به عنوان مثال بین دمای اولیه ۸۰۰ کلوین و دمای نهایی آن حدود ۴۰۰ کلوین اختلاف است اما اگر دمای اولیه از ۲۵۰۰ کلوین شروع شود اختلاف آن با دمای نهایی ۷۵۰ کلوین خواهد شد. چون هر چه دمای آغازی بالاتر باشد انرژی کل سیستم نیز بالاتر می رود و در نتیجه دمای بالاتر در اثر انجام واکنش حاصل می شود. در نهایت می توان گفت که با افزایش دمای اولیه شیب افزایش دما با گذشت زمان و انجام واکنش نیز افزایش می یابد. به عبارت دیگر هر چه دمای آغازی بالاتر باشد سریعتر انرژی انتشار می یابد و دما سریعتر افزایش می یابد. نتایج مشاهده شده برای سیستم Al/Ni در تطابق با نتایج بدست آمده برای Al/Pd است [۴].

## ۳-۲-۳. تفسیر میانگین مربع جابجایی (MSD)

برای بررسی جابجایی و نفوذ اتم‌ها در جعبه شبیه‌سازی می‌توان از آنالیز MSD استفاده نمود [۲۰]. مولکول‌ها در جامدات، مایعات و گازها به طور مداوم در هر دمایی در حال حرکت هستند به عبارت دیگر آنها می‌توانند جابجایی گرمایی از موقعیت میانگین خود را داشته باشند. این جابجایی مخصوصاً برای مایعات بسیار مهم است. حرکت یک مولکول تک در یک سیال چگال از یک مسیر پیچیده انجام می‌شود. انیشتین نشان داد که میانگین مربع فاصله پیموده شده توسط ذره دارای حرکت رندوم متناسب با زمان سپری شده می‌باشد. میانگین مربع جابجایی، MSD به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$MSD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (13)$$

در این معادله  $\vec{r}(t)$  و  $\vec{r}(0)$  نشان دهنده‌ی بردار موقعیت مرکز جرم ترکیب  $i$  در لحظه آغاز  $t$  است. میانگین بیانگر میانگین زمان بر روی  $t$  است. اگر سیستم جامد باشد، MSD مقداری ثابت است ولی برای حالت مایع با افزایش زمان MSD به صورت خطی رشد می‌کند. شکل ۱۲ MSD مربوط به سیستم آلومنیوم-نیکل را در دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۶۰۰ کلوین نشان می‌دهد.

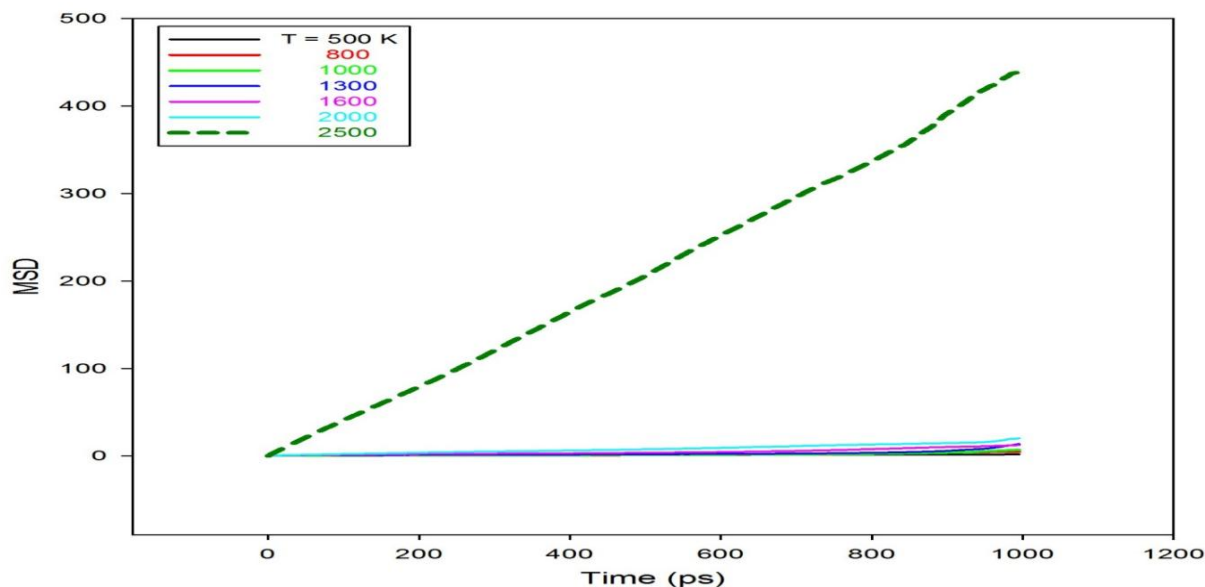


شکل ۱۲. MSD مربوط به آلومنیوم-نیکل در دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۶۰۰

نکات مهمی که می‌توان از این نمودار استخراج کرد به صورت زیر است:

- (الف) در حالت کلی با افزایش دما مقدار MSD به دلیل بالارفتن تحرک اتم‌ها نیز افزایش پیدا می‌کند.
- (ب) مقدار MSD دمای ۵۰۰ کلوین تقریباً با افزایش گام زمانی تغییر چندانی نمی‌کند به دلیل اینکه در این دما سیستم به صورت جامد است.
- (ج) مقدار MSD از دمای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین تغییر زیادی را نشان نمی‌دهد که حاکی از این است که سیستم در دمای زیر ۱۰۰۰ کلوین اتم‌ها زیاد به صورت آزادانه نمی‌توانند حرکت کنند.

