



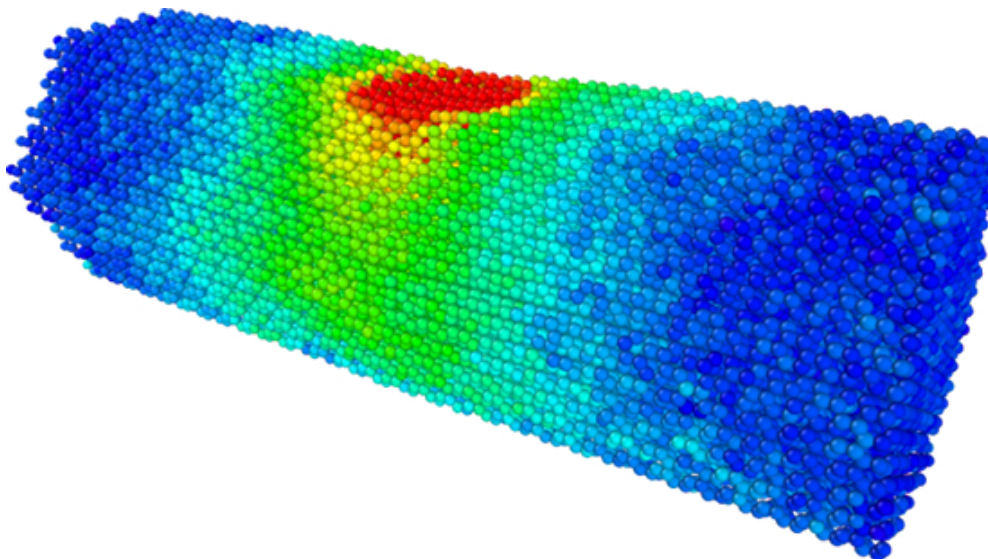
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Πολιτικών Μηχανικών
Τομέας Δομοστατικής

Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών

Δομοστατικός Σχεδιασμός και Ανάλυση Κατασκευών

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρήση μοριακής δυναμικής στη διερεύνηση μηχανικής συμπεριφοράς υλικών



ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΚΑΚΟΥΡΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Β. Κουμούσης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους όσους υποστήριξαν πρακτικά και ηθικά τη προσπάθεια μου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Βλάση Κουμούση για την ουσιαστική βοήθεια, καθοδήγηση και άριστη συνεργασία που είχαμε σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα της σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αργύρη Μωυσίδη για τη βοήθεια του στην εξαγωγή των αποτελεσμάτων από τη προσομοίωση.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ηθική και υλική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της πανεπιστημιακής μου πορείας και για τη αποπεράτωση της παρούσας εργασίας.

Αφιερωμένο...

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η ανάπτυξη αλγορίθμου για τη διερεύνηση της μηχανικής συμπεριφοράς υλικών με χρήση της μοριακής δυναμικής. Η μοριακή δυναμική μας βοηθάει να αναλύσουμε το υλικό σε μικροσκοπική κλίμακα, δηλαδή σε επίπεδο μορίου και να αποφανθούμε για κάποιους από τους πιο θεμελιώδεις μηχανισμούς του κυρίως στη πλαστική περιοχή.

Δηλαδή είναι μια υπολογιστική μέθοδος όπου η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος ατόμων που αλληλεπιδρούν καθορίζεται από την ολοκλήρωση των εξισώσεων κινήσεως τους, ορίζοντας αρχικές συνθήκες (θέσεις, ταχύτητες επιταχύνσεις) σε όλα τα άτομα του συστήματος, κατάλληλο στατιστικό σύνολο καθώς επίσης και τη συνάρτηση δυναμικού που περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Αποτελούν ένα σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός υλικού εξετάζοντας τους μοριακούς μηχανισμούς που διέπουν τη συμπεριφορά τους, συνδέοντας έτσι το μικρόκοσμο με το μακρόκοσμο.

Στα πρώτα κεφάλαια παρουσιάζεται ο αλγόριθμος μοριακής δυναμικής χωριζόμενος σε τρία μέρη, την αρχικοποίηση του μοντέλου, τη διαδικασία προσομοίωσης και τέλος την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα, στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται όλα τα απαραίτητα δεδομένα που λαμβάνει υπόψη του ο αλγόριθμος. Αυτά είναι η αρχική δομή του υλικού (π.χ. εδροκεντρωμένο, χωροκεντρωμένο, εξαγωνικό), η ατομική τους απόσταση μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα, το κρυσταλλογραφικό επίπεδο που δρα η δύναμη, οι κρυσταλλογραφικές ατέλειες, οι συνοριακές συνθήκες, το στατιστικό σύνολο που ανήκει, η συνάρτηση δυναμικού που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ατόμων του υλικού καθώς επίσης και τις αρχικές ταχύτητες και επιταχύνσεις σε όλα τα άτομα.

Στη συνέχεια στο κεφάλαιο 3, παρουσιάζεται η διαδικασία της προσομοίωσης έχοντας λάβει υπόψη τα παραπάνω δεδομένα. Αρχικά επιλέγεται ένας αλγόριθμος χρονικής ολοκλήρωσης. Οι τρεις πιο διαδεδομένοι αλγόριθμοι είναι: Verlet, Πρόβλεψης - Διόρθωσης (Predictor – Corrector), και Βατραχοδρασκελισμού (Leapfrog). Στη συνέχεια υπολογίζονται οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων ως η παράγωγος του δυναμικού, οι τάσεις, κινητική, δυναμική, ολική ενέργεια και τέλος η θερμοκρασία του συστήματος.

Στο κεφάλαιο 4, γίνεται μία αναφορά στην ισορροπία που πρέπει να επέλθει το σύστημά μας έπειτα από μία κάποια διέγερση. Κάθε φορά που το σύστημα μας αλλάζει κατάσταση, βρίσκεται εκτός ισορροπία για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Από αυτό συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν είναι ακίνητο (διακυμαίνεται γύρω από ένα σταθερό σημείο) αλλά καταλήγει σε μία νέα τιμή (διακυμαίνεται γύρω από μία νέα τιμή όπου σταδιακά αλλάζει με το χρόνο).

