

# میدان نیروی واکنشی ReaxFF

## در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سامانه‌های واکنشی

محمد ابراهیم ایزدی، حسن سبزیان<sup>+</sup>

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

**چکیده:** در این مقاله تابع‌های پتانسیل میدان نیروی واکنشی ReaxFF که در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی (RMD) استفاده می‌شود، معرفی و توصیف می‌شوند. این میدان نیرو، با بهره‌گیری از توابع پتانسیل ویژه، توانایی شبیه‌سازی واکنش‌های شیمیایی در بازه‌های زمانی مناسب با صحت روش‌های شیمی کوانتومی (حتی برای سامانه‌هایی با تعداد اتم‌هایی در حدود یک میلیون با ابررایانه‌های موجود) را دارد. همچنین، با استفاده از روش شبیه‌سازی RMD تغییرهای بارهای الکتریکی اتم‌ها در طول واکنش‌های شیمیایی، با درستی نزدیک به درستی نتیجه‌های به‌دست آمده از محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی، قابل محاسبه و قابل مطالعه است. در میدان نیروی ReaxFF، افزون بر تابع‌های پتانسیل عمومی موجود در میدان‌های نیرو غیرواکنشی، تعدادی تابع‌های پتانسیل (به‌طور معمول پیچیده) ویژه وجود دارد که ساختارهای پیوندی و بار هر کدام از اتم‌ها در محیط‌ها و همسایگی‌های گوناگون را توصیف می‌کنند. در این مقاله، به توصیف همه تابع‌های پتانسیل موجود در میدان نیروی ReaxFF پرداخته شده است و با ذکر نمونه‌هایی، منشاء شیمیایی و فیزیکی این نوع توابع پتانسیل روشن تر می‌شود. در پایان، به بررسی سیر تحول میدان نیروی ReaxFF در سال‌های اخیر پرداخته شده و همچنین به تعدادی از کاربردهای آن اشاره می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی (RMD)، میدان نیروی ReaxFF، توابع پتانسیل پیوندی، برهمکنش‌های ناپیوندی، سامانه‌های واکنشی شیمیایی.

**KEYWORDS:** Reactive Molecular Dynamic (RMD) Simulation; ReaxFF force field; Bonding potential function; Non-bonding interactions; Chemical reaction system.

### مقدمه

اجزاء درون سامانه، به‌عنوان نمونه دیدگاه احتمالاتی و یا قطعیتی، و همچنین نوع نگرش به ذره‌های درون سامانه، مانند ذره‌های اتمی و یا گروهی، انواع گوناگون دارند. روش‌های مونت کارلو، دینامیک مولکولی، مکانیک مولکولی، درشت دانه<sup>۱</sup> و دینامیک مولکولی واکنشی<sup>۲</sup> (RMD) از جمله روش‌های شبیه‌سازی هستند. در روش‌های دینامیک مولکولی واکنشی،

روش‌های شیمی محاسباتی به سه دسته کلی شامل روش‌های کوانتومی، شبیه‌سازی و ترکیبی تقسیم‌بندی می‌شود. روش‌های از اساس و نیمه‌تجربی جزو روش‌های کوانتومی محسوب می‌شوند که در آن‌ها برای مطالعه سامانه به حل معادله شرودینگر پرداخته می‌شود. روش‌های شبیه‌سازی براساس نوع دیدگاه نسبت به حرکت

<sup>+</sup>E-mail: sabzyan@sci.ui.ac.ir

\* عهده دار مکاتبات

(۱) Coarse grain

(۲) Reactive molecular dynamics

اتمی آن‌ها نیز تغییر خواهد کرد. بنابراین، در شبیه‌سازی‌های RMD نیاز است که در هر گام زمانی، بارهای الکتریکی اتمی جدید محاسبه شوند. از سوی دیگر، به دلیل این که اتم‌ها می‌توانند محیط‌های شیمیایی گوناگونی را در طول شبیه‌سازی تجربه کنند، در شبیه‌سازی‌های RMD، هر نوع اتم تنها با نماد شیمیایی آن مشخص می‌شود و در ورودی هندسه سامانه نیاز به تعیین اتصال اتم‌ها به ساختارهای شیمیایی و مولکول‌ها به عنوان اطلاعات اولیه ضروری در شبیه‌سازی نیست. انتظار داریم که طول پیوندها، نوع پیوندها، زاویه‌های پیوندی، زاویه‌های پیچشی و همچنین بارهای الکتریکی اتمی محاسبه شده توسط روش‌های شبیه‌سازی RMD به خوبی با نتیجه‌های تجربی و نتیجه‌های محاسبه‌های مکانیک کوانتومی همخوانی داشته باشند. در همین رابطه، پرسش‌های مبنایی پیش می‌آید که در این پرسش‌ها سعی می‌شود به آن‌ها پاسخ داده شود. چند نمونه از این پرسش‌ها به شرح زیر است. (الف) چگونه بارهای اتمی محاسبه می‌شوند؟ (ب) از چه تابع و یا تابع‌های پتانسیلی استفاده می‌شود تا به خوبی هم نوع پیوندها و هم انرژی پیوندها در طول واکنش‌های شیمیایی توصیف شوند؟ (ج) برای زاویه‌های پیچشی و زاویه‌های پیوندی از چه تابع‌هایی استفاده شود که در طول واکنش‌های شیمیایی با تغییر محیط شیمیایی زاویه‌ها نیز به خوبی تعیین شوند؟ (د) وقتی که پیوندی شکسته می‌شود و برهمکنش بین دو اتم از نوع پیوندی درون مولکولی به غیرپیوندی بین مولکولی تغییر می‌کند، تابع‌های پتانسیل مناسب برای توصیف این رویدادهای درون سامانه چه نوع تابع‌هایی هستند؟

در بخش بعدی این مقاله، جایگاه روش‌های شبیه‌سازی RMD در بین دیگر روش‌های شیمی محاسباتی مورد بررسی قرار می‌گیرد. پس از آن، به میدان نیروی واکنشی و توابع پتانسیل آن پرداخته می‌شود. شایان ذکر است به منظور درک بهتر رابطه‌های پیچیده تابع‌های پتانسیل میدان نیروی واکنشی ReaxFF، همه نمودارها، جدول‌ها و واکنش‌های شیمیایی یاد شده در این بخش، توسط نویسندگان این مقاله ترسیم و پیشنهاد شده‌اند. سپس تاریخچه و چگونه گسترش کاربرد میدان نیروی ReaxFF برای سامانه‌های گوناگون ارائه می‌شود. در پایان مقاله نیز، جمع‌بندی و نتیجه کل بحث‌های ارائه شده تقدیم شده است.

### جایگاه شبیه‌سازی RMD در میان روش‌های شیمی محاسباتی

شبیه‌سازی مبتنی بر میدان نیروی واکنشی ReaxFF در عمل یک روش حدواسط بین شبیه‌سازی‌های کوانتومی و شبیه‌سازی‌های

از یک میدان نیروی واکنشی استفاده می‌شود. میدان نیروی ReaxFF یکی از پیشرفته‌ترین میدان‌های نیروی واکنشی است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است.

ون‌ویین<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۱ میلادی، برای اولین بار با نوشتن یک برنامه فرترن میدان نیروی واکنشی ReaxFF را برای سوختن هیدروکربن‌ها ارائه دادند و نام این برنامه را هم ReaxFF نهادند. از آن زمان به بعد، این برنامه به زبان‌های دیگر نیز نوشته شد و در نرم‌افزارهایی مانند لمپس (LAMMPS)، متریال‌استودیو (Material Studio) و ای‌دی‌اف (ADF) قرار گرفت [۲، ۱]. میدان نیروی واکنشی ReaxFF بر اساس محاسبات کوانتومی به ویژه با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی (DFT) توسعه می‌یابد. از سال ۲۰۰۱ میلادی به بعد، این میدان نیرو برای تعداد زیادی از اتم‌های جدول تناوبی و سامانه‌های گوناگون شیمیایی توسعه یافته است. این سامانه‌ها شامل سوختن هیدروکربن‌ها [۲، ۱]، سامانه‌های سیلیکون و سیلیکون‌اکسید [۴، ۳]، مواد پرانرژی [۶، ۵]، تولید نانوساختارها و مطالعه رفتار آنها، مانند نانولوله‌های کربنی [۷]، فولرن‌ها [۹، ۸]، لایه‌های MoS<sub>2</sub> [۱۰]، نانوذره‌های فلزی و اکسیدفلزی [۱۴ - ۱۱]، مولکول‌های زیستی (مانند پروتئین‌ها [۱۶، ۱۵] و رشته‌های DNA [۱۷])، کمپلکس‌های فلزی [۱۸]، آب [۱۹] و موردهای دیگری می‌شوند. در چند سال اخیر، این میدان نیرو برای مطالعه سامانه‌های متنوع‌تری به طور چشمگیری مورد استقبال پژوهشگران قرار گرفته است. در کشور ما نیز، این میدان نیرو در بین پژوهشگران شیمی و فیزیک محاسباتی مورد استقبال قرار گرفته است و کاربران و بحث‌ها بین آن‌ها درباره مبنای فیزیکی، شیمیایی و کاربردهای آن رو به رشد است. به همین علت، در این مقاله، میدان نیروی واکنشی برای مخاطبان عمومی و علاقه‌مندان و پژوهشگران شبیه‌سازی دینامیک مولکولی معرفی می‌شود. امید است که این مقاله نقطه آغاز خوبی باشد و بتواند به پرسش‌های نخستین و رایج کاربران برنامه‌های رایانه‌ای شبیه‌سازی درباره میدان نیروی واکنشی پاسخ دهد و سودمند باشد.

شبیه‌سازی‌های RMD از دسته روش‌های شبیه‌سازی قطعیتی و تمام اتمی محسوب می‌شوند. در شبیه‌سازی‌های RMD امکان شکستن و تشکیل پیوندهای کووالانسی وجود دارد و بنابراین، افزون‌براین که تحول‌های ناشی از برهمکنش‌های وان‌دروالسی، کولنی و هیدروژنی در نظر گرفته می‌شوند، واکنش‌های شیمیایی (به معنی تبدیل واکنش‌دهنده‌ها به محصولات) نیز شبیه‌سازی می‌شوند. اگر اتم‌ها در محیط‌های شیمیایی گوناگون قرار گیرند و طی واکنش‌های شیمیایی، پیوند آن‌ها با دیگر اتم‌های سامانه تغییر کند، بار الکتریکی

(۱) van Duin

جدول ۱: مقایسه بین روش‌های کوانتومی، شبیه‌سازی‌های غیرواکنشی و شبیه‌سازی‌های واکنشی

دینامیک مولکولی رایج	دینامیک مولکولی واکنشی	مکانیک کوانتومی
میدان نیروی غیرواکنشی	میدان نیروی واکنشی	دید جامع از سامانه
سامانه‌های بزرگ (تا میلیون اتم) *	سامانه‌های بزرگ (تا میلیون اتم) *	سامانه‌های کوچک (تا حدود ۲۰۰ اتم) *
پیوندهای بین‌اتمی ناگسستگی	واکنش‌های شیمیایی	واکنش‌های شیمیایی

\* بیشینه اندازه سامانه مورد مطالعه به امکانات سخت‌افزاری موجود بستگی دارد.

$$E_{\text{system}} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 \quad (1)$$

$$E_1 = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} \quad (2)$$

$$E_2 = E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} \quad (3)$$

$$E_3 = E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{coulomb}} \quad (4)$$

$$E_4 = E_{\text{C}_2} + E_{\text{triple}} \quad (5)$$

در این رابطه‌ها، جمله‌های انرژی پتانسیل سامانه بر اساس ماهیت فیزیکی آن‌ها دسته‌بندی شده‌است. به این معنا که سهم پیوندها، شامل عدد کئوردیناسیون و زوج الکترون‌های تنها در یک دسته و با نماد  $E_1$  (در رابطه (۲))، سهم زوایای پیوندی در یک دسته و با نماد  $E_2$  (در رابطه (۳))، سهم برهمکنش‌های غیر پیوندی در دسته‌ای جداگانه با نماد  $E_3$  (در رابطه (۴)) و سهم دو نوع خاص پیوند هم که در زیر معرفی می‌شوند، در دسته‌ای آخر با نماد  $E_4$  (در رابطه (۵)) قرار گرفته‌اند. در رابطه‌های (۲) تا (۵)،  $E_{\text{bond}}$  بیانگر انرژی پیوند<sup>۲</sup>،  $E_{\text{lp}}$  انرژی زوج الکترون‌های تنها<sup>۳</sup>،  $E_{\text{over}}$  انرژی بیش پیوندی<sup>۴</sup>،  $E_{\text{under}}$  انرژی کم پیوندی<sup>۵</sup>،  $E_{\text{val}}$  انرژی زاویه پیوندی<sup>۶</sup>،  $E_{\text{pen}}$  انرژی جبرانی برای مولکول‌های آلن - گونه<sup>۷</sup>،  $E_{\text{coa}}$  انرژی زاویه پیوند مزدوج<sup>۸</sup>،  $E_{\text{tors}}$  انرژی زاویه پیچش پیوندی<sup>۹</sup>،  $E_{\text{conj}}$  انرژی زاویه پیچش پیوندی مزدوج<sup>۱۰</sup>،  $E_{\text{H-bond}}$  انرژی پیوند هیدروژنی<sup>۱۱</sup>،  $E_{\text{vdWaals}}$  انرژی برهمکنش‌های واندروالسی<sup>۱۲</sup>،  $E_{\text{coulomb}}$  انرژی برهمکنش‌های کولنی<sup>۱۳</sup> و در آخر،  $E_{\text{C}_2}$ <sup>۱۴</sup> و  $E_{\text{triple}}$ <sup>۱۵</sup> بیانگر اصلاح

کلاسیک می‌باشد و بر پایه‌ی روش‌های شیمی محاسباتی گسترش یافته‌است. از یک طرف، روش‌های محاسباتی کوانتومی برای همه‌ی سامانه‌های شیمیایی قابل کاربرد هستند. ولی، هزینه بالا و نیازهای نرم‌افزاری و سخت‌افزاری ویژه مورد نیاز محاسبه‌های شبیه‌سازی‌های کوانتومی، به‌ویژه برای سامانه‌های بزرگ دارای بیش‌تر از ۲۰۰ اتم، باعث محدود شدن کاربردهای این روش‌ها به محاسبه انرژی تک‌نقطه<sup>۱</sup> یا کمینه‌سازی انرژی<sup>۲</sup> در حوالی یک هندسه محلی<sup>۳</sup> شده‌است. از سوی دیگر، در روش‌های MD رایج، محاسبه بارهای اتمی و همچنین بررسی واکنش‌های شیمیایی در طول شبیه‌سازی امکان پذیر نیست. بنابراین، محاسبه‌های مربوط به این روش‌ها محدود به برهمکنش‌های فیزیکی بین ذره‌های درون سامانه است و تنها پدیده‌هایی را می‌تواند توصیف کند که تنها این نیروها محرک و تعیین کننده آن‌ها هستند. در بین روش‌های گوناگون شیمی محاسباتی، روش RMD هم از نظر امکان مطالعه سامانه‌های بزرگ و هم از نظر زمان لازم برای انجام محاسبات کیفیت خوبی دارد. به عبارت دیگر، روش RMD در مقایسه با روش‌های از اساس با صرف هزینه و زمان کم‌تر، سامانه‌های بزرگ‌تری را مورد مطالعه قرار می‌دهد. در جدول (۱) مقایسه بین روش‌های کوانتومی، شبیه‌سازی‌های غیرواکنشی و شبیه‌سازی‌های واکنشی خلاصه شده‌است.