د) بین دمای ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ کلوین جهش زیادی در مقدار MSD مشاهده می‌شود و این نشان دهنده این است که در این محدوده دمای اتم‌های سیستم کاملاً آزادانه در حالت مایع می‌توانند حرکت داشته باشند.



شکل ۱۳. تغییرات MSD را با زمان در دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰، ۱۶۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ کلوین نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۱۳ می‌توان مشاهده کرد که جهش خیلی زیادی بین میانگین مربع جابجایی بالاتر از دمای ۲۰۰۰ کلوین وجود دارد. چون در این دما سیستم کاملاً به صورت سیال می‌باشد و اتم‌ها می‌توانند کاملاً به صورت آزادانه حرکت داشته باشند.

#### ۴. نتیجه گیری

شبه سازی دینامیک مولکولی برای بررسی رفتار واکنش Al/Ni با میدان نیروی UFF به کار برده شد. از تغییرات نمودار تابع توزیع شعاعی و میانگین مربع جابجایی با زمان و دما برای بررسی مکانیسم واکنش استفاده شد. نتایج تابع توزیع شعاعی نشان داد که در دمای ۵۰۰ کلوین واکنشی اتفاق نمی‌افتد اما در دمای ۸۰۰ کلوین واکنش انجام می‌شود و ساختار آلیاژی آلومنیوم/نیکل تشکیل می‌شود. همچنین میزان تاثیر دما بر روی میانگین مربع جابجایی اتم‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و نتایج نشان داد که با افزایش دما میزان تحرک اتم‌های سیستم نیز افزایش می‌یابد.

#### ۵. مراجع

- [1] N. Zhao, C. He, J. Liu, H. Gong, T. An, H. Xu, F. Zhao, R. Hu, H. Ma, J. Zhang, Dependence of catalytic properties of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermites on morphology of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in combustion reactions, *Journal of Solid State Chemistry*, 219 (2014) 67-73.
- [2] D. Zhang, X. Li, Fabrication and Kinetics Study of Nano-Al/NiO Thermite Film by Electrophoretic Deposition, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (2015) 4688-4694.



- [3] E.V. Levchenko, A.V. Evteev, D.P. Riley, I.V. Belova, G.E. Murch, Molecular dynamics simulation of the alloying reaction in Al-coated Ni nanoparticle, *Computational Materials Science*, 47 (2010) 712-720.
- [4] N.H. Nguyen, A. Hu, J. Persic, J.Z. Wen, Molecular dynamics simulation of energetic aluminum/palladium core-shell nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 503 (2011) 112-117.
- [5] B. Prathab, V. Subramanian, T.M. Aminabhavi, Molecular dynamics simulations to investigate polymer-polymer and polymer-metal oxide interactions, *Polymer*, 48 (2007) 409-416.
- [6] D.P.A. Y.N. Picard, J.A. Palmer, S.M. Yalisove, Pulsed laser ignition of reactive multilayer films, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 144102.
- [7] A.S. Shteinberg, Y.-C. Lin, S.F. Son, A.S. Mukasyan, Kinetics of High Temperature Reaction in Ni-Al System: Influence of Mechanical Activation, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114 (2010) 6111-6116.
- [8] J. Giles, Green explosives: Collateral damage, *Nature*, 427 (2004) 580-581.
- [9] S. Zhao, T.C. Germann, A. Strachan, Molecular dynamics simulation of dynamical response of perfect and porous  $\text{Ni}/\text{Al}$  nanolaminates under shock loading, *Physical Review B*, 76 (2007) 014103.
- [10] Poret, J.C., Ding, M., Krieger, F., Swank, J., Chen, G. and McMullan, C., *Nanofoil Heating Elements for Thermal Batteries*. SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORP PICATINNY ARSENAL NJ (2008).
- [11] Accelrys Materials Studio Release Notes, Inc.: San Diego, CA, (2010).
- [12] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *Journal of the American Chemical Society*, 11 (1992) 10024-10035.
- [13] Z.-Y. Zhu, B. Ma, C.-M. Tang, X.-L. Cheng, Molecular dynamic simulation of thermite reaction of Al nanosphere/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanotube, *Physics Letters A*, 380 (2016) 194-199.
- [14] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard, DREIDING: a generic force field for molecular simulations, *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 8897-8909.
- [15] R.M. Badger, A Relation Between Internuclear Distances and Bond Force Constants, *The Journal of Chemical Physics*, 2 (1934) 128.
- [16] Rappé, A.K., Casewit, C.J., Colwell, K.S., Goddard Iii, W.A. and Skiff, W.M., UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American chemical society*, 114(25) (1992) 10024-10035.
- [17] Rappé, A.K., Casewit, C.J., Colwell, K.S., Goddard Iii, W.A. and Skiff, W.M., UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American chemical society*, 114(25) (1992) 10024-10035.
- [18] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.T. Nguyen, D.A. Case, An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids, *Journal of Computational Chemistry*, 7 (1986) 230-252.
- [19] R. Wang, H. Hou, X. Ni, G. Chen, Molecular dynamics simulation of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  melting, *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 15 (2008) 425-429.
- [20] D.L. Ermak, J.A. McCammon, Brownian dynamics with hydrodynamic interactions, *The Journal of Chemical Physics*, 69 (1978) 1352-1360.