Στο κεφάλαιο 5 εισάγουμε κάποια αδιάστατα ή μειωμένα μεγέθη, που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο της μοριακής δυναμικής ώστε να δουλεύουμε με τιμές κοντά στη μονάδα. Επίσης οι εξισώσεις κινήσεως γίνονται απλούστερες επειδή μερικοί αν όχι όλοι οι παράμετροι που ορίζονται στο μοντέλο είναι κοντά στη μονάδα. Κάνοντας αυτή τη διαδικασία δεν επηρεάζεται καθόλου η διαδικασία και το αποτέλεσμα και ο υπολογιστής χειρίζεται μικρότερους αριθμούς που σε αντίθετη περίπτωση (με πολλά ψηφία) μπορεί να δημιουργούνταν πρόβλημα υπέρβασης του ορίου ψηφίων (overflow-underflow) που μπορεί να πάρει μία μεταβλητή.

Τέλος στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται 2 αριθμητικές εφαρμογές στις οποίες διερευνάμε τη μηχανική συμπεριφορά δοκιμίων σε θλίψη. Στη πρώτη εφαρμογή εξετάζουμε την συμπεριφορά του πυρήνα μολύβδου ενός ελαστομεταλλικού εφέρδανου (LRB) υπό θλιπτικό φορτίο και συγκεκριμένη θερμοκρασία. Παρατηρούμαι ότι το όριο και η παραμόρφωση διαρροής εξαρτώνται από τη ταχύτητα φόρτισης καθώς επίσης, από το προσανατολισμό της κρυσταλλικής δομής και τη θερμοκρασία κατά την οποία γίνεται η προσομοίωση.

Η ταχύτητα των άκαμπτων τοίχων είναι αρκετά μεγάλη πράγμα που οδηγεί σε αύξηση του ορίου διαρροής του υλικού. Ο προσανατολισμός της κρυσταλλικής δομής επιδρά στην αντοχή του δοκιμίου και συγκεκριμένα για το (111) τείνει να την αυξήσει. Η δύναμη δρα στο επίπεδο (111) που αποτελεί σύστημα ολίσθησης για το εδροκεντρωμένο κυβικό (FCC). Δηλαδή οι γραμμοταξίες (dislocations) κινούνται με μεγαλύτερη ευκολία σε αυτό το επίπεδο και παρατηρείται ότι η πλαστική παραμόρφωση συμβαίνει με ολίσθηση σε γωνία $\pm 60^\circ$.

Στη δεύτερη εφαρμογή εξετάζουμε την επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη πλαστική περιοχή (size effects in plasticity) ενός κρυσταλλικού υλικού δύο διαστάσεων υπό θλιπτικό φορτίο. Οι κρύσταλλοι μπορούν να γίνουν καλύτεροι (εμφανίζοντας π.χ. κράτυνση, strain-hardening), με μεγαλύτερη αντοχή, εισάγοντας τους κάποιες ατέλειες. Καθώς ο αριθμός των ατελειών αυξάνεται, η κίνηση τους παρεμποδίζεται επομένως ενισχύεται το υλικό, δηλαδή παρατηρείται μία σκλήρυνση (hardening).

Σύμφωνα με τις κλασσικές θεωρίες ελαστικότητας και πλαστικότητας, η θλίψη ενός δοκιμίου από συγκεκριμένο υλικό με συγκεκριμένη ονομαστική αντοχή είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος της δομής του. Στη πραγματικότητα όμως, εξαιτίας της επίδρασης του μεγέθους του, το μεγαλύτερο δοκίμιο θα διαρρεύσει σε μικρότερη τάση απ' ό,τι το μικρότερο.

Πειράματα σε μονοκρυσταλλικά υλικά (**Fleck 1994, Ma και Clarke 1995, Nix και Gao 1998, Stolken και Evans 1998**) έχουν δείξει ότι το όριο διαρροής μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων για δοκίμια μέχρι κάποια μικρόμετρα, κρατώντας πάντα τις αναλογίες του δοκιμίου x και y σταθερές.

Για να διαπιστώσουμε την επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη πλαστική περιοχή εξετάζουμε 3 διαφορετικά δοκίμια διαφορετικού μεγέθους αλλά με ίδιες αναλογίες πλευρών. Κατασκευάζονται οι καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων για 3 διαφορετικά δοκίμια και κατόπιν παρουσιάζεται η επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου με τη τάση διαρροής. Τέλος τα αποτελέσματα ελέγχονται με το μοντέλο των **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011**, που είχαν χρησιμοποιήσει παρόμοια δεδομένα προσομοίωσης αλλά είχαν κάνει χρήση της μεθόδου Monte Carlo.

Η συσχέτιση των δύο μεθόδων είναι αρκετά καλή και αποδεικνύεται ότι υπάρχει επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στο όριο διαρροής καθώς επίσης και στη μορφή της καμπύλης τάσεων παραμορφώσεων στη πλαστική περιοχή και με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής.

Abstract

The purpose of this master thesis is the investigation of mechanical response on materials using molecular dynamics simulation. Molecular Dynamics (MD) enables the analysis of material behavior on microscopic scale for exploring some of the fundamental mechanisms that control the mechanical response, especially in the plastic region.

It is a computer simulation technique where the time evolution of a set of interacting molecules is followed by integrating their equations of motion, setting initial conditions (positions, velocities, accelerations) in all molecules of the system, suitable statistical ensemble as well as the potential function describing the interaction among them. MD is a powerful tool to study the macroscopic properties of a material by examining the molecular mechanisms governing their behavior, linking the micro scale with the macro scale.

In the first chapters, the algorithm of molecular dynamics simulation is presented in three stages: initialization of the model, the simulation process and finally analysis and interpretation of the results. In particular, Chapter 2 presents all the necessary data that are involved in the algorithm. These refer to the initial configuration of the material (e.g. Face-Centered-Cubic, Body-Centered-Cubic, Hexagonal), atomic distance in the unit cell, crystallographic plane in which forces acts, crystallographic defects, boundary conditions, statistical ensemble, potential function describing the interaction of molecules as well as initial velocities and accelerations for all atoms.