### تابع‌های پتانسیل میدان نیروی واکنشی

انرژی کل سامانه و اجزای آن برای میدان نیروی واکنشی ReaxFF در روابط (۱) تا (۵) معرفی شده‌است.

- (۱) Single point energy
- (۳) Local geometry
- (۵) Lone pair
- (۷) Undercoordination
- (۹) Penalty energy for allene-type molecules
- (۱۱) Bond torsion
- (۱۳) Hydrogen bond
- (۱۵) Coulomb interaction
- (۱۷) C-O triple bond correction

- (۲) Energy minimization
- (۴) Bond energy
- (۶) Overcoordination
- (۸) Bond angle
- (۱۰) 3-body angle conjugation
- (۱۲) 4-body torsion conjugation
- (۱۴) van der Waals
- (۱۶) C<sub>2</sub> correction

انرژی به ترتیب برای پیوند کربن - کربن در گونه دورادیکالی  $\cdot C \equiv C \cdot$  و برای پیوند کربن - اکسیژن در گونه CO است. در ادامه این بخش، انرژی‌های جزئی تشکیل‌دهنده این چهار گروه جمله‌های انرژی پتانسیل کل سامانه، به تفکیک توصیف می‌شوند [۱-۳].

### مرتبه پیوند و انرژی پیوند

یک فرض اساسی میدان نیروی واکنشی ReaxFF این است که مرتبه‌ی پیوند اصلاح‌نشده  $BO'$  بین یک جفت اتم از فاصله بین‌اتمی آن‌ها بر طبق رابطه (۶) قابل محاسبه است. نخست، میدان نیروی واکنشی ReaxFF برای هیدروکربن‌ها تولید شد که در آن پیوند کربن - کربن به ترتیب با افزایش مرتبه پیوند از پیوند یگانه به دوگانه و سه‌گانه قویتر می‌شود و انرژی تفکیک آن‌ها با یک روند افزایشی منظم به ترتیب از ۹۸ به ۱۷۸ و ۳۳۵ کیلوکالری برمول می‌رسد. بنابراین، نیاز به در نظر گرفتن سهم‌های جداگانه برای پیوندهای چندگانه نیست. ولی با افزودن اتم سیلیسیوم به میدان نیروی واکنشی ReaxFF، به دلیل رفتار متفاوت اتم‌های Si در پیوندهای چندگانه، نیاز است تا سهم پیوند نوع سیگما (در پیوند یگانه)، پیوند نوع پای یگانه (در پیوند دوگانه) و پای دوگانه (در پیوند سه‌گانه) که به ترتیب با نمادهای  $\sigma$ ،  $\pi$  و  $\pi\pi$  نمایش داده می‌شوند، به‌طور جداگانه در میدان نیروی واکنشی ReaxFF در نظر گرفته شوند. بنابراین، در محاسبه مرتبه‌های پیوند، میدان نیروی واکنشی ReaxFF بین سهم‌های پیوندهای نوع سیگما ( $\sigma$ )، پیوندهای نوع پای یگانه ( $\pi$ ) و پیوندهای نوع پای دوگانه ( $\pi\pi$ ) تفاوت قایل می‌شود.

$$BO'_{ij} = BO_{ij}^s + BO_{ij}^p + BO_{ij}^{pp} = \exp \left[ P_{bo1} \left( \frac{r_{ij}}{r_c^s} \right)^{P_{bo2}} \right] + \exp \left[ P_{bo3} \left( \frac{r_{ij}}{r_c^p} \right)^{P_{bo4}} \right] + \exp \left[ P_{bo5} \left( \frac{r_{ij}}{r_c^{pp}} \right)^{P_{bo6}} \right] \quad (6)$$

در این رابطه،  $r_{ij}$  نشان دهنده فاصله دو اتم  $i$  و  $j$  از یکدیگر است و  $P_{bo1}$  تا  $P_{bo6}$  ثابت‌های این سهم انرژی هستند که مقدارهای آن‌ها در میدان نیروی ReaxFF در بخش مربوط به پیوندها برای هر جفت اتم  $i$  و  $j$  پیوندیافته مشخص و ثبت شده است. کمیت‌های  $r_c^\sigma$ ،  $r_c^\pi$  و  $r_c^{\pi\pi}$  شعاع‌های کووالانسی هستند که در میدان نیرو در بخش مربوط به اتم‌ها به ترتیب با کلیدواژه‌های cov.r، cov.r2 و

$$D_i' = -Val_i + \sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO'_{ij} \quad (7)$$

برای تنظیم اصلاحات برای اتم‌هایی که جفت الکترون‌های تنها دارند، یک جمله‌ی بیش‌پیوندی<sup>۲</sup> دیگر، مطابق با رابطه (۸)، تعریف می‌شود.

$$D_i^{'boc} = -Val_i^{boc} + \sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO'_{ij} \quad (8)$$

این جمله به اتم‌هایی مثل اتم اکسیژن و نیتروژن که دارای زوج الکترون‌های تنها هستند، اجازه می‌دهد تا نخست لایه ظرفیت خود را پر کنند (به این معنا که مجموع پیوندهای اطراف هر اتم به ترتیب ۲ و ۳ شود)، سپس بدون این که مرتبه پیوند آن‌ها به‌طور کامل اصلاح شود، زوج الکترون‌های آن‌ها بتوانند آزاد شده و در تشکیل پیوند شرکت کنند. در این صورت، عدد کئوردیناسیون اتم‌های اکسیژن و نیتروژن به ترتیب از ۲ و ۳ به ۴ و ۴ افزایش می‌یابد. در این رابطه  $Val_i^{boc}$  ظرفیت اتم  $i$  است که زوج الکترون‌های ناپیوندی آن نیز در پیوند شرکت می‌نماید. برای آشنایی با چگونگی محاسبه  $\Delta_i^{'boc}$ ، به ذکر یک نمونه در این زمینه پرداخته می‌شود. فرض کنید که مولکول آمونیاک با جذب یک یون هیدروژن در یک واکنش اسید - باز به یون مولکول آمونیوم تبدیل می‌شود. در این واکنش عدد کئوردیناسیون اتم نیتروژن از ۳ به ۴ تغییر می‌کند. با استفاده از میدان نیروی ReaxFF مقدار ثابت  $Val_i^{boc}$  برای اتم نیتروژن ۴ است و در یون مولکول آمونیوم مجموع پیوندهای متصل به اتم نیتروژن نیز ۴ است. بنابراین، مقدار این کمیت بیش‌پیوندی ( $\Delta_i^{'boc}$ ) صفر می‌شود. در حقیقت، این جمله بیش‌پیوندی در میدان نیروی ReaxFF این اجازه را به هترواتم‌های موجود در سامانه می‌دهد که در واکنش‌هایی نظیر واکنش اسید - باز که باعث تغییر عدد کئوردیناسیون اتم می‌شود، شرکت کنند. سپس، با استفاده از دو رابطه (۷) و (۸)، میدان نیروی واکنشی ReaxFF

(۱) Uncorrected bond order

(۲) Overcoordination

جدول ۲: مقادیر بیش‌پیوندی اصلاح‌شده  $\Delta_i$  محاسبه‌شده در این پژوهش با استفاده از رابطه (۱۵) برای چند نمونه مولکول

مولکول	اتم $i$	$Val_i$	$\sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO_{ij}$	$\Delta_i$
H <sub>2</sub> O	O	۲	۲	۰
CH <sub>4</sub>	C	۴	۴	۰
SiH <sub>4</sub>	Si	۴	۴	۰
CO <sub>2</sub>	C	۴	۴	۰
NO <sub>2</sub>	N	۳	۴	+۱
CO <sub>2</sub>	O	۲	۲	۰
NO <sub>2</sub>	O	۲	۲	۰
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	O	۲	۳	+۱
RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	N	۳	۴	+۱
OH	O	۲	۱	-۱

سرانجام، با استفاده از رابطه (۱۶) و مرتبه پیوندهای اصلاح‌شده، انرژی پیوند محاسبه می‌شود.

$$E_{bond} = -D_e^\sigma BO_{ij}^\sigma \exp \left[ p_{bel} \left( 1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be2}} \right) \right] - D_e^\pi BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (16)$$

در این رابطه  $p_{bel}$  و  $p_{be2}$  ثابت‌های پیوندی و  $D_e^\sigma$ ،  $D_e^\pi$  و  $D_e^{\pi\pi}$  به ترتیب انرژی‌های تفکیک پیوندهای سیگما، پای یگانه و پای دوگانه هستند که در بخش پیوند در میدان نیرو تعیین شده‌اند. برای روشن‌تر شدن چگونگی کاربرد رابطه (۱۵)، مقادیر  $\Delta_i$  برای چند مولکول محاسبه و در جدول (۲) فهرست شده‌است. همان‌گونه که در این جدول دیده می‌شود، در مواردی که تعداد الکترون‌های پیوندی اتم  $i$  بیش‌تر از مجموع مرتبه‌های پیوند اطراف آن باشد، مقدار بیش‌پیوندی منفی خواهد بود.

با استفاده از رابطه‌های (۶) تا (۱۵)، مرتبه پیوند بر حسب فاصله بین‌اتمی برای پیوند Si-O محاسبه‌شده و در شکل (۱) نمایش داده شده‌است. نمودار انرژی بر حسب فاصله‌ی بین‌اتمی نیز با استفاده از رابطه (۱۶) محاسبه و برای همین پیوند در شکل (۱) رسم شده‌است. شکل تابعیت این نمودار نشان می‌دهد که برهمکنش بین اتم‌ها فقط از نوع جاذبه است و بخش دافعه ندارد. در حقیقت، در میدان نیروی واکنشی ReaxFF، بخش دافعه‌ای نیروهای بین‌اتمی در رابطه‌های مربوط به انرژی وان‌دروالسی و انرژی کولنی وارد شده‌است. بنابراین، تنها بخش بالارونده این انرژی پیوندی در میدان نیرو نقش اساسی بازی می‌کند و بخش هموار آن در برابر جمله‌های

مرتبه‌های پیوند اصلاح‌نشده را با استفاده از رابطه‌های (۹) تا (۱۴) اصلاح می‌کند. به عبارت دیگر، برای تبدیل مرتبه پیوند اصلاح‌نشده به مرتبه پیوند اصلاح‌شده نیاز است مقادیرهای  $\Delta_i$ ،  $\Delta_i^{boc}$  و مقادیرهای مربوط به ثابت‌ها از میدان نیروی ReaxFF در روابط (۹) تا (۱۴) قرار گیرند و اصلاحیه لازم روی مرتبه پیوند انجام شود.

$$BO_{ij}^\sigma = BO_{ij}^\sigma f_1(\Delta_i, \Delta_j) f_4(\Delta_i, BO_{ij}^\sigma) f_5(\Delta_j, BO_{ij}^\sigma)$$

$$BO_{ij}^\pi = BO_{ij}^\pi f_1(\Delta_i, \Delta_j) f_1(\Delta_i, \Delta_j) f_4(\Delta_i, BO_{ij}^\pi) \times f_5(\Delta_j, BO_{ij}^\pi) \quad (9)$$

$$BO_{ij}^{\pi\pi} = BO_{ij}^{\pi\pi} f_1(\Delta_i, \Delta_j) f_1(\Delta_i, \Delta_j) f_4(\Delta_i, BO_{ij}^{\pi\pi}) \times f_5(\Delta_j, BO_{ij}^{\pi\pi})$$

$$BO_{ij} = BO_{ij}^\sigma + BO_{ij}^\pi + BO_{ij}^{\pi\pi}$$

$$f_1(\Delta_i, \Delta_j) = \frac{1}{2} \left( \frac{Val_i + f_2(\Delta_i, \Delta_j)}{Val_i + f_2(\Delta_i, \Delta_j) + f_3(\Delta_i, \Delta_j)} + \frac{Val_i + f_2(\Delta_i, \Delta_j)}{Val_j + f_2(\Delta_i, \Delta_j) + f_3(\Delta_i, \Delta_j)} \right) \quad (10)$$

$$f_2(\Delta_i, \Delta_j) = \exp(-p_{boc1} \Delta_i) + \exp(-p_{boc1} \Delta_j) \quad (11)$$

$$f_3(\Delta_i, \Delta_j) = -\frac{1}{p_{boc2}} \ln \left\{ \frac{1}{2} [\exp(-p_{boc2} \Delta_i) + \exp(-p_{boc2} \Delta_j)] \right\} \quad (12)$$

$$f_4(\Delta_i, BO_{ij}^\sigma) = \frac{1}{1 + \exp(-p_{boc3}(p_{boc4} \times BO_{ij}^{\sigma 2} - \Delta_i^{boc}) + p_{boc5})} \quad (13)$$

$$f_5(\Delta_j, BO_{ij}^\sigma) = \frac{1}{1 + \exp(-p_{boc3}(p_{boc4} \times BO_{ij}^{\sigma 2} - \Delta_j^{boc}) + p_{boc5})} \quad (14)$$

در روابط (۱۰) تا (۱۴) ثابت‌های  $p_{boc1}$  و  $p_{boc2}$  در بخش ثابت‌های عمومی در میدان نیرو فهرست شده‌اند و ثابت‌های  $p_{boc3}$  تا  $p_{boc5}$  و همچنین مقادیر مربوط به ثابت  $Val_i^{boc}$  در بخش اتم‌ها در میدان نیرو قرار داده‌شده‌اند. با استفاده از این مرتبه‌های پیوند اصلاح‌شده، به کمک رابطه (۱۵) یک بیش‌پیوندی اصلاح‌شده ( $\Delta_i$ ) به‌دست می‌آید.

$$\Delta_i = -Val_i + \sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO_{ij} \quad (15)$$

جدول ۳: تغییر تعداد زوج الکترون‌های تنهای اطراف اتم‌های اکسیژن و کربن با تغییر عدد کئوردیناسیون این اتم‌ها در چند گونه گوناگون