In Chapter 3 the simulation process is presented taking into account all the above data. Firstly, a time integration algorithm is selected. The three common algorithms are: Verlet, Predictor-Corrector and Leapfrog algorithms. After that, the interatomic forces are calculated as the derivative of the potential function as well as stresses, kinetic, potential, total energy and finally the temperature of the system.

In Chapter 4, a brief introduction of the equilibration process of our system is presented. When the state of the system changes, the system becomes unstable for a while i.e. out of equilibrium. This is reflected on, the indicators of the system state which become non stationary (i.e. fluctuating around a fixed value), which relaxes towards a new value (that is, fluctuating around a new value which is slowly drifting with time).

In Chapter 5, a set of dimensionless or reduced units are introduced which are used in molecular dynamics simulation to avoid working with very small normally associated with the atomic scale or very big numerical values that are not close to unity, instead of the extremely small values normally associated with the atomic scale. Another benefit of dimensionless units is that the equations of motion are simplified because some, if not all, of the parameters defining the model are set to unity such as time step etc. This does not affect the simulation process as computations are performed with values around unity avoiding overflow-underflow errors.

Finally, in Chapter 6 two numerical applications that explore the mechanical response of simple specimens in compression are presented. In the first application the mechanical response of a seismic isolation system, Lead Rubber Bearing, under compression load and constant temperature is

examined. The main conclusion is that limit and yield stress dependent upon the rate of loading as well as the crystal orientation at which force acts.

The rate of loading is too high it affects the yield strength of the material is increased. In addition, the crystal orientation affects the yield strength of the specimen and more specifically for the (111) plane is increased as the force acting on the (111) plane triggers the slip system for face-centered-cubic (FCC). In other words, dislocations move more easily and the plastic deformation occurs by sliding at an angle $\pm 60^\circ$.

In the second application, we examine the size effects in plasticity of a single crystal under compressive load. The strength of crystal is increased (e.g. strain hardening) by allowing some sporadic defects in the specimen. As the number of defects increases, their motion is hindered thus the material become stronger manifested macroscopically as, hardening.

According to the classical theories of elasticity and plasticity, compression of a specimen made of specific material with nominal strength is independent of the size of the specimen. In real world, because of size effects, a larger sample will fail at a lower stress than a smaller sample.

Experiments in single crystal materials (**Fleck 1994, Ma και Clarke 1995, Nix και Gao 1998, Stolken και Evans 1998**) have demonstrated that the hardness of a material in the plastic region is inversely related to the size of sample, for samples up to a few hundred micrometers in size, having the same aspect ratio x:y.

To observe the size effect in the initial yield of the plastic region, three different samples with different system sizes but with the same aspect ratio x:y are examined. Three individual runs were executed for each system size, and the full range of stress versus strain is shown for three different system sizes. Then is shown the effect of sample size in the yield stress. Finally the results are compared with the model of **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011**, who used similar simulation data but with Monte Carlo Method.

The correlation between the two methods is in relatively good agreement and the influence of sample size in the yield stress as well as the shape of the stress-strain curve in the plastic region are verified also with molecular dynamics simulation as with gradient theories.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	iii
Εισαγωγή.....	1
1 Μοριακή Δυναμική.....	3
1.1 Ο ρόλος της μοριακής δυναμικής σήμερα	6
2 Αρχικοποίηση Μοντέλου.....	9
2.1 Προσδιορισμός της ατομικής διαμόρφωσης	9
2.1.1 Δείκτες Miller – Δείκτες πλεγματικών διευθύνσεων	12
2.1.2 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα	14
2.1.3 Ατομικές διατάξεις.....	14
2.1.4 Κρυσταλλογραφικές ατέλειες	15
2.1.5 Συστήματα ολίσθησης (slip systems)	21
2.1.6 Συνοριακές συνθήκες.....	22
2.2 Ορισμός αρχικών θέσεων και ταχυτήτων	26
2.2.1 Αρχίζοντας δίνοντας μία αρχική διέγερση:	26
2.2.2 Συνεχίζοντας μία προσομοίωση.....	28
2.3 Συναρτήσεις Δυναμικού	28
2.3.1 Συνάρτηση Δυναμικού Lennard-Jones	30
2.3.2 Εναλλακτικές εκφράσεις δυναμικού LJ.....	32
2.4 Επιλογή στατιστικού μοντέλου	33
3 Διαδικασία προσομοίωσης	37
3.1 Αλγόριθμοι χρονικής ολοκλήρωσης	37
3.2 Αλγόριθμος Verlet.....	38
3.3 Αλγόριθμος Πρόβλεψης - Διόρθωσης (Predictor-Corrector).....	40
3.4 Αλγόριθμος Βατραχοδρασκεισμών (Leapfrog algorithm).....	41
3.5 Κινητική Ενέργεια.....	43
3.6 Συνολική Ενέργεια	43
3.7 Πίεση.....	43
4 Ισορροπία.....	47
5 Μονάδες Μέτρησης – Αδιάστατα Μεγέθη.....	49
6 Αριθμητικές Εφαρμογές	53
6.1 Θλίψη ενός δοκιμίου μολύβδου	53
6.1.1 Μέθοδος προσομοίωσης	55

6.1.2	Αποτελέσματα προσομοίωσης.....	61
6.2	Επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη πλαστική περιοχή (size effects in plasticity)	67
6.2.1	Μέθοδος προσομοίωσης	68
6.2.2	Αποτελέσματα προσομοίωσης.....	72
7	Συμπεράσματα – Δυνατότητες Αλγορίθμου.....	79
7.1	Συμπεράσματα.....	79
7.2	Δυνατότητες αλγορίθμου	80
8	Βιβλιογραφία	81

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 0.1 Τέσσερα επίπεδα ανάλυσης ενός υλικού.....	1
Εικόνα 1.1 Αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής Προσομοίωσης [2].....	4
Εικόνα 1.2 Αρχική διαμόρφωση ατόμων.....	5
Εικόνα 1.3 Τελική διαμόρφωση ατόμων.....	6
Εικόνα 1.4 Διάγραμμα Κινητικής, Δυναμικής και Ολικής Ενέργειας.....	6
Εικόνα 2.1 Κρυσταλλικές δομές.....	9
Εικόνα 2.2 Εδροκεντρομένο κυβικό [6].....	10
Εικόνα 2.3 Σχέση πλευράς κύβου με διαγώνιο για FCC.....	10
Εικόνα 2.4 Χωροκεντρομένο κυβικό [6].....	11
Εικόνα 2.5 Εξαγωνικό [6].....	11
Εικόνα 2.6 Αποστάσεις a και c για τις κρυσταλλικές δομές FCC, BCC και HCP.....	12
Εικόνα 2.7 Παραδείγματα δεικτών Miller.....	13
Εικόνα 2.8 Κρυσταλλικά επίπεδα (110), (110) και (111) [10].....	14
Εικόνα 2.9 Ατομική διάταξη εδροκεντρωμένου κυβικού για κρυσταλλογραφικό επίπεδο (110).....	15
Εικόνα 2.10 Ατομική διάταξη χωροκεντρωμένου κυβικού για κρυσταλλογραφικό επίπεδο (110).....	15
Εικόνα 2.11 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες όγκου.....	16
Εικόνα 2.12 Ατέλειες στα όρια του κρυστάλλου (Grain Boundaries) [13].....	16
Εικόνα 2.13 Ατέλεια λόγω κλίσης του ορίου (Tilt Boundaries) [13].....	17
Εικόνα 2.14 Ατέλειες δίδυμων ορίων (twin boundaries) [13].....	17
Εικόνα 2.15 Ατέλειες λόγω μικρορωγμών [13].....	18
Εικόνα 2.16 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες επιφανείας [12].....	18
Εικόνα 2.17 κρυσταλλική δομή με γωνιακές ατέλειες [14].....	19
Εικόνα 2.18 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες μορφής βίδας [14].....	19
Εικόνα 2.19 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες μορφής τμηματικής διαταραχής [15].....	19
Εικόνα 2.20 Σημειακές ατέλειες με κενά.....	20
Εικόνα 2.21 Σημειακές ατέλειες με διάκενα (interstitials).....	20
Εικόνα 2.22 Σημειακές ατέλειες με προσμίξεις.....	21
Εικόνα 2.23 Επίπεδα ολίσθησης και διευθύνσεις ολίσθησης για το εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC).....	22
Εικόνα 2.24 Ελεύθερες συνοριακές συνθήκες [17].....	23
Εικόνα 2.25 Ακλόνητες συνοριακές συνθήκες [18].....	23
Εικόνα 2.26 Ημι-Άκαμπτες συνοριακές συνθήκες.....	24
Εικόνα 2.27 Ημι-Άκαμπτες συνοριακές συνθήκες με προσομοίωση ελατηρίου.....	24
Εικόνα 2.28 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες.....	25
Εικόνα 2.29 Αποστάσεις μεταξύ συνοριακών συνθηκών.....	26
Εικόνα 2.30 Κατανομή Maxwell-Boltzmann.....	27
Εικόνα 2.31 Square-Well Model.....	28
Εικόνα 2.32 Hard-Sphere Model.....	29
Εικόνα 2.33 Soft-Sphere Model.....	29
Εικόνα 2.34 Potential Well.....	30
Εικόνα 2.35 Lennard-Jones Potential.....	31
Εικόνα 2.36 Απώθηση Pauli - Δυναμικό Coulomb.....	31

Εικόνα 2.37 Δύναμη μεταξύ των ατόμων i και j συναρτήσει της απόστασης τους.....	32
Εικόνα 3.1 Πίεση στη μοριακή δυναμική.....	44
Εικόνα 6.1 Ελαστομεταλλικό εφέδρανο μολύβδου (LRB) [26].....	53
Εικόνα 6.2 Ασκούμενες δυνάμεις πάνω σε ελαστομεταλλικό εφέδρανο με πυρήνα μολύβδου (LRB).....	53
Εικόνα 6.3 Διαστάσεις ελαστομεταλλικού εφεδράνου (LRB).....	54
Εικόνα 6.4 Επίπεδο (111) στο FCC.....	55
Εικόνα 6.5 Ατομική διαμόρφωση στο επίπεδο(111) για το FCC.....	56
Εικόνα 6.6 Ατομική διαμόρφωση ατόμων των δύο άκαμπτων τοίχων.....	56
Εικόνα 6.7 Θλίψη δοκιμίου επιβάλλοντας μετατόπιση.....	56
Εικόνα 6.8 Αλγόριθμος θερμοστάτησης [29].....	57
Εικόνα 6.9 Αλγόριθμος μοριακής δυναμικής για στατιστικό σύνολο NVT.....	58
Εικόνα 6.10 Σύστημα ελατηρίων και ακτίνα αποκοπής [29].....	59
Εικόνα 6.11 Περιοχή υπολογισμού τάσεων.....	61
Εικόνα 6.12 Μέγεθος δοκιμίου σε μονάδες ΜΔ.....	62
Εικόνα 6.13 Τάση σ_{xx} – Παραμόρφωση ϵ_x	63
Εικόνα 6.14 Υπολογισμός παραμορφώσεων και δείκτη Poisson.....	64
Εικόνα 6.15 Παραμόρφωση x - Χρόνο.....	64
Εικόνα 6.16 Παραμόρφωση y - Χρόνο.....	65
Εικόνα 6.17 Δείκτης Poisson - Χρόνο.....	65
Εικόνα 6.18 Κινητική Ενέργεια - Χρόνο.....	66
Εικόνα 6.19 Δυναμική Ενέργεια - Χρόνο.....	66
Εικόνα 6.20 Ολική Ενέργεια - Χρόνο.....	67
Εικόνα 6.21 Διαστάσεις θλιβόμενου δοκιμίου.....	68
Εικόνα 6.22 Περιοχή υπολογισμού τάσεων.....	70
Εικόνα 6.23 Παραμόρφωση 0%, 10%, 20%, 30% 1 ^{ου} Δοκιμίου (5520 Particles).....	73
Εικόνα 6.24 Παραμόρφωση 0%, 10%, 20%, 30% 2 ^{ου} Δοκιμίου (8700 Particles).....	73
Εικόνα 6.25 Παραμόρφωση 0%, 10%, 20%, 30% 3 ^{ου} Δοκιμίου (12480 Particles).....	73
Εικόνα 6.26 Διάγραμμα τάσεων - παραμορφώσεων (Επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου).....	74
Εικόνα 6.27 Σύγκριση του μοντέλου των Weingarten & Selinger με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής.....	75
Εικόνα 6.28 Κινητική Ενέργεια 1 ^{ου} , 2 ^{ου} και 3 ^{ου} δοκιμίου.....	76
Εικόνα 6.29 Δυναμική Ενέργεια 1 ^{ου} , 2 ^{ου} και 3 ^{ου} δοκιμίου.....	76
Εικόνα 6.30 Ολική Ενέργεια 1 ^{ου} , 2 ^{ου} και 3 ^{ου} δοκιμίου.....	77