گونه‌های نمونه	اتم مورد نظر
H <sub>2</sub> O (دو زوج الکترون تنها و با عدد کئوردیناسیون دو)	اکسیژن
HO <sup>-</sup> (سه زوج الکترون تنها و با عدد کئوردیناسیون یک)	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (یک زوج الکترون تنها و با عدد کئوردیناسیون سه)	
CH <sub>4</sub> (بدون الکترون تنها و با عدد کئوردیناسیون چهار)	کربن
•CH <sub>3</sub> (یک الکترون تنها و با عدد کئوردیناسیون سه)	
<sup>+</sup> CH <sub>3</sub> (بدون الکترون تنها و با عدد کئوردیناسیون سه)	

$$n_{lp,i} = \text{int} \left( \frac{\Delta_i^e}{2} \right) + \exp \left[ -p_{lp1} \left( 2 + \Delta_i^e - 2 \text{int} \left( \frac{\Delta_i^e}{2} \right) \right)^2 \right] \quad (17)$$

$$\Delta_i^e = -\text{Val}_i^e + \sum_{j=1}^{\text{neighbours}(i)} \text{BO}_{ij} \quad (18)$$

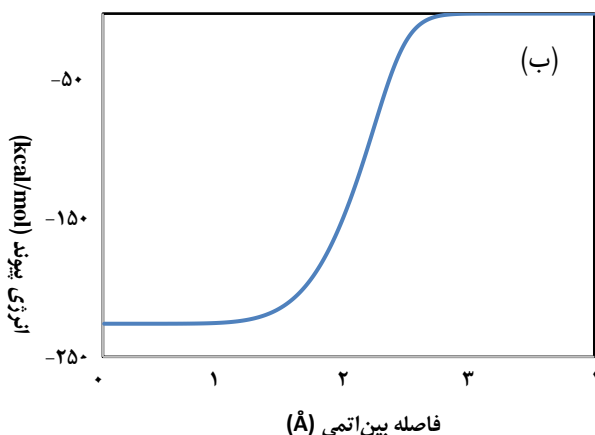
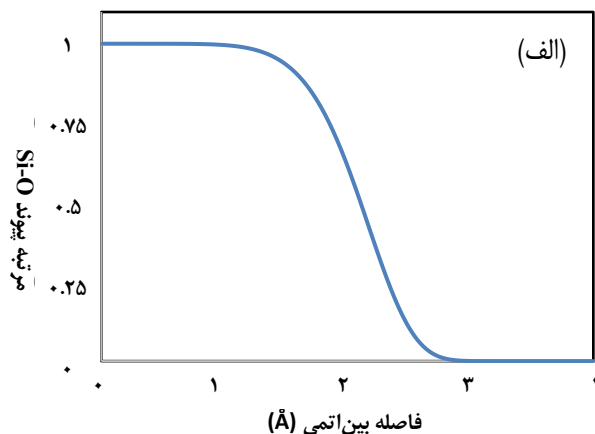
مقدار ثابت  $p_{lp1}$  در بخش ثابت‌های عمومی در میدان نیرو ReaxFF ثبت شده است. برای اتم اکسیژن با عدد کئوردیناسیون رایج برابر با ۲ (به عنوان نمونه در مولکول‌های آب، اتانول، دی‌اتیل‌تر و تتراآتوکسی‌سیلان) مرتبه پیوند کل برابر با ۲ و بنابراین  $\Delta_i^e = -4$  که نشان می‌دهد تعداد جفت الکترون‌های تنها اطراف اتم اکسیژن برابر با ۲ می‌باشد. در مواردی که مرتبه پیوند کل از مقدار رایج آن افزایش می‌یابد، با استفاده از رابطه (۱۹)، تعداد زوج الکترون‌های تنها اطراف اتم‌ها از مقدار بهینه خود ( $n_{lp,opt}$ ) فاصله می‌گیرد.

$$\Delta_i^{lp} = n_{lp,opt} - n_{lp,i} \quad (19)$$

فاصله گرفتن عدد کئوردیناسیون هر اتم از مقدار بهینه آن منجر به افزایش انرژی سامانه می‌شود که این افزایش انرژی، انرژی جبرانی<sup>۱</sup> گفته می‌شود و مقدار آن با استفاده از رابطه (۲۰) محاسبه می‌شود. مقدرهای ثابت زوج الکترون‌های تنها ( $P_{lp2}$ ) برای هر اتم در قسمت مربوط به اتم‌ها در میدان نیروی واکنشی ReaxFF فهرست شده است.

$$E_{lp} = \frac{P_{lp2} \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \Delta_i^{lp})} \quad (20)$$

(۱) Energy penalty



شکل ۱: تغییرهای مرتبه پیوند (الف) و انرژی پیوند (ب) بر حسب فاصله بین اتمی برای پیوند Si-O محاسبه شده در این پژوهش با استفاده از عبارت‌ها و ثابت‌های میدان نیروی واکنشی ReaxFF.

دافعه دیگر موجود در میدان نیرو قابل چشم‌پوشی است. به عبارت دیگر، در فواصل کمتر از ۱ Å، مقدار انرژی واندروالسی با شیب بسیار تندی افزایش می‌یابد و آن قدر بزرگ می‌شود که انرژی جاذبه پیوندی (نمودار شکل (۱)-ب) در مقابل آن قابل چشم‌پوشی است (به شکل (۸)-ب مراجعه شود).

### انرژی زوج الکترون‌های تنها

با استفاده از رابطه (۱۷) تعداد زوج الکترون‌های تنها اطراف یک اتم محاسبه می‌شود. برای محاسبه بیش پیوندی مربوط به این رابطه (یعنی  $\Delta_i^e$ ) از رابطه (۱۸) استفاده می‌شود که برابر با تفاضل تعداد کل الکترون‌های لایه ظرفیت ( $\text{Val}_i^e$ )، به عنوان نمونه برای اتم اکسیژن ۶ و برای اتم سیلیسیوم ۴ از جمع مرتبه‌های پیوندهای آن اتم ( $\text{BO}_{ij}$ ) است.

جدول ۴: تعداد و انرژی زوج الکترون‌های تنها در چند مولکول محاسبه‌شده در این پژوهش با استفاده از عبارت‌ها و ثابت‌های میدان نیروی واکنشی ReaxFF

$E_{lp}$ (kcal/mol)	$P_{lp2}$ (kcal/mol)	$\Delta_i^{lp}$	$n_{lp,i}$	$\Delta_i^e$	$\sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO_{ij}$	$Val_i^e$	اتم مورد نظر (i)	مولکول
./.....	./۳۳۶۹	۰	۲	۴	۲	۶	اکسیژن	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
./.....	./.....	۰	۰	۰	۴	۴	کربن	CH <sub>4</sub>
./.....	./.....	۰	۰	۰	۴	۴	کربن	CO <sub>2</sub>
./.....	۱۳/۷۶۷۳	۰	۱	۲	۳	۵	نیتروژن	NH <sub>3</sub>
۱۹/۴۳۵۴	۹/۷۱۷۷	۲	۰	۰	۶	۶	گوگرد	SO <sub>3</sub>
۹/۷۱۷۷	۹/۷۱۷۷	۱	۱	۲	۴	۶	گوگرد	SO <sub>2</sub>
./.....	./۳۳۶۹	۰	۲	۵	۱	۶	اکسیژن	HO <sup>-</sup>
۱۹/۴۳۵۴	۹/۷۱۷۷	۲	۰	۰	۶	۶	گوگرد	SF <sub>6</sub>

$$E_{over} = \frac{\sum_{j=1}^{nbond} P_{ovun1} D_e^{\sigma} BO_{ij}}{\Delta_i^{lpcorr} + Val_i} \Delta_i^{lpcorr} \left[ \frac{1}{1 + \exp(p_{ovun2} \Delta_i^{lpcorr})} \right] \quad (21)$$

$$\Delta_i^{lpcorr} = \Delta_i - \frac{\Delta_i^{lp}}{1 + p_{ovun3} \exp \left( p_{ovun4} \left\{ \sum_{j=1}^{neighbours(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp}) (BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\sigma}) \right\} \right)} \quad (22)$$

در حقیقت با توجه به رابطه (۸) در صورتی که هترواتم در سامانه وجود داشته باشد، با به اشتراک گذاشتن زوج الکترون‌های تنها امکان تغییر ظرفیت آن اتم‌ها از مقدار رایج آن‌ها تسهیل می‌شود و بنابراین میزان انرژی جبرانی بیش‌پیوندی برای آن‌ها کاهش می‌یابد و یا به عبارت دیگر بیش‌پیوند شدن این اتم‌ها راحت‌تر انجام می‌شود. مقدار انرژی کاهش‌یافته با محاسبه بیش‌پیوندی اصلاح‌شده به کمک رابطه (۱۹) و (۲۱) قابل محاسبه است.

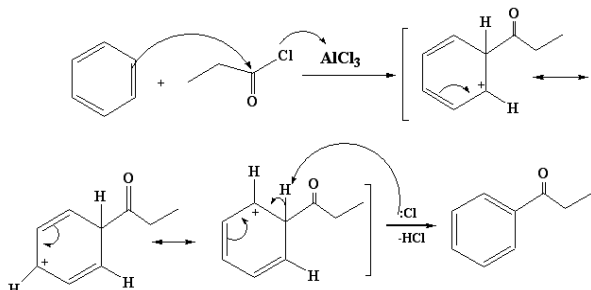
ثابت‌های  $p_{ovun1}$  تا  $p_{ovun4}$  ثابت‌های تنظیم‌پذیر هستند که مقادیر آنها در میدان نیروی ReaxFF قرار داده شده‌اند. در طول انجام واکنش‌های شیمیایی امکان ایجاد حالت بیش‌پیوندی برای یک اتم وجود دارد. به‌عنوان نمونه، در واکنش‌های جانشینی دو مولکولی (S<sub>N</sub>2)،

چند نمونه از مولکول‌هایی که تعداد زوج الکترون‌های تنه‌ای اطراف اتم‌های مرکزی آن‌ها با تغییر عدد کئوردیناسیون تغییر می‌کند، در جدول (۳) آمده‌است. با استفاده از رابطه‌های (۱۷) تا (۲۰) انرژی زوج الکترون‌های تنها برای چند مولکول محاسبه شده و در جدول (۴) گزارش شده‌است.

#### انرژی بیش‌پیوندی

برای بیش‌پیوندی یک اتم، یعنی زمانی که  $\Delta_i > 0$  باشد، از با رابطه‌های (۲۱) و (۲۲) یک انرژی جبرانی به سامانه تحمیل می‌شود. میزان انرژی جبرانی بیش‌پیوندی با سهیم شدن جفت الکترون‌های تنها در تشکیل پیوند روی اتم مربوطه، کاهش می‌یابد.

$$E_{\text{under}} = -P_{\text{ovun } 5} \frac{1 - \exp(-P_{\text{ovun } 6} \Delta_i^{\text{pcor}})}{1 + \exp(-P_{\text{ovun } 2} \Delta_i^{\text{pcor}})} \times \frac{1}{1 + P_{\text{ovun } 7} \exp\left[ P_{\text{ovun } 8} \sum_{j=1}^{\text{neighbours } (i)} (\Delta_j - \Delta_j^{\text{lp}}) (\text{BO}_{ij}^{\pi} + \text{BO}_{ij}^{\pi\pi}) \right]} \quad (23)$$

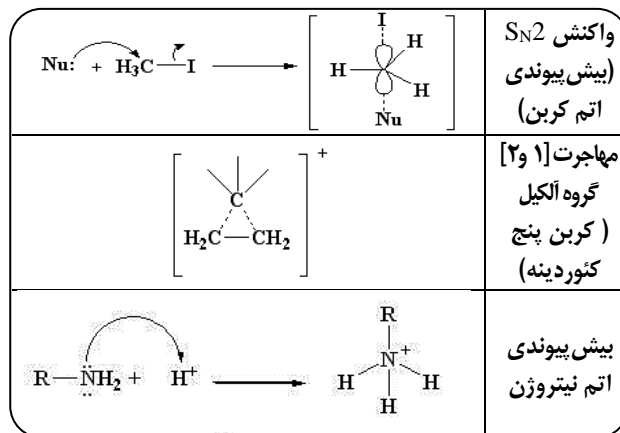


شکل ۳: ایجاد کربن کم پیوند در سازوکار واکنش فریدل-کرافتس. انرژی کم پیوندی برای احتساب پایداری کربن کم پیوند (کمپلکس سیگما) در اثر ایجاد حالت‌های رزونانسی محاسبه می‌شود.

در این رابطه، ثابت‌های  $P_{\text{ovun } 2}$  تا  $P_{\text{ovun } 8}$  ثابت‌های تنظیم‌پذیر هستند که مقدارهای آن‌ها در میدان نیروی ReaxFF قرار داده شده‌اند. با طرح یک مثال، سهم انرژی‌های کم پیوندی را بهتر توصیف می‌کنیم. در سازوکار واکنش فریدل-کرافتس<sup>۳</sup> که در شکل ۳ نشان داده شده‌است، یک واسطه کربوکاتیونی به نام کمپلکس سیگما تشکیل می‌شود. در کمپلکس سیگما یکی از اتم‌های کربن حلقه‌ی بنزن کم پیوند است و یک بار مثبت روی آن وجود دارد که با نامستقر شدن الکترون‌های پای (پیوندهای دوگانه مزدوج) حلقه بنزن پایدار می‌شود. به عبارت دیگر، سهم نامستقر شدن الکترون‌های پای در حلقه‌ی بنزن برای پایدار کردن کربن کم پیوند (کربوکاتیون) توسط رابطه‌ی (۲۳) در نظر گرفته می‌شود.

#### انرژی زوایای پیوندی<sup>۴</sup>

انرژی زوایای پیوندی برای مواردی که بین یک اتم مرکزی و دو اتم دیگر همزمان پیوند شیمیایی با درجه پیوند غیر صفر تشکیل می‌شود، مهم است، به این معنا که وقتی مقدار جملات مرتبه پیوندی (در عبارت‌های انرژی پتانسیل زاویه پیوندی) به صفر می‌رسد، سهم انرژی جملات زاویه پیوندی نیز صفر می‌شود. در میدان نیروی واکنشی ReaxFF، سهم انرژی زاویه‌های پیوندی با استفاده از رابطه‌های (۲۴) تا (۳۰) محاسبه می‌شود. همان‌گونه که در رابطه (۳۰)



شکل ۲: ایجاد حالت‌های بیش پیوندی در انواع واکنش‌های شیمیایی.

در سازوکار واکنش نوآرایی پیناکول<sup>۱</sup> طی یک مهاجرت [۱ و ۲] و کتوردینه شدن یک زوج الکترون از یک هترواتم بسوی گونه‌ای با یک اربیتال خالی (تولید گونه کاتیونی و یا زوج یون)، بیش پیوندی رخ می‌دهد (شکل ۲) را ببینید). در حقیقت، به دلیل تنوع واکنش‌های شیمیایی، سازوکارها و واسطه‌های احتمالی نیاز است که در میدان نیروی واکنشی ReaxFF از جمله‌هایی همانند جمله‌های بیش پیوندی، کم پیوندی<sup>۲</sup>، جمله‌های مربوط به الکترون‌های تنهای اطراف اتم‌ها و جمله‌های انرژی‌های جبرانی استفاده شود تا این میدان نیرو توصیف کاملی از این نوع واکنش‌ها را داشته‌باشد.