Περιεχόμενα Πινάκων

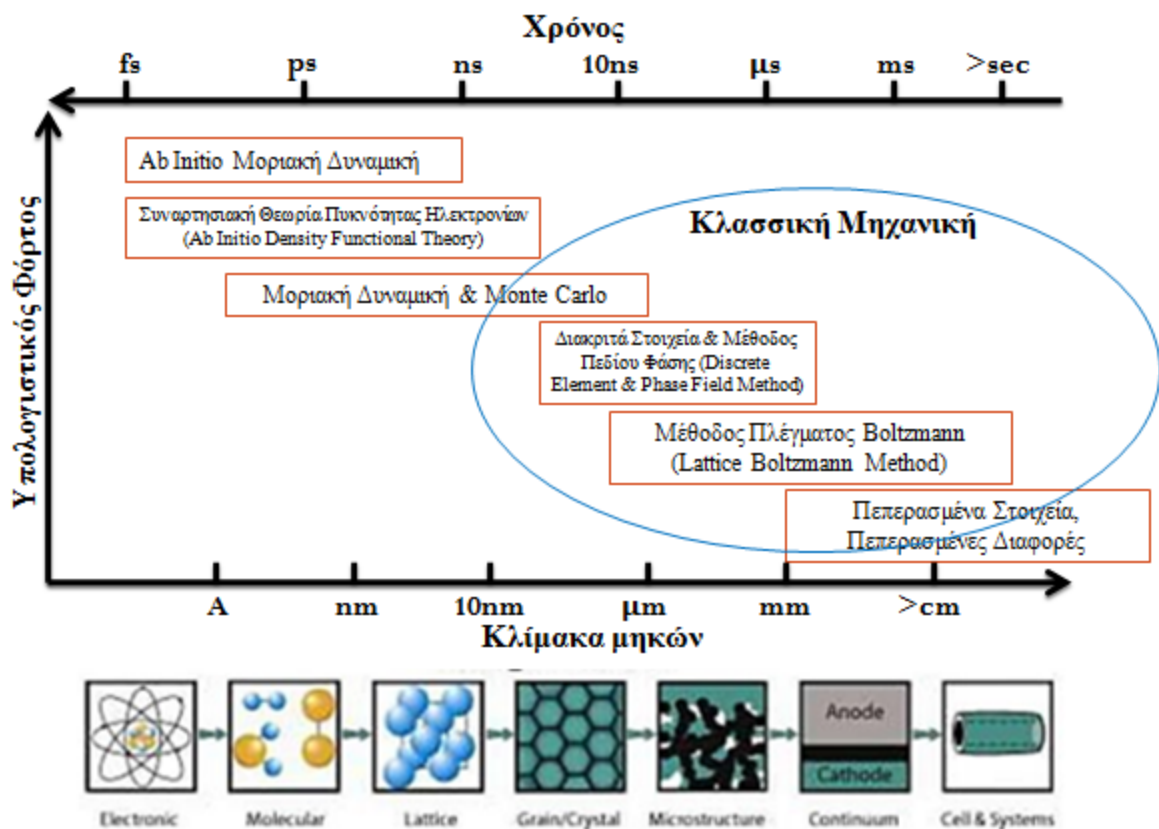
Πίνακας 2.1 Ατομική απόσταση για διάφορα υλικά FCC δομής [7].....	12
Πίνακας 2.2 Ατομική απόσταση για διάφορα υλικά BCC δομής [7]	12
Πίνακας 2.3 Ατομική απόσταση για διάφορα υλικά HCP δομής [7]	12
Πίνακας 2.4 Συστήματα ολίσθησης [16]	22
Πίνακας 5.1 Αδιάστατα μεγέθη [19] [25].....	51
Πίνακας 5.2 Μονάδες μέτρησης στο S.I.....	51
Πίνακας 6.1 Μηχανικές ιδιότητες Μολύβδου [27] [28]	55
Πίνακας 6.2 Αδιάστατα μεγέθη Μολύβδου	61
Πίνακας 6.3 Δεδομένα προσομοίωσης 1 ^{ης} Εφαρμογής	62
Πίνακας 6.4 Δεδομένα προσομοίωσης 2 ^{ης} Εφαρμογής	72
Πίνακας 6.5 Όριο διαρροής - Πάχος δοκιμίου.....	74
Πίνακας 6.6 Σύγκριση Ορίου διαρροής MD με MC	75

Εισαγωγή

Όπως φαίνεται από τη παρακάτω Εικόνα 0.1 υπάρχουν 4 κύρια επίπεδα ανάλυσης ενός υλικού. Ο πρώτος είναι με βάση τη θεωρία της μηχανικής του συνεχούς μέσου (Continuum Mechanics) και ανήκει στη μακροσκοπική εξέταση των ιδιοτήτων του υλικού με αναλυτικές εκφράσεις. Το επόμενο στάδιο είναι σε επίπεδο μικροκλίμακας όπου εκεί χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως των πεπερασμένων και συνοριακών στοιχείων.

Η τρίτη κατηγορία εξετάζει τη μικροσκοπική συμπεριφορά του υλικού σε επίπεδο μορίου χρησιμοποιώντας τους νόμους της κλασσικής μηχανικής. Δηλαδή λαμβάνει υπόψη του την αλληλεπίδραση των μορίων μεταξύ τους και από την ανάλυση προκύπτουν οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Η τέταρτη κατηγορία εξετάζει το υλικό σε επίπεδο ηλεκτρονίου. Δηλαδή εξετάζει πως συμπεριφέρονται τα ηλεκτρόνια ενός μορίου και πώς αλληλεπιδρούν με τα άλλα. Στη τέταρτη κατηγορία χρησιμοποιούνται νόμοι της κβαντικής μηχανικής.

Η πρώτη και δεύτερη κατηγορία χρησιμοποιείται για εφαρμογές ενώ η τρίτη και τέταρτη για τη κατανόηση και τη πρόβλεψη των ιδιοτήτων ενός υλικού [1].



Εικόνα 0.1 Τέσσερα επίπεδα ανάλυσης ενός υλικού

Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι πέρα από αυτές οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα στη μέθοδο της μοριακής δυναμικής και της θεωρίας του συνεχούς μέσου όπως είναι οι μέθοδοι Lattice Boltzmann ή Discrete Elements.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με το τρίτο στάδιο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής ώστε να εξάγουμε συμπεράσματα για τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.

1 Μοριακή Δυναμική

Μοριακή δυναμική (Molecular Dynamics (MD) Simulation) είναι μια υπολογιστική μέθοδος όπου η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος ατόμων που αλληλεπιδρούν καθορίζεται από την ολοκλήρωση των εξισώσεων κινήσεως τους. Τα άτομα αλληλεπιδρούν για ένα χρονικό διάστημα, δίνοντας κίνηση σε αυτά. Η τροχιά των ατόμων υπολογίζεται αριθμητικά λύνοντας τις κλασσικές εξισώσεις κινήσεως του Νεύτωνα για ένα σύστημα ατόμων που αλληλεπιδρούν, όπου οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων και το δυναμικό ορίζονται από τα μοριακά δυναμικά πεδία.

Η μέθοδος αρχικά ξεκίνησε σαν ένας κλάδος της θεωρητικής φυσικής στα τέλη του 1950 αλλά τώρα εφαρμόζεται και σε άλλες επιστήμες όπως χημεία, επιστήμη υλικών και βιολογία

Στην μοριακή δυναμική, ακολουθούνται οι νόμοι της κλασσικής μηχανικής και του νόμου του Νεύτωνα. Όπου:

$$F_i = m_i a_i \quad (1.1)$$

για κάθε άτομο i σε ένα σύστημα αποτελούμενο από N άτομα. Εδώ m_i είναι η μάζα του ατόμου (atomic mass), $a_i = \frac{d^2 r}{dt^2}$ η επιτάχυνση του και F_i είναι η δύναμη που επιδρά πάνω του εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του με άλλα άτομα. Η μοριακή δυναμική είναι μία ντετερμινιστική τεχνική, επομένως δίνοντας αρχικές θέσεις (δηλαδή τη διάταξη) και ταχύτητες των ατόμων, η μετέπειτα εξέλιξη του φαινομένου είναι απόλυτα καθορισμένη/προβλέψιμη.

Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης ο Η/Υ υπολογίζει για κάθε άτομο τρεις μετατόπισες και τρεις ορμές. Η μοριακή δυναμική είναι μία στατιστική μηχανική μέθοδο.

Υπάρχουν τρία βασικά σύνολα (ensemble) στη μοριακή δυναμική [2]:

- Μικροκανονικό (microcanonical) ή NVE, όπου ο αριθμός στο ατόμων N , ο όγκος V , και η ενέργεια E του συστήματος παραμένουν σταθερά.
- Κανονικό (canonical) ή NVT όπου, ο αριθμός των ατόμων N , ο όγκος V και η θερμοκρασία T του συστήματος παραμένουν σταθερά.
- Σύνολο Gibb's (Gibb's ensemble) ή NPT, όπου ο αριθμός των ατόμων N , η πίεση P και η θερμοκρασία T του συστήματος παραμένουν σταθερά.

Το μικροκανονικό σύνολο (microcanonical ensemble), αντιπροσωπεύει μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο όπου η συνολική ενέργεια E είναι σταθερή:

$$\delta(H(\Gamma) - E) \quad (1.2)$$

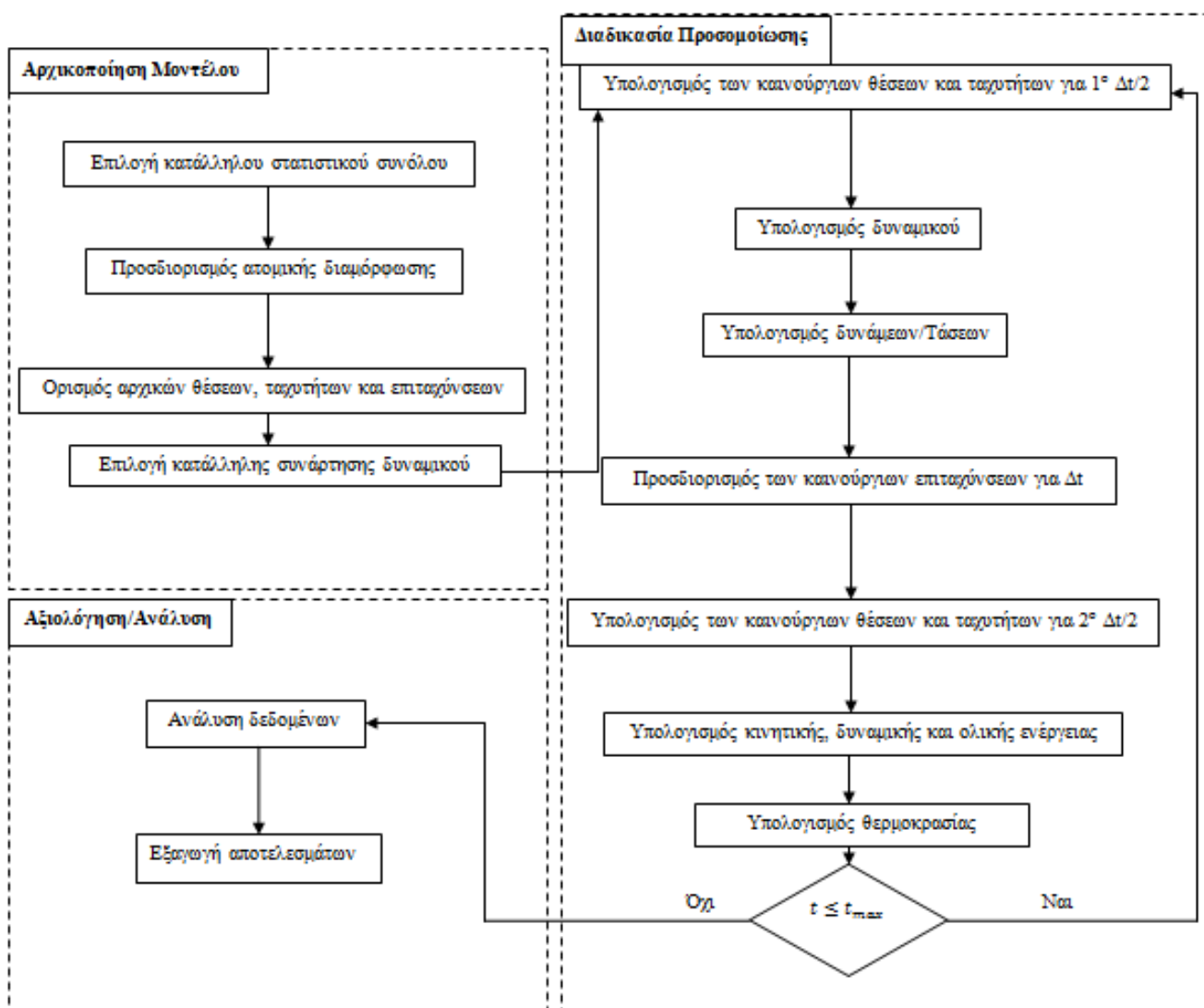
Όπου, $H(\Gamma)$ είναι η Hamiltonian, και Γ αντιπροσωπεύει ένα σύνολο θέσεων και ορμών. δ είναι η συνάρτηση Dirac, επιλέγοντας μόνο τα στάδια τα οποία έχουν μία συγκεκριμένη ενέργεια E .