#### انرژی کم پیوندی

برای اتمی که عدد کتوردیناسیون آن کم‌تر از مقدار معمول آن است یا به اصطلاح کم پیوند  $(\Delta_i < 0)$  است، سهم انرژی نامستقر شدن الکترون‌های پای بین اتم‌های متصل به اتم مرکزی در نظر گرفته شده و از رابطه (۲۳) محاسبه می‌شود. در صورت تشکیل پیوندی با خصوصیات پیوند پای بین اتم‌های  $i$  و  $j$  با کمبود عدد کتوردیناسیون، این انرژی  $(E_{\text{under}})$  اهمیت دارد. به عبارت دیگر، از این رابطه، تنها برای وارد کردن اثرات ناشی از پایداری رزونانسی در هیدروکربن‌های اشباع نشده استفاده می‌شود.

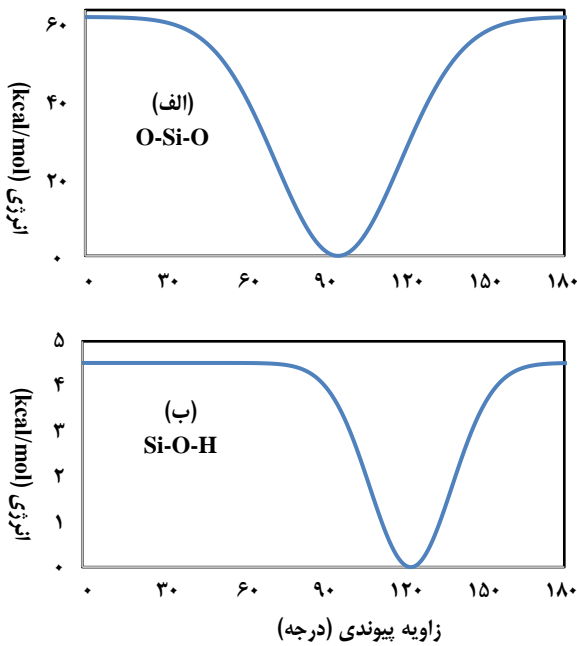
(۱) Pinacol rearrangement

(۳) Friedel-Crafts

(۲) Undercoordination

(۴) Valence angle terms





شکل ۴: نمودارهای انرژی زاویه‌های پیوندی O-Si-O (الف) و Si-O-H (ب) محاسبه شده در این پژوهش با استفاده از داده‌های موجود در میدان نیروی واکنشی ReaxFF.

در رابطه‌های (۲۴)، (۲۶) و (۳۰)، ثابت‌های انرژی زاویه پیوندی  $k_a$ ،  $P_{v2}$ ،  $P_{v1}$ ،  $k_b$  و  $\theta_{\text{Si-O}}$  تنظیم‌پذیر هستند که در پرونده ورودی میدان نیروی ReaxFF در بخش زاویه پیوندی مقداردهی شده‌اند. مقدارهای ثابت‌های دیگر (مانند  $\lambda$ ) در معادله‌های بالا، در بخش‌های دیگر پرونده ورودی میدان نیرو (به عنوان نمونه در بخش ثابت‌های عمومی) قرار داده شده‌اند. برای بررسی بیش‌تر رابطه‌های مربوط به زاویه پیوند، در شکل (۴) نمودارهای انرژی بر حسب زاویه (درجه) را برای سامانه‌های O-Si-O و Si-O-H به ترتیب در نمودارهای (الف) و (ب) آورده‌ایم.

$$\Delta_i^{\text{angle}} = -\text{Val}_j^{\text{angle}} + \sum_{n=1}^{\text{neighbours}(i)} \text{BO}_{jn} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \text{SBO}2 = 0 & \quad \text{if } \text{SBO} \leq 0 \\ \text{SBO}2 = \text{SBO}^{\lambda_{17}} & \quad \text{if } 0 < \text{SBO} < 1 \\ \text{SBO}2 = 2 - (2 - \text{SBO})^{\lambda_{17}} & \quad \text{if } 1 < \text{SBO} < 2 \\ \text{SBO}2 = 2 & \quad \text{if } \text{SBO} > 2 \end{aligned} \quad (29)$$

$$\theta_{\text{Si-O}}(\text{BO}) = \pi - \theta_{\text{Si-O}} \{1 - \exp[-\lambda_{18}(2 - \text{SBO}2)]\} \quad (30)$$

نشان داده شده، زاویه تعادلی  $\theta_{\text{Si-O}}$  برای  $\theta_{ijk}$  به مجموع مرتبه‌های پیوندهای پای  $\text{SBO}$  اطراف اتم مرکزی  $Z$  وابسته است. بنابراین، زاویه تعادلی از حدود  $109/47$  درجه برای هیبریداسیون  $sp^3$  (بدون پیوند پای) به  $120$  درجه برای هیبریداسیون  $sp^2$  (با یک پیوند پای) و به  $180$  درجه برای هیبریداسیون  $sp$  (با دو پیوند پای) بر اساس آرایش اتم‌های همسایه‌ی اتم مرکزی  $Z$  تغییر می‌کند. همچنین، برای در نظر گرفتن اثر پیوندهای پای در رابطه (۲۷) بر روی زاویه پیوندی تعادلی، اثر افزایش و کاهش عدد کتوردیناسیون اتم مرکزی  $Z$  دارای یک جفت الکترون تنها از مقدار رایج آن (همان‌گونه که در رابطه (۲۸) تعیین شده‌است) بر روی زاویه پیوندی تعادلی اعمال می‌شود. در رابطه (۲۸)، کمیت  $\text{Val}_j^{\text{angle}}$  بیان‌کننده‌ی ظرفیت اتم مورد نظر در روابط زاویه پیوندی و زاویه پیچشی است که مقدار آن در میدان نیروی ReaxFF در بخش اتم‌ها برای هر اتم تعیین شده است. در حقیقت، رابطه (۲۸) همانند رابطه (۱۵) مقادیر بیش‌پیوندی را برای هر اتم در زاویه‌های پیوندی و پیچش پیوندی تعیین می‌کند. روش محاسبه  $\text{Val}_j^{\text{angle}}$  دقیقاً همانند مورد‌های گفته شده برای معادله (۱۵) در جدول (۲) است، با این تفاوت که به جای  $\text{Val}_i$  باید مقدار  $\text{Val}_j^{\text{angle}}$  را از میدان نیرو برداشت و محاسبه را انجام داد (به معادله (۱۵) و جدول (۲) مراجعه شود). شکل تابعی رابطه (۲۹) برای اجتناب از مورد‌های خاص با  $\text{SBO}=0$  و یا  $\text{SBO}=2$  طراحی شده‌است. همه زاویه‌ها در رابطه‌ها (۲۴) تا (۳۰) بر حسب رادیان هستند.

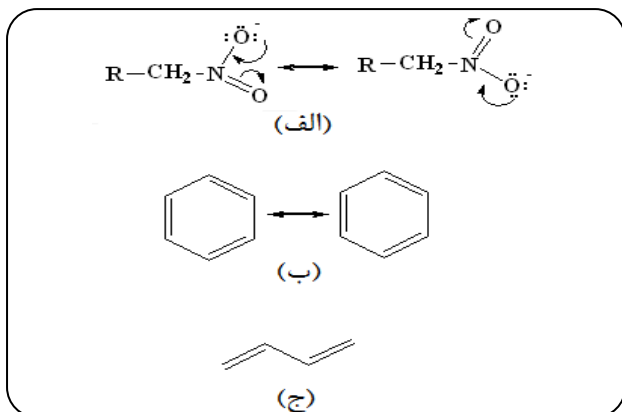
$$E_{\text{val}} = f_7(\text{BO}_{ij}) f_7(\text{BO}_{jk}) f_8(\Delta_j) \times \{k_a - k_a \exp[-k_b(\theta_{\text{Si-O}} - \theta_{ijk})^2]\} \quad (24)$$

$$f_7(\text{BO}_{ij}) = 1 - \exp(-\lambda_{11} \text{BO}_{ij}^{\lambda_{12}}) \quad (25)$$

$$f_8(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(\lambda_{13} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(\lambda_{13} \cdot \Delta_j) + \exp(-P_{v1} \cdot \Delta_j)} \times \left[ \lambda_{14} - \frac{(\lambda_{14} - 1)(2 + \exp(\lambda_{15} \Delta_j))}{1 + \exp(\lambda_{15} \Delta_j) + \exp(-P_{v2} \Delta_j)} \right] \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \text{SBO} = 1 - \left[ \prod_{n=1}^{\text{neighbours}(j)} \exp(-\text{BO}_{jn}^{\lambda_{16}}) \right] \times \\ \left( \Delta_j - \lambda_{34} \Delta_{ip,j} + \sum_{n=1}^{\text{neighbours}(j)} (\text{BO}_{jn, \pi}) \right) \end{aligned} \quad (27)$$

(۱) Sum of  $\pi$ -bond orders



شکل ۵: نمونه‌هایی از سامانه‌های مزدوج سه ذره‌ای (الف) و چهار ذره‌ای (ب) و (ج).

### جملات مزدوج چهار ذره‌ای

در میدان نیروی ReaxFF، سهم اثرهای مزدوج‌شدگی پیوندها در انرژی مولکول با استفاده از رابطه‌های (۳۴) و (۳۵) بدست می‌آیند. مقادیر ثابت‌های  $P_{cot1}$  و  $P_{cot2}$  در این روابط در بخش زاویه‌های پیش پیوندی در پرونده میدان نیروی ReaxFF قرار داده شده‌اند.

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) P_{cot1} \times [1 + (\cos^2 \omega_{ijk} - 1) \sin \theta_{ijk} \sin \theta_{jkl}] \quad (34)$$

$$f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = \exp \left[ -P_{cot2} \left( BO_{ij} - \frac{3}{2} \right)^2 \right] \times \exp \left[ -P_{cot2} \left( BO_{jk} - \frac{3}{2} \right)^2 \right] \times \exp \left[ -P_{cot2} \left( BO_{kl} - \frac{3}{2} \right)^2 \right] \quad (35)$$

انرژی مزدوج‌شدگی برای مولکول‌هایی همانند بنزن و دیگر ترکیبات آروماتیک با پیوندهای متوالی از مرتبه ۱/۵، بیشترین مقادیر را دارد. در شکل (۵ - ب و ۵ - ج) دو مثال از سامانه‌های مزدوج چهارذره‌ای تقدیم شده است.

### انرژی زاویه‌های دووجهی (پیش پیوندی)

همانند جمله‌های مربوط به زاویه‌های پیوندی، تنها لازم است از وابستگی صحیح انرژی مربوط به زاویه پیشی  $\omega_{ijk}$  به مرتبه پیوندها در مواردی که مرتبه پیوند به صفر (در آستانه شکستن پیوند) و به بیش‌تر از یک (در تشکیل پیوند دوگانه) میل می‌کند، مطمئن شویم. این کار با کمک رابطه‌های (۳۶) تا (۳۸) انجام می‌شود.

### انرژی جبرانی

برای پایدار کردن سامانه‌هایی با دو پیوند دوگانه متصل به یک اتم (به‌عنوان نمونه در مولکول آلن)، در انرژی زاویه پیوندی یک جمله انرژی جبرانی بر طبق روابط (۳۱) و (۳۲) برای سامانه در نظر گرفته می‌شود.

$$E_{pen} = P_{pen1} f_9(D_j) \exp[-P_{pen2} (BO_{ij} - 2)^2] \times \exp[-P_{pen2} (BO_{jk} - 2)^2] \quad (31)$$

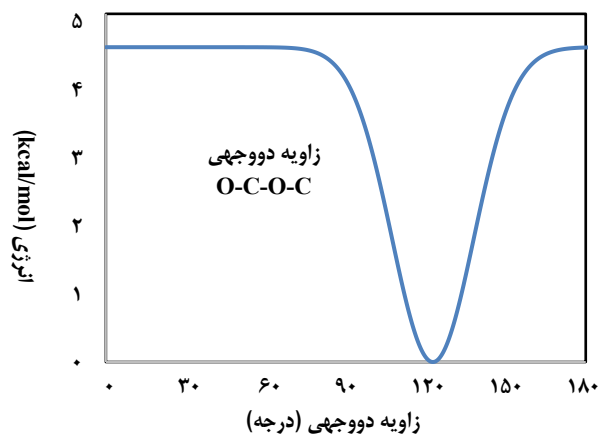
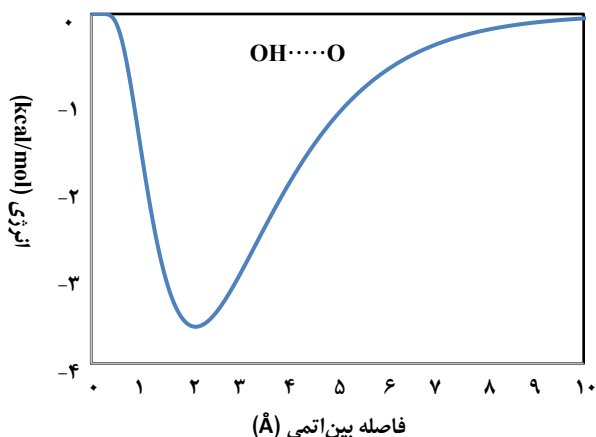
$$f_9(D_j) = \frac{2 + \exp(-P_{pen3} D_j)}{1 + \exp(-P_{pen3} D_j) + \exp(P_{pen4} D_j)} \quad (32)$$

در رابطه‌های (۳۱) و (۳۲)،  $P_{pen1}$ ،  $P_{pen2}$ ،  $P_{pen3}$  و  $P_{pen4}$  ثابت‌های این رابطه‌ها هستند که در پرونده ورودی میدان نیرو ReaxFF در بخش ثابت‌های عمومی مقداردهی شده‌اند.

### انرژی جمله‌های مزدوج (سه ذره‌ای)

در میدان نیروی ReaxFF برای انرژی پتانسیل زاویه‌های پیوندی هیدروکربن‌ها، فقط یک جمله‌ی مزدوج مربوط به چهار اتم ردیف‌شده در طول سه پیوند (دوگانه - یگانه - دوگانه) متوالی وجود دارد که برای توصیف بیش‌تر سامانه‌های مزدوج (چهار ذره‌ای) هیدروکربنی کافی است. با این حال، این جمله در توصیف پایداری به‌دست آمده از مزدوج‌شدن (رزونانس) گروه نیترو  $NO_2$  ناتوان است. همان‌گونه که در شکل (۵) - الف نشان داده شده است، گروه نیترو و گروه‌های مشابه آن با تشکیل ۲ حالت رزونانسی کمی پایدارتر از حالتی هستند که رزونانس در نظر گرفته نشود. بنابراین، برای توصیف پایداری گروه نیترو و گروه‌هایی مشابه آن یک جمله‌ی مزدوج‌شدگی سه ذره‌ای لازم است که این عبارت در رابطه (۳۳) آورده شده‌است. ثابت‌های  $P_{coa1}$ ،  $P_{coa2}$ ،  $P_{coa3}$  و  $P_{coa4}$  در این رابطه در میدان نیروی ReaxFF در بخش ثابت‌های عمومی فهرست شده‌اند. در شکل (۵) - الف یک سامانه مزدوج سه‌ذره‌ای نمایش داده شده است.

$$E_{coa} = P_{coa1} \frac{1}{1 + \exp(P_{coa2} \Delta_j^{val})} \times \exp \left[ -P_{coa3} \left( -BO_{ij} + \sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{in} \right)^2 \right] \times \exp \left[ -P_{coa3} \left( -BO_{jk} + \sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{kn} \right)^2 \right] \times \exp \left[ -P_{coa4} (BO_{ij} - 1.5)^2 \right] \times \exp \left[ -P_{coa4} (BO_{jk} - 1.5)^2 \right] \quad (33)$$



شکل ۷: سهم برهمکنش پیوند هیدروژنی در انرژی کل برحسب فاصله‌ی بین‌اتمی OH...O برای سامانه‌ی O-H-O محاسبه‌شده در این پژوهش بر اساس ثابت‌های میدان نیروی واکنشی ReaxFF.