Το κανονικό σύνολο (canonical ensemble), όπου η θερμοκρασία T είναι σταθερή και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι μία συνάρτηση Boltzmann:

$$\frac{H(\Gamma)}{e^{k_B T}} \quad (1.3)$$

Σύμφωνα με τη στατιστική φυσική, οι φυσικές ποσότητες υπολογίζονται από τους μέσους όρους των αποτελεσμάτων σύμφωνα με το στατιστικό δείγμα. Δηλαδή ο αριθμητικός υπολογισμός των μέσων όρων των ποσοτήτων που προκύπτουν από τη προσομοίωση μοριακής δυναμικής. Η στατιστική φυσική συνδέει τις μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών με τις μικροσκοπικές ιδιότητες των ατόμων, εξηγώντας σαν συνέπεια τη θερμοδυναμική ως αποτέλεσμα της στατιστικής και της μηχανικής [2] [3].

Ο γενικός αλγόριθμος της μοριακής δυναμικής προσομοίωσης φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα ροής (Εικόνα 1.1):



Εικόνα 1.1 Αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής Προσομοίωσης [2]

Η προσομοίωση με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής παρέχει τη μεθοδολογία για τη λεπτομερή μοντελοποίηση σε μικροσκοπικό επίπεδο. Το μικροσκοπικό μοντέλο καθορίζεται από τη

μοριακή δομή και την ενδομοριακή τους αλληλεπίδραση. Με κατάλληλες συναρτήσεις δυναμικού μπορούμε να αποφανθούμε για τις μακροσκοπικές ιδιότητες ενός υλικού εξετάζοντας το σε μικροσκοπικό επίπεδο.

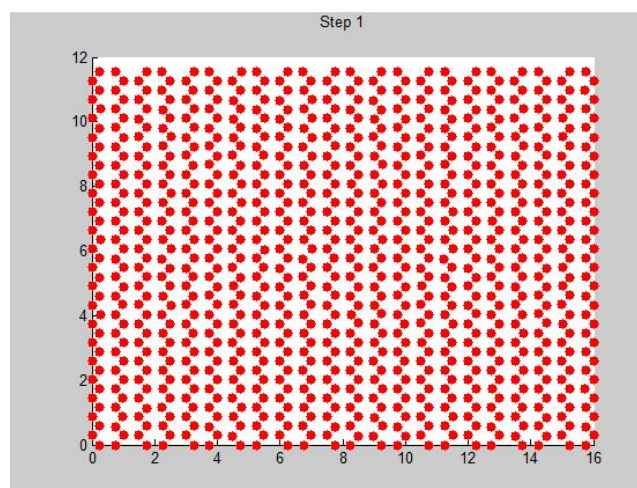
Τα αποτελέσματα από την υπολογιστική προσομοίωση συγκρίνονται με αναλυτικές σχέσεις και πειράματα ώστε να πιστοποιηθεί η εγκυρότητα του μοντέλου.

Η διαδικασία της προσομοίωσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

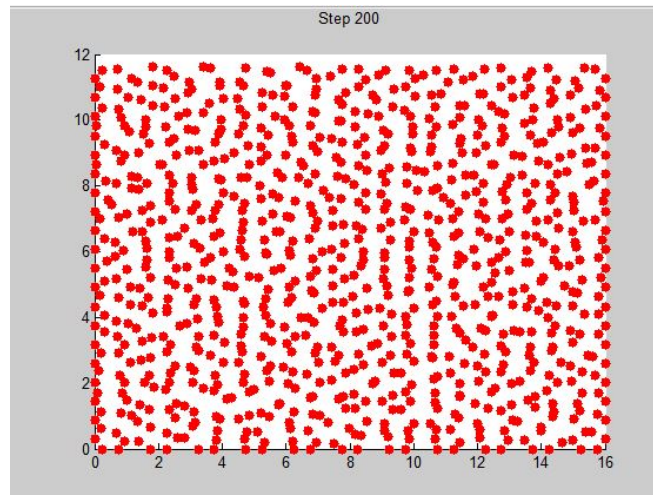
1. Κατασκευή της ατομικής διαμόρφωσης (π.χ. αν θα είναι κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική κτλ).
2. Καθορισμός της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων.
3. Καθορισμός των εξισώσεων κινήσεως που διέπουν το σύστημα.
4. Αρχικοποίηση και ελαχιστοποίηση της ενέργειας.
5. Συνθήκες προσομοίωσης (π.χ. συνοριακές συνθήκες).
6. Διαδικασία χρονικής ολοκλήρωσης μέχρι το χρονικό διάστημα που μας ενδιαφέρει.
7. Υπολογισμός των ιδιοτήτων του υλικού.