شکل ۶: نمودار انرژی زاویه پیچشی برحسب زاویه دووجهی برای سامانه‌ی O-C-O-C که در این پژوهش بر اساس ثابت‌های موجود در میدان نیروی واکنشی ReaxFF محاسبه شد.

$$E_{\text{tors}} = f_{10} (BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \sin \theta_{ijk} \sin \theta_{jkl} \times \left[ \frac{1}{2} V_1 (1 + \cos \omega_{ijkl}) + \frac{1}{2} V_2 \times \exp \left\{ p_{\text{tor}1} (BO_{jk}^\pi - 1 + f_{11} (\Delta_j, \Delta_k))^2 \right\} \times (1 - \cos \omega_{ijkl}) + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\omega_{ijkl}) \right] \quad (36)$$

$$f_{10} (BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = [1 - \exp(-p_{\text{tor}2} BO_{ij})] \times [1 - \exp(-p_{\text{tor}2} BO_{jk})] \times [1 - \exp(-p_{\text{tor}2} BO_{kl})] \quad (37)$$

$$f_{11} (\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + \exp[-p_{\text{tor}3} (\Delta_j^{\text{angle}} + \Delta_k^{\text{angle}})]}{1 + \exp[-p_{\text{tor}3} (\Delta_j^{\text{angle}} + \Delta_k^{\text{angle}})] + \exp[-p_{\text{tor}4} (\Delta_j^{\text{angle}} + \Delta_k^{\text{angle}})]} \quad (38)$$

$$E_{\text{Hbond}} = P_{\text{hb}1} [1 - \exp(-p_{\text{hb}2} BO_{\text{XH}})] \times \exp \left[ -P_{\text{hb}3} \left( \frac{r_{\text{hb}}^\circ + r_{\text{HZ}}}{r_{\text{HZ}} r_{\text{hb}}^\circ} - 2 \right) \right] \sin^8 \left( \frac{\theta_{\text{XHZ}}}{2} \right) \quad (39)$$

### انرژی برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی

وابستگی جمله‌ی انرژی پیوند هیدروژنی به مرتبه پیوند برای سامانه X-H-Z با رابطه (۳۹) توصیف می‌شود. در این رابطه،  $r_{\text{hb}}^\circ$  فاصله‌ی تعادلی پیوند هیدروژنی است، ثابت  $P_{\text{hb}1}$  همان انرژی تفکیک پیوند هیدروژنی است، کمیت  $\theta_{\text{XHZ}}$  زاویه لحظه‌ای بین اتم‌های X، H و Z است،  $r_{\text{HZ}}$  فاصله لحظه‌ای پیوند هیدروژنی است و ثابت‌های  $P_{\text{hb}3}$  و  $P_{\text{hb}2}$  در این رابطه تنظیم‌پذیر هستند. مقدارهای همه این ثابت‌ها در پرونده میدان نیرو در بخش مربوط به پیوند هیدروژنی گزارش شده‌است. نمودار انرژی برهمکنش پیوند هیدروژنی محاسبه‌شده برای سامانه‌ی O-H-O بر حسب فاصله‌ی بین‌اتمی در شکل (۷) نمایش داده شده است.

مقدارهای ثابت‌های  $V_1$ ،  $V_2$ ،  $V_3$ ،  $p_{\text{tor}1}$ ،  $p_{\text{tor}2}$ ،  $p_{\text{tor}3}$  و  $p_{\text{tor}4}$  در رابطه‌های (۳۶) تا (۳۸) در فهرست ثابت‌های میدان نیرو برای زاویه‌های پیچشی قرار داده شده‌اند. بر این اساس، در شکل (۶) نمودار انرژی مربوط به درجه آزادی پیچشی (زاویه دووجهی) برای سامانه‌ی O-C-O-C رسم شده‌است.

در زمان واکنش شیمیایی، زمانی که مرتبه پیوند به صفر برسد، پیوند شکسته می‌شود و انرژی‌های سدهای پیچشی در برگرفته آن پیوند هم صفر می‌شوند. از طرف دیگر، زمانی که مرتبه‌ی پیوند به بیش‌تر از یک برسد، به‌عنوان نمونه یک پیوند دوگانه در حال تشکیل باشد، مجموعه پیوندی چهاراتمی در محل این پیوند قادر به پیچش نمی‌باشد و انرژی سدهای پیچشی به بی‌نهایت فیزیکی میل می‌کنند.

$$E_{C_2} = k_{C_2} (BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 - 3)^2 \quad \text{if } BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 > 3$$

$$E_{C_2} = 0 \quad \text{if } BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 \leq 3 \quad (40)$$

$$E_{trip} = p_{trip1} \exp[-p_{trip2} (BO_{ij} - \frac{5}{2})^2] \times$$

$$\frac{\exp\left[-p_{trip4} \left(\sum_{n=1}^{neighbours(i)} BO_{ik} - BO_{ij}\right)\right] + \exp\left[-p_{trip4} \left(\sum_{n=1}^{neighbours(j)} BO_{jk} - BO_{ij}\right)\right]}{1 + 25 \exp[p_{trip3} (\Delta_i - \Delta_j)]} \quad (41)$$

رایج و متعارف (به ترتیب ۲ و ۴) انحراف دارد. در حالی که در این مولکول برای هر دو اتم عدد کتوردیناسیون برابر با ۱ است. همچنین، مرتبه پیوند اکسیژن و کربن در این مولکول برای هر دو اتم برابر با ۳ است، در حالی که به طور متعارف باید به ترتیب برابر با ۲ و ۴ باشند. به طور معمول برای طراحی یک میدان نیرو سعی می‌شود روابط به گونه‌ای نوشته شوند که برای بیش‌تر مولکول‌ها و گونه‌ها بدون اصلاح و دست‌کاری اضافی قابل استفاده باشند تا به کارگیری آن‌ها ساده‌تر راحت‌تر شود. رابطه‌های میدان نیروی ReaxFF نیز بر همین اساس طراحی شده‌اند به گونه‌ای که به عنوان نمونه برای بیش‌تر هیدروکربن‌ها، یک دسته رابطه‌های عمومی به خوبی توصیف کننده باشند، ولی گونه‌هایی مانند CO و  $C \equiv C$  که از نظر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی در زمره موردهای ویژه هستند، با عبارت‌های عمومی میدان نیرو بخوبی قابل توصیف نیستند و بنابراین نیاز است که از رابطه‌های ویژه‌ای برای توصیف این مولکول‌ها استفاده شود. در این رابطه، مقدارهای ثابت‌های  $p_{trip1}$ ،  $p_{trip2}$ ،  $p_{trip3}$  و  $p_{trip4}$  در میان فهرست ثابت‌های عمومی میدان نیرو در پرونده ورودی ReaxFF قرار داده شده‌اند.

#### انرژی برهمکنش‌های غیرپیوندی

افزون بر برهمکنش‌های پیوندی که نتیجه‌ی هم‌پوشانی ابرهای الکترونی و جفت شدن اسپین الکترون‌ها هستند، برهمکنش‌های دافعه‌ای در فواصل بین‌اتمی کوتاه به عنوان نتیجه‌ای از اصل طرد پائولی و برهمکنش‌های جاذبه‌ای در فاصله‌های بین‌اتمی دور که ناشی از پخش شدن چگالی الکترونی (قطبش‌پذیری الکتریکی) هم وجود دارند. این برهمکنش‌ها شامل نیروی‌های وان‌دروالسی و کولنی می‌شوند و بین همه‌ی جفت اتم‌ها در سامانه در نظر گرفته می‌شوند. در میدان نیروی ReaxFF، با ظرافت بسیار خوبی برای برهمکنش‌های غیرپیوندی از رابطه‌های استفاده شده است که این رابطه‌ها دو نقش بسیار مهم را به عهده دارند. نقش اول توصیف خوب

#### اصلاح انرژی پیوندهای ویژه

اصلاح انرژی پیوند سه‌گانه در گونه دورادیکالی  $C_2$ : میدان نیروی ReaxFF بین دو کربن موجود در مولکول دو رادیکالی  $(\cdot C \equiv C \cdot)$  یک پیوند سه‌گانه خیلی قوی را با خطای زیادی در نظر می‌گیرد، درحالی که هم بر طبق نظریه اربیتال مولکولی و محاسبه‌ها از اساس و هم در واقعیت، این پیوند سه‌گانه توسط الکترون‌های رادیکال پایانی ناپایدار می‌شود و به همین دلیل، این پیوند کربن - کربن از پیوند دوگانه کربن-کربن خیلی قویتر نیست. برای توصیف درست پایداری  $C_2$  یک سهم انرژی ناپایداری جزئی جدید ( $E_{C_2}$ ) مطابق با رابطه (۴۰) معرفی می‌شود.

در این رابطه،  $\Delta_i$  میزان انحراف اتم کربن ( $i = C$ ) از عدد کتوردیناسیون رایج خود در سامانه شیمیایی مورد بررسی است و از تفاضل بین ظرفیت آن و مجموع مرتبه پیوندهای اطراف آن به دست می‌آید و مقدار  $k_{C_2}$  در فهرست ثابت‌های عمومی در میدان نیرو داده شده است. برای روشن‌تر شدن نحوه عملکرد این رابطه، حالت‌های حدی این مولکول دورادیکالی، یعنی در حالتی که پیوند یگانه و سه‌گانه در نظر گرفته شود را محاسبه می‌کنیم. اگر مرتبه پیوند کربن - کربن ۳ در نظر گرفته شود، مقدار  $\Delta_i = -1$  می‌شود و عبارت  $BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 = 3.96$  می‌شود که در این صورت مقدار  $E_{C_2} = 1097$  kcal/mol به دست می‌آید. از طرف دیگر، اگر مرتبه پیوند کربن-کربن را یک در نظر بگیریم مقدار  $\Delta_i = -3$  به دست می‌آید و عبارت  $BO_{ij} - \Delta_i - \frac{4}{100} \times \Delta_i^4 = 0.76$  می‌شود که در این صورت مقدار  $E_{C_2} = 0$  kcal/mol داده می‌شود.

اصلاح انرژی پیوند سه‌گانه در مولکول CO: برای توصیف صحیح انرژی پیوند سه‌گانه در مولکول مونواکسید کربن (CO)، از یک جمله انرژی پایداری پیوند سه‌گانه مطابق با رابطه (۴۱) استفاده می‌شود که CO را پایدار و بی‌اثر می‌کند. این انرژی تنها برای پیوند بین کربن - اکسیژن تعریف شده است. در مولکول CO، عدد کتوردیناسون و مرتبه پیوند اتم‌های کربن و اکسیژن از حالت‌های

$$\text{Tap} = \text{Tap}_7 r_{ij}^7 + \text{Tap}_6 r_{ij}^6 + \text{Tap}_5 r_{ij}^5 + \text{Tap}_4 r_{ij}^4 + \text{Tap}_3 r_{ij}^3 + \text{Tap}_2 r_{ij}^2 + \text{Tap}_1 r_{ij} + \text{Tap}_0 \quad (42)$$

$$\text{Tap}_0 = 1 \quad \text{Tap}_1 = 0 \quad \text{Tap}_2 = 0 \quad \text{Tap}_3 = 0 \quad \text{Tap}_4 = -\frac{35}{R_{\text{cut}}^4} \quad \text{Tap}_5 = \frac{84}{R_{\text{cut}}^5} \quad \text{Tap}_6 = -\frac{70}{R_{\text{cut}}^6} \quad \text{Tap}_7 = \frac{20}{R_{\text{cut}}^7} \quad (43)$$

$$E_{\text{vdW}} = \text{Tap} \times D_{ij} \times \left\{ \exp \left[ \alpha_{ij} \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdW}}} \right) \right] - 2 \exp \left[ \frac{1}{2} \alpha_{ij} \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdW}}} \right) \right] \right\} \quad (44)$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[ r_{ij}^{P_{\text{vdW}1}} + \left( \frac{1}{\gamma_w} \right)^{P_{\text{vdW}1}} \right] \frac{1}{P_{\text{vdW}1}} \quad (45)$$

### برهمکنش‌های وان دروالسی

برای محاسبه‌ی برهمکنش‌های وان دروالسی در میدان نیروی واکنشی ReaxFF، از یک پتانسیل نمایی شبیه پتانسیل مورس استفاده می‌شود که در روابط (۴۴) و (۴۵) توصیف شده است. در این نوع پتانسیل، با در نظر گرفتن یک برهمکنش پوشیده (رابطه (۴۵)) بین جفت اتم‌هایی که به‌طور مستقیم پیوند یافته‌اند (برهمکنش‌های ۱ و ۲) و جفت اتم‌هایی که در یک زاویه پیوندی از طریق دو پیوند متوالی ارتباط دارند (برهمکنش‌های ۱ و ۳) از نزدیک شدن آن‌ها و بروز دافعه‌ی بسیار زیاد بین آن‌ها جلوگیری می‌شود. منظور از برهمکنش پوشیده این است که این زوج اتم‌های پیوند یافته از یک فاصله‌ی کم‌تر به یک‌دیگر نمی‌توانند نزدیک‌تر شوند.

ثابت‌های  $D_{ij}$  انرژی تفکیک پیوند وان دروالس،  $r_{\text{vdW}}$  شعاع وان دروالسی و  $\alpha_{ij}$  یک ضریب نمایی هستند که در پرونده میدان نیرو در بخش ثابت‌های اتمی مقدارهای آن‌ها داده شده است. مقدارهای ثابت‌های  $\gamma_w$  و  $P_{\text{vdW}1}$  به ترتیب در بخش ثابت‌های اتمی و ثابت‌های عمومی فهرست شده است. این انرژی برهمکنش وان دروالسی بر اساس ثابت‌های گزارش شده در میدان نیروی واکنشی ReaxFF برای برهمکنش  $\text{Si} \cdots \text{O}$  به عنوان تابعی از فاصله بین اتمی محاسبه و در شکل (۸-الف) رسم شده است. همان‌گونه که از این شکل دیده می‌شود، انرژی‌های وان دروالسی پیش‌بینی شده با استفاده از این نوع پتانسیل همواره دو بخش جاذبه و دافعه دارد. در حالی که انرژی پیوندی (شکل (۲)) همواره از نوع جاذبه است.

در شکل (۸-ب)، نمودارهای انرژی برهمکنش وان دروالس  $\text{Si} \cdots \text{O}$  و انرژی پیوندی  $\text{Si-O}$  و جمع آن‌ها با یک‌دیگر مقایسه شده‌اند. این شکل به روشنی نمایش می‌دهد که چگونه این دو نوع انرژی با هم تصویر کاملی از تغییرهای انرژی در هنگام تشکیل یا شکست یک پیوند شیمیایی ارائه می‌دهند.

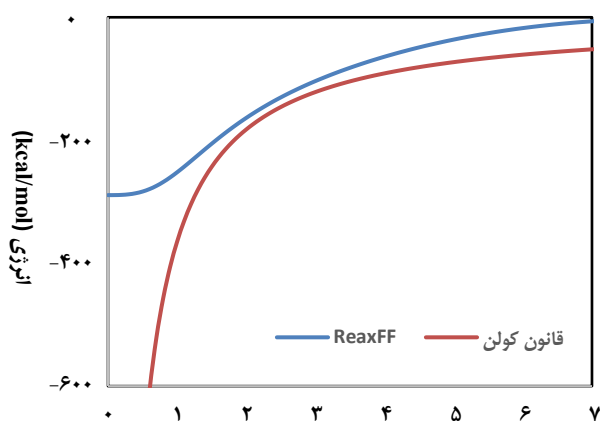
ویژگی‌های فیزیکی یک سامانه پایدار (از لحاظ شیمیایی) است که برای میدان‌های نیروی غیرواکنشی نیز صادق است. نقش دوم این برهمکنش‌ها جلوگیری از رخداد حالت‌های غیرفیزیکی در توصیف انرژی در حین تفکیک و تشکیل پیوند جلوگیری کنند. به عبارت دیگر، در حالتی که یک جفت اتم از حالت غیرپیوندی به حالت پیوندی (و یا برعکس) تبدیل می‌شوند نباید هیچ شکستگی در مقدار انرژی آن‌ها دیده شود. این ویژگی مهم در رابطه‌های غیر پیوندی در میدان نیروی ReaxFF گنجانده شده است.

### اصلاح شکستگی و ناپیوستگی در انرژی

در میدان نیروی واکنشی ReaxFF، برای دوری از ناپیوستگی انرژی در مواردی که گونه‌های باردار به درون و بیرون از شعاع قطع برهمکنش‌های غیرپیوندی وارد می‌شوند، از یک جمله اصلاح شکستگی و ناپیوستگی انرژی در عبارت مربوط به انرژی وان دروالسی و کولنی استفاده شده است. هر انرژی غیرپیوندی و مشتق آن با یک جمله اصلاح ناپیوستگی (رابطه (۴۲)) ضرب می‌شود که این جمله تابع فاصله بین اتمی است و با یک چندجمله‌ای مرتبه‌ی هفت توصیف می‌شود.

جمله‌های این چندجمله‌ای به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که همه‌ی مشتق‌های اول، دوم و سوم برهمکنش‌های غیرپیوندی نسبت به فاصله بین اتمی پیوسته باشند و در مرز شعاع قطع مقدار کل این چندجمله‌ای به صفر برسد. برای این منظور، مقدارهای ضریب‌های  $\text{Tap}_0$  تا  $\text{Tap}_7$  در رابطه‌ی (۴۲) با الگوی داده شده در رابطه (۴۳) محاسبه می‌شوند.

در این رابطه،  $R_{\text{cut}}$  شعاع قطع برهمکنش‌های غیرپیوندی است و به‌طور معمول مقدار آن  $10 \text{ \AA}$  در نظر گرفته می‌شود و در فهرست ثابت‌های عمومی میدان نیرو درج شده است.

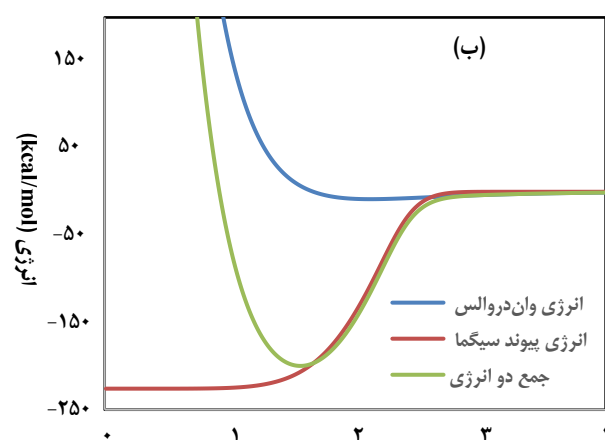
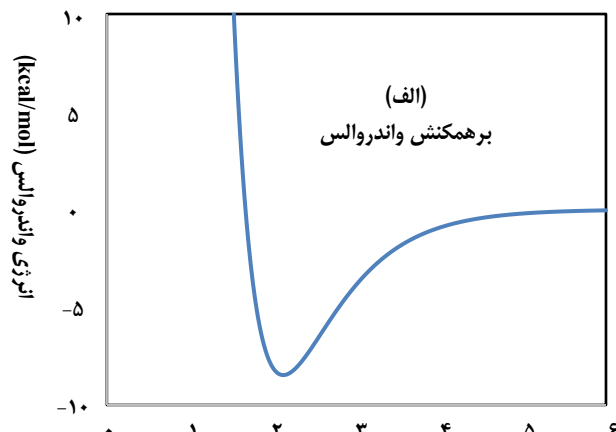


فاصله بین اتمی (Å)

شکل ۹: انرژی کولنی بر حسب فاصله‌ی بین اتمی برای سامانه‌ی O-Si محاسبه شده در این پژوهش بر اساس رابطه و ثابت‌های میدان نیروی واکنشی ReaxFF. برای مقایسه، تغییرات انرژی کولنی بر اساس بارهای نقطه‌ای ثابت اتمها (در فاصله بی‌نهایت) نیز رسم شده است.

در این رابطه،  $q_i$  و  $q_j$  بار اتمی اتم‌های  $i$  و  $j$  هستند که در آغاز شبیه‌سازی از پرونده ورودی هندسه خوانده می‌شوند و بعد از آن در هر گام زمانی بارهای جدید تولید شده به آن‌ها اختصاص می‌یابد. جمله‌ی Tap همان جمله اصلاح شکستگی و ناپیوستگی در انرژی است که در بیشتر معرفی شد. همچنین،  $\gamma_{ij}$  ثابت انرژی برهمکنش کولنی است که در میدان نیروی واکنشی ReaxFF در بخش ثابت‌های اتمی دسته‌بندی شده است و ثابت C همان ضریب  $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$  است که اگر فاصله و بارهای الکتریکی در دستگاه SI بیان شوند، مقدار آن برابر با  $9 \times 10^9 \text{ N m}^2/\text{C}^2$  است. با استفاده از رابطه (۴۶)، انرژی کولنی برای سامانه‌ی O-Si محاسبه شده و نمودار آن بر حسب فاصله‌ی بین اتمی در شکل (۹) رسم شده است. در این نمودار، برای مقایسه، منحنی تغییرات انرژی کولنی بر اساس مقدار بارهای نقطه‌ای ثابت اتمها (در فاصله بی‌نهایت) بر حسب فاصله نیز رسم شده است.

بارهای الکتریکی اتمی با در نظر گرفتن سختی و الکترون‌گاتیویته اتم‌های موجود در سامانه، با استفاده از روش معادل‌سازی الکترون‌گاتیویته<sup>۱</sup> (EEM) و یا به عبارت دیگر روش معادل‌سازی جابجایی چگالی الکترونی محاسبه می‌شوند. به این ترتیب کل سامانه از نظر بار الکتریکی خنثی است [۲۰].



فاصله بین اتمی (Å)

شکل ۸: نمودار انرژی وان دروالس برهمکنش  $\text{Si}\cdots\text{O}$  بر حسب فاصله‌ی بین اتمی، محاسبه شده در این پژوهش بر اساس ثابت‌های گزارش شده در میدان نیروی واکنشی ReaxFF. (ب) مقایسه بین انرژی برهمکنش وان دروالسی  $\text{Si}\cdots\text{O}$  و انرژی پیوندی  $\text{Si-O}$  و مجموع آنها.

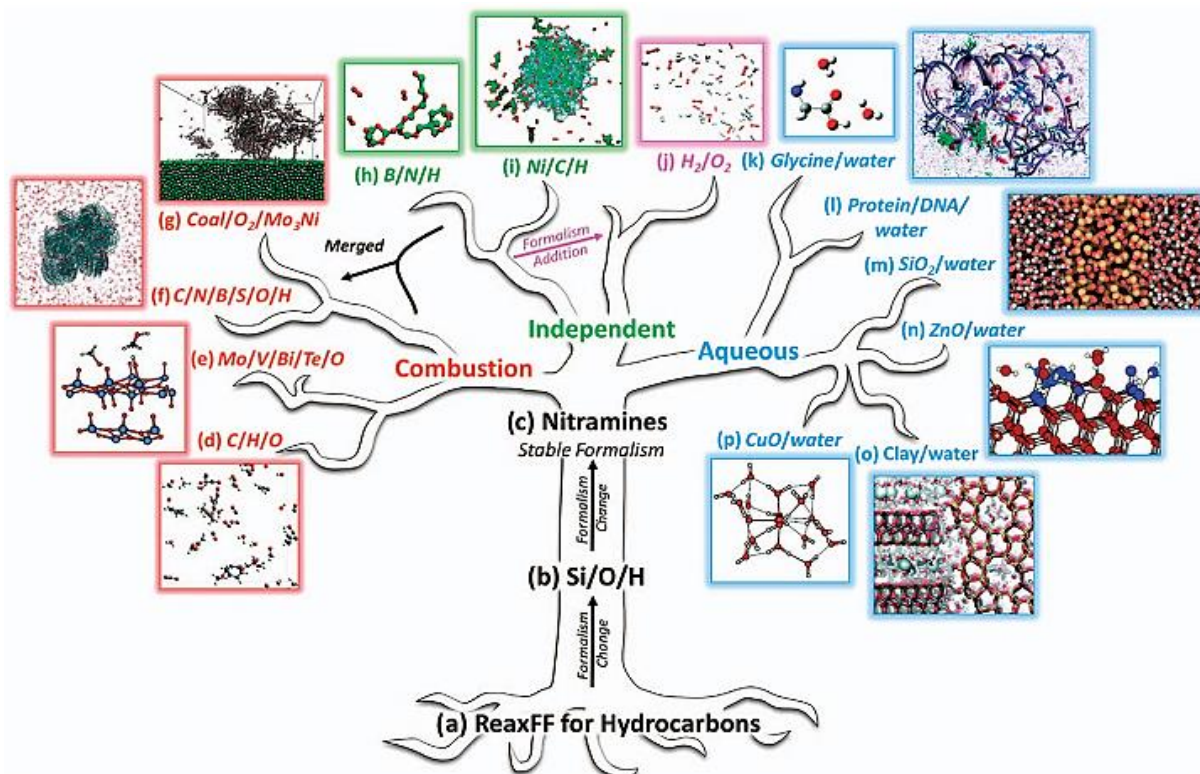
#### انرژی برهمکنش‌های کولنی

همانند برهمکنش‌های وان دروالسی، برهمکنش‌های کولنی (بین بارهای الکتریکی چگالی الکترونی و هسته‌های دو اتم) نیز در میدان نیروی واکنشی ReaxFF بین همه جفت اتم‌های سامانه در نظر گرفته می‌شوند. در این پتانسیل نیز برای توصیف دقیق‌تر دفع‌کننده شدید مغزه اتمها در فاصله‌های کوتاه بین اتمی از یک پتانسیل پوششی کولنی بر طبق رابطه (۴۶) استفاده می‌شود.

$$E_{\text{coulomb}} = \text{Tap} \times C \times q_i \times q_j \times \left[ r_{ij}^3 + \left( \frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (46)$$

(۱) Electronegativity equalization method (EEM)





شکل ۱۰: درخت گسترش میدان نیروی ReaxFF از ابتدای انتشار آن در سال ۲۰۰۱ تا سال ۲۰۱۶ میلادی، برگرفته از مرجع [۲۱]. ثابت‌های مربوط به یک شاخه اصلی به طور کامل قابلیت ترکیب با یکدیگر برای ساخت میدان نیرویی برای سامانه‌ای جدید را دارند. ثابت‌های هر کدام از میدان‌های نیروها مربوط به کارهای (a) ون‌دوین<sup>۱</sup> و همکاران [۱]، (b) ون‌دوین و همکاران [۳]، (c) استراکن<sup>۲</sup> و همکاران [۵ و ۶]، (d) چنوتس<sup>۳</sup> و همکاران [۲]، (e) چنوتس، گدارد<sup>۴</sup> و همکاران [۲۲ و ۲۳]، (f) کاسترومارکانو<sup>۵</sup> [۲۶]، کامات<sup>۶</sup> و همکاران [۲۵] (g) واسنکوف<sup>۷</sup> و همکاران [۲۴]، (h) وایسمیلر<sup>۸</sup> و همکاران [۲۷]، (i) مولر<sup>۹</sup> و همکاران [۲۸]، (j) آگراوالا<sup>۱۰</sup> و همکاران [۲۹]، (k) رحمان<sup>۱۱</sup> و همکاران [۱۶]، (l) موتی<sup>۱۲</sup> و همکاران [۱۵]، (m) فوگارتی<sup>۱۳</sup> و همکاران [۴]، (o) بیتمن<sup>۱۴</sup> و همکاران [۳۰]، مانزانو<sup>۱۵</sup> و همکاران [۳۱]، (p) ون‌دوین و همکاران [۳۲] است. این نمودار و زیرنویس آن برگرفته از مرجع [۲۱] است.

کاربرد دارد؟ به عبارت دیگر، آیا عبارتهای انرژی پتانسیل و مقادیر ثابتهای میدان نیروی ReaxFF به دیگر سامانه‌ها محیط‌های واکنشی قابل‌انتقال هستند؟ بر اساس مقاله مروری ون‌دوین و همکاران (چاپ شده در سال ۲۰۱۶)، درخت تحول پاسخ به این سؤالات در شکل (۱۰) نمایش داده شده است [۲۱]. با توجه به این شکل، میدان نیروی ReaxFF در سه مرحله (a)، (b) و (c) دستخوش تغییر در پیکربندی تابعهای پتانسیل شده‌است و پس از آن، رابطه‌های آن ثابت مانده‌اند. پس از توسعه میدان نیروی ReaxFF برای نیتروآمین‌ها

### تاریخچه گسترش و کاربردهای میدان نیروی ReaxFF

تاریخچه دو سؤال اساسی در مورد میدان نیروی ReaxFF مطرح است: (۱) اگر این میدان نیرو برای اتم‌هایی مثل کربن، هیدروژن و اکسیژن در محیط گازی توسعه یافته است، آیا می‌توان از آن برای سامانه‌ای با همین اتم‌ها در محیط مایع هم استفاده کرد؟ (۲) با توجه به این که میدان نیرو برای حالت گازی طراحی شده است، آیا برای حالت‌های چگال (مایع و یا جامد) با همان اتم‌ها نیز

(۱) van Duin  
(۳) Chenoweth  
(۵) Castro-Marcano  
(۷) Vasenkov  
(۹) Mueller  
(۱۱) Rahaman  
(۱۳) Fogarty  
(۱۵) Manzano

(۲) Strachan  
(۴) Goddard III  
(۶) Kamat  
(۸) Weismiller  
(۱۰) Agrawalla  
(۱۲) Monti  
(۱۴) Pitman

برای توصیف فرایندهای گوناگون است. در واقع، به دلیل قابلیت تغییر محیط شیمیایی یک اتم، این میدان نیرو بار الکتریکی اتم‌ها و همچنین زاویه‌ها و طول‌های پیوندی جدیدی که مربوط به آن هستند را به طور صحیح بازتولید می‌کند و از این رو، توانایی کاربرد آن افزایش یافته است.

### کاربردها

بازهی کاربردهای میدان نیروی ReaxFF بسیار گسترده است که در این بخش از این مقاله به تعدادی از مهم‌ترین آن‌ها اشاره می‌کنیم. از میدان نیروی ReaxFF برای بررسی سازوکار تخریب ترکیب‌های آلی و ترکیب‌های آلی فلزی با هدف‌های گوناگون استفاده شده است. به عنوان نمونه، از این میدان نیرو برای مطالعه چگونگی تخریب گرمایی پلی دی متیل سایلوکسان [۳۴]، سرعت انتشار شعله در مخلوطی از هیدروکربن‌ها (انواع هیدروکربن‌های آلکین، آلکان و آروماتیک) و اکسیژن در دما و فشار فوق بحرانی [۳۵]، سوختن گاز سنتز [۳۶]، تجزیه گرمایی هگزادکان در دما و فشار بالا [۳۷]، تخریب روان‌کننده پرفلوروپلی‌اتر در حضور آب، اکسیژن و نانوذره‌های اکسیدی [۳۸] و تخریب پلی وینیل نیترات در اثر یک تنش گرمایی [۳۹] استفاده شده است. افزون بر مطالعه سازوکار تخریب ترکیب‌های گوناگون، از این میدان نیرو برای بررسی سازوکار تشکیل و ساخت نانوساختارها در اندازه‌های اتمی و مولکولی استفاده شده است. به عنوان نمونه، از میدان نیروی ReaxFF برای شبیه‌سازی ساخت نانوساختارهای هیبریدی سیلیکون - اکسیژن - کربن به منظور کاربرد آن‌ها برای باتری‌های لیتیومی [۴۰]، هسته‌زایی و تشکیل نانوذره‌های دوده از هیدروکربن‌ها [۴۱، ۴۲] و تشکیل لایه نازک سولفید مولیبیدن از اکسید مولیبیدن [۴۳، ۴۴] استفاده شده است. بسیاری از رویدادهای مهم شیمیایی و فیزیکی در سطوح مشترک مواد در اندازه‌های نانومتری و زیرنانومتری رخ می‌دهند. برای روشن شدن جزئیات این رویدادها نیاز است که از روش‌های نظری کمک بگیریم. میدان نیروی ReaxFF برای مطالعه ویژگی‌های سطحی ترکیب‌های گوناگون در اندازه‌های نانو بسیار موفق بوده است. کاربردهای جالب این میدان نیرو در این زمینه شامل مطالعه سطح مشترک  $Al/Al_2O_3$  در نانوذره‌های هسته - پوسته و پاسخ آن به گرما [۴۵]، مطالعه سطح مشترک  $\alpha-Al_2O_3$  با آلومینیوم مذاب به منظور بررسی میزان ترشوندگی  $\alpha-Al_2O_3$  با آلومینیوم مذاب [۴۶]، بسپارش آلیل‌الکل در سطح مشترک دو قطعه سیلیکا تحت سایش مکانیکی [۴۷] و اثر اکسیژن مولکولی بر روی اکسایش سطح سیلیکون و تغییر ویژگی‌های آن [۴۸] می‌شود. میدان نیروی ReaxFF، افزون بر این که در زمینه‌های شیمی و فیزیک به خوبی مورد استفاده قرار گرفته است،

(مرحله (c)) و تثبیت توابع پتانسیل ReaxFF، توسعه میدان نیرو از طریق دو شاخه اصلی واکنش‌های حالت مایع و واکنش‌های حالت گاز انجام شده است. ثابت‌های میدان نیروی ReaxFF در شاخه‌ی واکنش‌های حالت گازی (شاخه سوختن و یا شاخه اصلی سمت چپ نمودار درختی شکل (۱۰)) برای شرایط ترمودینامیکی سوختن و محیط گازی بهینه شده‌اند. بنابراین، از میدان نیرویی که در شاخه سمت چپ وجود دارد، نمی‌توان برای توصیف سامانه‌های واکنشی حالت مایع (شاخه سمت راست) استفاده کرد. حالت عکس این نکته نیز صادق است. بنابراین، در جواب به اولین سؤال اساسی بالا باید این گونه توصیف کرد که اگر از میدان نیروی ReaxFF که برای O، H و C در شاخه گازی بهینه شده است برای محیط مایع استفاده کنیم حتماً با خطا مواجه خواهیم شد. ثابت‌های میدان نیروی ReaxFF برای اتم‌هایی که در روی یک شاخه اصلی (گاز و یا مایع) از درخت توسعه شکل (۱۰) قرار دارند، قابل ترکیب با یک‌دیگر هستند، ولی برای اطمینان بیش‌تر از صحت نتیجه‌های، بهتر است نتیجه‌های به‌دست آمده از میدان نیروی ترکیبی نوبن نخست با نتیجه‌های تجربی و یا نتیجه‌های روش‌های شیمی کوانتومی محاسباتی مقایسه شوند و پس از اطمینان از درستی نتیجه‌ها، برای کار اصلی از آن استفاده شود. البته در این نوع ترکیب، به‌طور معمول ثابت‌های مربوط به انرژی پتانسیل پیوندی و انرژی پتانسیل زاویه‌های پیوندی برای نهایی‌سازی و کاربرد در میدان نیروی جدید نیاز به بهینه‌سازی دارند. منظور از ترکیب ثابت‌ها این است که به‌عنوان نمونه برای میدان نیرویی که تنها اتم‌های O، H و C را دارد و متعلق به شاخه سوختن است، می‌توان جمله‌ها و ثابت‌های مربوط به اتم N را نیز از میدان نیروی سامانه دیگری از همان شاخه به آن افزود. ترکیب ثابت‌های مربوط به دو شاخه مجزا از درخت گسترش میدان نیروی ReaxFF نیاز به بهینه‌سازی بیش‌تر و دقیق‌تری دارند. شاخه میانی این درخت، شاخه مستقل نامیده شده است و دلیل این نام‌گذاری این است که ثابت‌های مربوط به میدان‌های نیرو این شاخه بدون بهینه‌سازی گسترده قابلیت ترکیب با ثابت‌های مربوط به میدان‌های نیروی مربوط به دو شاخه واکنش‌های حالت‌های گازی و مایع را ندارند.

از زمان اولین انتشار میدان نیروی ReaxFF در سال ۲۰۰۱ میلادی تا کنون، استفاده از میدان نیروی ReaxFF به طور چشمگیری و روزافزون گسترش یافته است و در طول این ۱۷ سال حدود ۱۰۴۳ مقاله با استفاده از این میدان نیرو به چاپ رسیده‌اند. به‌عنوان نمونه در سال‌های ۲۰۱۵، ۲۰۱۶ و ۲۰۱۷ میلادی به ترتیب تعداد ۱۱۹، ۱۳۹ و ۱۶۷ مقاله چاپ شده‌اند [۳۳]. به نظر می‌رسد که دلیل گسترش چشمگیری این میدان نیرو، کاربردهای بسیار متنوع این میدان نیرو



پیوندی این میدان نیرو بسیار پیچیده و متنوع هستند و این موضوع باعث شده‌است که با بهینه‌سازی این میدان نیرو بر اساس نتیجه‌های روش‌های کوانتومی، بتوان از آن به طور خیلی دقیقی برای توصیف واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد. به این معنا که، بدون معرفی ساختار شیمیایی و اتصال هر کدام از اتم‌ها به یکدیگر در اولین گام زمانی، این میدان نیرو همه ساختارهای شیمیایی موجود در هندسه اولیه را شناسایی کرده و مهم‌تر آن در صورتی که هر کدام از اتم‌های موجود در سامانه بین ساختارهای پیوندی گوناگون جابجا شوند، ویژگی‌های آن اتم‌ها در موقعیت نوین را به طور درست از نظر شیمیایی و هندسی اصلاح می‌کند و در سرانجام ساختارهای قابل پذیرش و درستی را ارائه می‌دهد. از ترسیم و بررسی تک‌به‌تک تابع‌های پتانسیل این میدان نیرو متوجه شدیم که هر کدام از تابع‌های پتانسیل این میدان نیرو به تنهایی قادر به توصیف پدیده مربوطه نیست و بنابراین به تنهایی با کیفیت خوب توصیف‌کننده برهمکنش متناسب به آن‌ها نخواهد بود. این تابع‌ها به شدت به یکدیگر وابسته هستند و توصیف کامل و منطبق با واقعیت فیزیک پدیده‌های مورد مطالعه منوط به جمع همه این توابع با هم است. هر اندازه در فرایند توسعه میدان نیروی ReaxFF داده‌های بیش‌تری از نتیجه‌های محاسبات مکانیک کوانتومی استفاده شود، در مرحله شبیه‌سازی و کاربرد آن، سازوکار واکنش‌های شیمیایی و سرانجام محصول‌های آن‌ها به طور دقیق‌تری پیش‌بینی می‌شوند. به دلیل پیشرفته‌بودن و سادگی کار با آن، میدان نیروی ReaxFF از زمان نشر آن در سال ۲۰۰۱ میلادی تاکنون گسترش چشمگیری داشته‌است. در بکارگیری این میدان نیرو کاربر نیازی به معرفی بارهای اتمی و کمیت‌های مربوط به پیکربندی ساختار اولیه مولکول‌ها (به‌عنوان نمونه اتصال اتم‌ها، زوایا و طول پیوندها) در هندسه اولیه ندارد. این میدان نیرو در اولین گام زمانی کل پیکربندی را به طور درستی بازتولید می‌کند. تنها باید به این نکته مهم توجه کرد که هنگام انتخاب میدان نیرو باید شرایط ترمودینامیکی و فیزیکی توسعه میدان نیرو (تاریخچه میدان نیرو) مورد توجه قرار گیرد. به طوری که، اگر میدان نیرو برای یک سامانه فاز گازی توسعه یافته است، از آن می‌توان تنها برای یک سامانه حالت گازی دیگر با ترکیب همانند استفاده کرد و برای یک سامانه حالت مایع بدون بهینه‌سازی ثابت‌ها قابل استفاده نیست. با توجه به گسترش چشمگیر میدان نیروی ReaxFF و کاربرد گسترده و متنوع آن در سال‌های اخیر، پیش‌بینی می‌شود که این روش محاسباتی در سال‌های آینده بیشتر مورد استفاده پژوهشگران محاسباتی قرار گیرد. امید است این مقاله بتواند در این راستا سودمند واقع شود.

در مطالعه واکنش‌ها و برهمکنش‌های ترکیب‌ها و ساختارهای زیستی نیز به کار گرفته شده است. به عنوان نمونه، از میدان نیروی ReaxFF برای بررسی ویژگی‌های جایگاه‌های فعال آنزیم‌ها [۴۹] و توصیف پروتئین‌ها و اسیدهای آمینه استفاده شده‌است [۵۰-۵۲]. در نشریه‌های داخلی تخصصی، مطالعه‌های متنوعی در زمینه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به چاپ رسیده است [۵۳-۵۵]. با معرفی میدان نیروی واکنشی، و با توجه به کاربردهای متنوعی که می‌تواند هم در مطالعه‌های بنیادی و هم در مطالعات تکمیلی برخی پژوهش‌های آزمایشگاهی [۵۶، ۵۷] داشته باشد، امید است که در سال‌های آتی پژوهشگران ایرانی از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی واکنشی برای مطالعه دقیق‌تر و عمیق‌تر سامانه‌های مورد نظر استفاده نمایند.

## نتیجه‌گیری

در این مقاله، به توصیف مبانی شیمیایی و فیزیکی میدان نیروی واکنشی ReaxFF و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی واکنشی بر مبنای این میدان نیرو و همچنین به بررسی جایگاه این میدان نیرو در بین روش‌های شیمی محاسباتی پرداخته شد. روش‌های مبتنی بر محاسبات رایانه‌ای از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند و امروزه به موازات استفاده از روش‌های تجربی، از آنها برای فهم کامل‌تر پدیده‌های شیمیایی، فیزیکی و زیستی به‌طور گسترده و روزافزون استفاده می‌شود. معیار توسعه روش‌های شیمی محاسباتی، علاوه بر ارزیابی خواص شیمیایی و فیزیکی، امکان توصیف کامل‌تر و با جزئیات بیش‌تر فرایندهای شیمیایی متنوع است. به عبارت دیگر، یک شیمی‌دان دوست دارد بداند که در یک فرایند شیمیایی، شرایط ترمودینامیکی، ساختار مولکول‌ها، بارهای الکتریکی اتمی، طول پیوندها، شکست/تشکیل پیوندهای شیمیایی و میزان قدرت برهمکنش‌های فیزیکی در سامانه به چه صورت با یکدیگر ارتباط دارند و چگونه یک واکنش شیمیایی، که مانند در طبیعت رخ می‌دهد را به پیش می‌برد. بر این اساس، در کنار توسعه روش‌های شیمیایی تجربی خشک و تر و روش‌های دستگاهی، روش‌های محاسباتی گسترش یافته‌اند. در سال‌های اخیر، تعداد زیادی از روش‌های محاسباتی ابداع شده‌اند که هر کدام ویژگی‌های خاص خود را دارند و پدیده خاصی را مطالعه می‌کنند. روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی بر مبنای میدان نیروی ReaxFF نسبت به روش‌های شبیه‌سازی و کوانتومی نقاط قوت و نقاط ضعفی دارد. در مجموع، این روش نسبت به روش‌های دیگر شبیه‌سازی و محاسبات از اساس برای شبیه‌سازی یک فرایند شیمیایی برتری دارد. با توجه به اینکه میدان نیروی ReaxFF برای توصیف انجام واکنش‌های شیمیایی توسعه یافته‌است، تابع‌های پتانسیل مربوط به بخش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۹

## مراجع

- [1] van Duin A.C.T., Goddard III W.A., Dasgupta S., ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **41(105)**: 9396–9409 (2001).
- [2] Chenoweth K., van Duin A.C.T., Goddard III W.A., ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation, *J. Phys. Chem. A*, **5(112)**: 1040-1053 (2008).
- [3] van Duin A.C.T., Goddard III W.A., Strachan A., Stewman S., Zhang Q., Xu X., ReaxFF<sub>si</sub> Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems, *J. Phys. Chem. A*, **19(107)**: 3803-3811 (2003).
- [4] Fogarty J.C., Aktulga H.M., Grama A.Y., van Duin A.C.T., Pandit S.A., A Reactive Molecular Dynamics Simulation of the Silica-Water Interface, *J. Chem. Phys.*, **17(132)**: 174704-174714 (2010).
- [5] van Duin A.C.T., Goddard III W.A., Strachan A., Chakraborty D., Dasgupta D., Shock Waves in High-Energy Materials: the Initial Chemical Events in Nitramine RDX, *Phys. Rev. Lett.*, **9(91)**: 7-10 (2003).
- [6] van Duin A.C.T., Goddard III W.A., Strachan A., Kober E.M., Oxgaard J., Thermal Decomposition of RDX from Reactive Molecular Dynamics, *J. Chem. Phys.*, **5(122)**: 54502-54512 (2005).
- [7] Neyts E.C., van Duin A.C.T., Bogaerts A., Insights in the Plasma-Assisted Growth of Carbon Nanotubes Through Atomic Scale Simulations: Effect of Electric Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **(134)**: 1256-1260 (2012).
- [8] Chaban V.V., Fileti E.E., Prezhdo O.V., Buckybomb: Reactive Molecular Dynamics Simulation, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5(6)**: 913-917 (2015).
- [9] Srinivasan S.G., van Duin A.C.T., Ganesh P., Development of a Reaxff Potential for Carbon Condensed Phases and Its Application to the Thermal Fragmentation of a Large Fullerene, *J. Phys. Chem. A*, **4(119)**: 571-580 (2015).
- [10] Ostadhosseini A., Rahnamoun A., Wang Y., Zhao P., Zhang S., Crespi V.H., van Duin A.C.T., ReaxFF Reactive Force-Field Study of Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>), *J. Phys. Chem. Lett.*, **3(8)**: 631-640 (2017).
- [11] Shin Y.K., Gai L., Raman S., van Duin A.C.T., Development of a ReaxFF Reactive Force Field for the Pt-Ni Alloy Catalyst, *J. Phys. Chem. A*, **41(120)**: 8044–8055 (2016).
- [12] Hong S., van Duin A.C.T., Atomistic-Scale Analysis of Carbon Coating and Its Effect on the Oxidation of Aluminum Nanoparticles by Reaxff-Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. C*, **17(120)**: 9464–9474 (2016).
- [13] Huygh S., Bogaerts A., van Duin A.C.T., Neyts E.C., Development of a Reaxff Reactive Force Field for Intrinsic Point Defects in Titanium Dioxide, *Comput. Mater. Sci.*, **(95)**: 579-591 (2014).
- [14] Raymand D., van Duin A.C.T., Baudin M., Hermansson K., A Reactive Force Field (ReaxFF) for Zinc Oxide, *Surf. Sci.*, **5(602)**: 1020-1031 (2008).
- [15] Monti S., Corozzi A., Frstrup P., Joshi K.L., Shin Y.K., Oelschlaeger P., van Duin A.C.T., Barone V., Exploring the Conformational and Reactive Dynamics of Biomolecules in Solution Using an Extended Version of the Glycine Reactive Force Field, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **36(15)**: 15062-15077 (2013).

- [16] Rahaman O., van Duin A.C.T., Goddard III W.A., Doren D.J., Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Glycine and Application to Solvent Effect and Tautomerization, *J. Phys. Chem. B*, **2(115)**: 249–261 (2011).
- [17] Abolfath R.M., van Duin A.C.T., Brabec T., Reactive Molecular Dynamics Study on the First Steps of DNA-Damage by Free Hydroxyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **40(115)**: 11045–11049 (2011).
- [18] Rahaman O., van Duin A.C.T., Bryantsev V.S., Mueller J.E., Solares S.D., Goddard III W.A., Doren D.J., Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Aqueous Chloride and Copper Chloride, *J. Phys. Chem. A*, **10(114)**: 3556–3568 (2010).
- [19] Zhang W., van Duin A.C.T., Second-Generation Reaxff Water Force Field: Improvements in the Description of Water Density and OH-Anion Diffusion, *J. Phys. Chem. B*, **24(121)**: 6021–6032 (2017).
- [20] Mortier W.J., Ghosh S.K., Shankar S., Electronegativity Equalization Method for the Calculation of Atomic Charges in Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **15(108)**: 4315–4320 (1986).
- [21] Senftle T.P., Hong S., Islam M.M., Kylasa S.B., Zheng Y., Shin Y.K., Junkermeier C., The ReaxFF Reactive Force-Field: Development, Applications and Future Directions, *npj Comput. Mater.*, **1(2)**: 15011–15025 (2016).
- [22] Goddard III W.A., Chenoweth K., Pudar S., van Duin A.C.T., Cheng M.J., Structures, Mechanisms, and Kinetics of Selective Ammoxidation and Oxidation of Propane Over Multi-Metal Oxide Catalysts, *Top. Catal.*, **4(50)**: 2–18 (2008).
- [23] Chenoweth K., van Duin A.C.T., Goddard III W.A., The ReaxFF Montecarlo Reactive Dynamics Method for Predicting Atomistic Structures of Disordered Ceramics: Application to the  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41(48)**: 7630–7634 (2009).
- [24] Vasenkov A., Newsome D., Verners O., Russo M.F., Zaharieva R., van Duin A.C.T., Reactive Molecular Dynamics Study of Mo-Based Alloys Under High-Pressure, High-Temperature Conditions, *J. Appl. Phys.*, **1(112)**: 13511–13524 (2012).
- [25] Kamat A.M., van Duin A.C.T., Yakovlev A., Molecular Dynamics Simulations of Laser-Induced Incandescence of Soot Using an Extended Reaxff Reactive Force Field, *J. Phys. Chem. A*, **48(114)**: 12561–12572 (2010).
- [26] Castro-Marcano F., Kamat A.M., Russo M.F., van Duin, A.C.T., Mathews J.P., Combustion of an Illinois No. 6 coal Char Simulated Using an Atomistic Char Representation and the ReaxFF Reactive Force Field, *Combust. Flame*, **3(159)**: 1272–1285 (2011).
- [27] Weismiller M.R., van Duin A.C.T., Lee J., Yetter R.A., ReaxFF Reactive Force Field Development and Applications for Molecular Dynamics Simulations of Ammonia Borane Dehydrogenation and Combustion, *J. Phys. Chem. A*, **17(114)**: 5485–5492 (2010).
- [28] Mueller J.E., van Duin A.C.T., Goddard III W.A., Application of the ReaxFF Reactive Force Field to Reactive Dynamics of Hydrocarbon Chemisorption and Decomposition, *J. Phys. Chem. C*, **12(114)**: 5675–5685 (2010).
- [29] Agrawalla S., van Duin A.C.T., Development and Application of a ReaxFF Reactive Force Field for Hydrogen Combustion, *J. Phys. Chem. A*, **6(115)**: 960–972 (2011).
- [30] Pitman M.C., van Duin A.C.T., Dynamics of Confined Reactive Water in Smectite Clay-Zeolite Composites, *J. Am. Chem. Soc.*, **6(134)**: 3042–3053 (2012).

- [31] Manzano H., Moeini S., Marinelli F., van Duin A.C.T., Ulm F. J., Pellenq R.J.M., Confined Water Dissociation in Microporous Defective Silicates: Mechanism, Dipole Distribution, and Impact on Substrate Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **4(134)**: 2208–2215 (2012).
- [32] van Duin A.C.T., Bryantsev V.S., Diallob M.S., Goddard III W.A., Rahamanc O., Dorenc D.J., Raymandd D., Hermanssond K., Development and Validation of a ReaxFF Reactive Force Field for Cu-Cation/Water Interactions and Copper Metal/Metal Oxide/Metal Hydroxide Condensed Phases, *J. Phys. Chem. A*, **35(114)**: 9507–9514 (2010).
- [33] <https://scifinder.cas.org>
- [34] Chenoweth K., van Duin A.C.T., Cheung S., Goddard III W.A., Kober E.M., Simulations on the Thermal Decomposition of a Poly(Dimethylsiloxane) Polymer Using the ReaxFF Reactive Force Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **19(127)**: 7192–7202 (2005).
- [35] Ashraf C., Jain A., Xuan Y., van Duin A.C.T., ReaxFF Based Molecular Dynamics Simulations of Ignition front Propagation in Hydrocarbon/Oxygen Mixtures Under High Temperature and Pressure Conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**: 5004–5017 (2017).
- [36] Ashraf C., van Duin A.C.T., Extension of the ReaxFF Combustion Force Field Toward Syngas Combustion and Initial Oxidation Kinetics, *J. Phys. Chem. A*, **5(121)**: 1051–1068, (2017).
- [37] Chen Z., Sun W., Zhao L., High-Temperature and High-Pressure Pyrolysis of Hexadecane: A Molecular Dynamic Simulation Based on Reactive Force Field (ReaxFF), *J. Phys. Chem. A*, **10(121)**: 2069–2078, (2017).
- [38] Lotfi R., van Duin A.C.T., Biswas M.M., Molecular Dynamics Simulations of Perfluoropolyether Lubricant Degradation in the Presence of Oxygen, Water, and Oxide Nanoparticles Using a ReaxFF Reactive Force Field, *J. Phys. Chem. C*, **5(122)**: 2684–2695, (2018).
- [39] Islam M.M., Strachan A., Decomposition and Reaction of Polyvinyl Nitrate Under Shock and Thermal Loading: a ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. C*, **40(121)**: 22452–22464, (2017).
- [40] Yeo B.C., Jung H., Lee H.W., Yun K.S., Kim H., Lee K.R., Han S.S., Atomistic Simulation Protocol for Improved Design of Si–O–C Hybrid Nanostructures as Li-ion Battery Anodes: ReaxFF Reactive Force Field, *J. Phys. Chem. C*, **42(121)**: 23268–23275, (2017).
- [41] Han S., Li X., Nie F., Zheng M., Liu X., Guo L., Revealing the Initial Chemistry of Soot Nanoparticle Formation by ReaxFF Molecular Dynamics Simulations, *Energy Fuels*, **8(31)**: 8434–8444, (2017).
- [42] Galiullina G.M., Orekhov N.D., Stegailov V.V., Nanostructures Nucleation in Carbon–Metal Gaseous Phase: a Molecular Dynamics Study, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1(946)**: 12110–12118, (2018).
- [43] Hong S., Sheng C., Krishnamoorthy A., Rajak P., Tiwari S., Nomura K., Misawa M., Shimojo F., Kalia R.K., Nakano A., Vashishta P., Chemical Vapor Deposition Synthesis of MoS<sub>2</sub> Layers from the Direct Sulfidation of MoO<sub>3</sub> Surfaces Using Reactive Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. A*, **3(121)**: 7494–7503, (2018).
- [44] Hong S., Sheng C., Krishnamoorthy A., Kalia R.K., Nakano A., Vashishta P., A Reactive Molecular Dynamics Study of Atomistic Mechanisms During Synthesis of MoS<sub>2</sub> Layers by Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater. Res.*, **5(6)**: 307–311, (2018).

- [45] Zeng H., Cheng X., Zhang C.Y., Lu Z.P., Responses of Core-Shell Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles to Heating: ReaxFF-Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. C*, **16(122)**: 9191–9197, (2018).
- [46] Cagin T., Tigli A., A case study on Metal-Ceramic Interfaces: Wetting of Alumina by Molten Aluminum, *Mater. Sci. Forum*, (**915**): 185–189, (2018).
- [47] Yeon J., He X., Martini A., Kim S.H., Mechanochemistry at Solid Surfaces: Polymerization of Adsorbed Molecules by Mechanical Shear at Tribological Interfaces, *Appl. Mater. Interfaces*, **3(9)**: 3142–3148, (2017).
- [48] Sun Y., Liu Y., Chen X., Zhai Z., Xu F., Liu Y., Micromechanism of Oxygen Transport During Initial Stage Oxidation in Si (100) Surface: a ReaxFF Molecular Dynamics Simulation Study, *Appl. Surf. Sci.*, **5(406)**: 178–185, (2017).
- [49] Zhu R., Janetzko F., Zhang Y., van Duin A.C.T., Goddard III W.A., Salahub D.R., Characterization of the Active Site of Yeast RNA Polymerase II by DFT and ReaxFF Calculations, *Theor. Chem. Acc.*, **4(120)**: 479–489, (2008).
- [50] Monti S., van Duin A.C.T., Kim S.Y., Barone V., Exploration of the Conformational and Reactive Dynamics of Glycine and Diglycine on TiO<sub>2</sub>: Computational Investigations in the Gas Phase and in Solution, *J. Phys. Chem. C*, **8(116)**: 5141–5150, (2012).
- [51] Monti S., Corozzi A., Fristrup P., Joshi K.L., Shin Y.K., Oelschlaeger P., van Duin A.C.T., Barone V., Exploring the Conformational and Reactive Dynamics of Biomolecules in Solution Using an Extended Version of the Glycine Reactive Force Field, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **36(15)**: 15062–15077, (2013).
- [52] Keten S., Chou C.C., van Duin A.C.T., Buehler M.J., Tunable Nanomechanics of Protein Disulfide Bonds in Redox Microenvironments, *J. Mech. Behav. Biomed Mater.*, **1(5)**: 32–40, (2017).
- [53] Majidi R., Mansouri K., Molecular Dynamics Simulation of Oxygen and Nitrogen Mixture on Carbon Nanocone and Nanotube, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI)*, **36(2)**: 133-141, (2017).
- [54] Kariminiya H., Farhadi F., Simulation and Techno-Economic Investigation of Solar Assisted Single-Effect Water-Lithium Bromide Absorption Chiller, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI)*, **33(3)**: 53-64, (2014).
- [55] Pakdel A., Jafari Nasr M.R., Simulation and Parametric Investigation of Combined Parabolic Through Collector (PTC) and Organic Rankine Cycle (ORC), *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI)*, **33(3)**: 65-83, (2014).
- [56] Ghaemi A., Shahhosseini S., Ghannadi Maragheh M., Experimental Investigation of Reactive Absorption of Ammonia and Carbon Dioxide by Carbonated Ammonia Solution, *Iran. J. Chem. Chem. Eng(IJCCE)*, **30(2)**: 43-50, (2011).
- [57] Zeini-Isfahani A., Roberts M.W., Carley A.F., Read S., The Reactive Chemisorption of Carbon Dioxide at Mg(100) Surface, *Iran. J. Chem. Chem. Eng(IJCCE)*, **13(1)**: 25-29, (1994).