Παρακάτω παρατίθεται ένα παράδειγμα στο οποίο εφαρμόζουμε τα ακόλουθα βήματα. Στο παράδειγμα φαίνεται για το βήμα 1 (Step 1) η αρχική του διαμόρφωση (Εικόνα 1.2) ενώ στο βήμα 200 φαίνεται η τελική του μορφή έπειτα από εφαρμογή του αλγορίθμου (Εικόνα 1.3).

Το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης ήταν $\Delta t=0.3$ και θεωρείται γενικά αρκετά μεγάλο ωστόσο επιλέχθηκε αυτό ώστε να γίνουν ορατές οι μετακινήσεις των ατόμων μετά από 200 βήματα. Ένα συνήθης χρονικό βήμα θα ήταν $\Delta t=0.005$ ή μικρότερο.

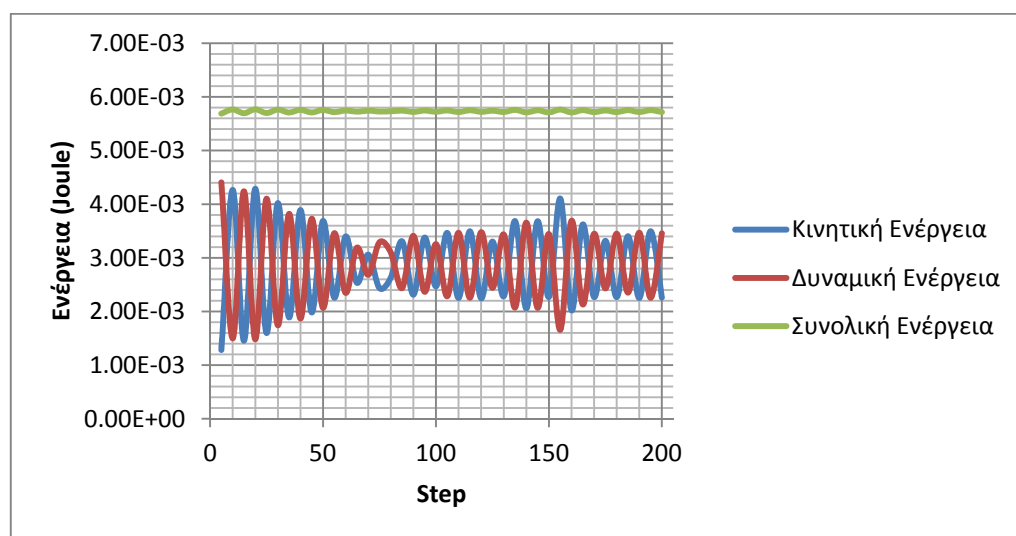


Εικόνα 1.2 Αρχική διαμόρφωση ατόμων



Εικόνα 1.3 Τελική διαμόρφωση ατόμων

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα οι θέσεις των ατόμων έχουν μεταβληθεί μετά από 200 βήματα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.4 το διάγραμμα των ενεργειών για κάθε βήμα όπου παρατηρούμαι ότι η συνολική ενέργεια παραμένει σταθερή. Παράλληλα η δυναμική με τη κινητική ενέργεια μεταβάλλονται κρατώντας πάντα το άθροισμα σταθερό. Για να υπολογίσουμε τη Κινητική, Δυναμική και Συνολική ενέργεια του συστήματος θα πάρουμε προφανώς το μέσο όρο για αυτά τα 200 βήματα.



Εικόνα 1.4 Διάγραμμα Κινητικής, Δυναμικής και Ολικής Ενέργειας

Ακολουθώς θα αναλύσουμε τα βήματα του αλγορίθμου ένα προς ένα ώστε να γίνει κατανοητή η μέθοδος της μοριακής δυναμικής.

1.1 Ο ρόλος της μοριακής δυναμικής σήμερα

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής έχει συμβάλει σημαντικά σε πολλές περιοχές κάποιες από τις οποίες είναι:

Ρευστά: Η μοριακή δυναμική βοηθάει στη ανάπτυξη ακόμα πιο ρεαλιστικών μοντέλων και επιτρέπει τη μελέτη νέων συστημάτων, στοιχειωδών και σύνθετων, με έντονα ιξώδη φαινόμενα (viscosity) ή μεταφορά θερμότητας.

Μηχανικά χαρακτηριστικά - Ατέλειες: Οι ατέλειες στους κρυστάλλους καθορίζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Χρησιμοποιώντας την μέθοδο αυτή μπορούμε να μελετήσουμε την επίδραση π.χ. των κενών ή της διάταξης των ατόμων στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Θραύση: Η διαδικασία της θραύσης σε ένα υλικό μπορεί να συμβεί με διαφορετικούς τρόπους που εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους όπως π.χ. η διαμόρφωση των ατόμων ή τα κενά. Για παράδειγμα μπορούμε να μελετήσουμε την θραύση σε έδαφος σε δύο ή περισσότερα τμήματα υπό την επίδραση δυνάμεων και να μπορούμε να αποφανθούμε για τον τρόπο της αστοχίας.

Επιφάνειες: Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής, μας βοηθάει να προσομοιώσουμε π.χ. το λιώσιμο μιας επιφάνειας ή να βρούμε την σκληρότητα της (η ακόμα να επέμβουμε στην διαμόρφωση των ατόμων και να την μεταβάλουμε). Άλλη μια ακόμα μεγάλη στην μελέτη της τριβής μεταξύ δύο επιφανειών κυρίως σε εδάφη αφού η μακροσκοπική θεώρηση δεν δίνει πάντα ικανοποιητικά αποτελέσματα [3].

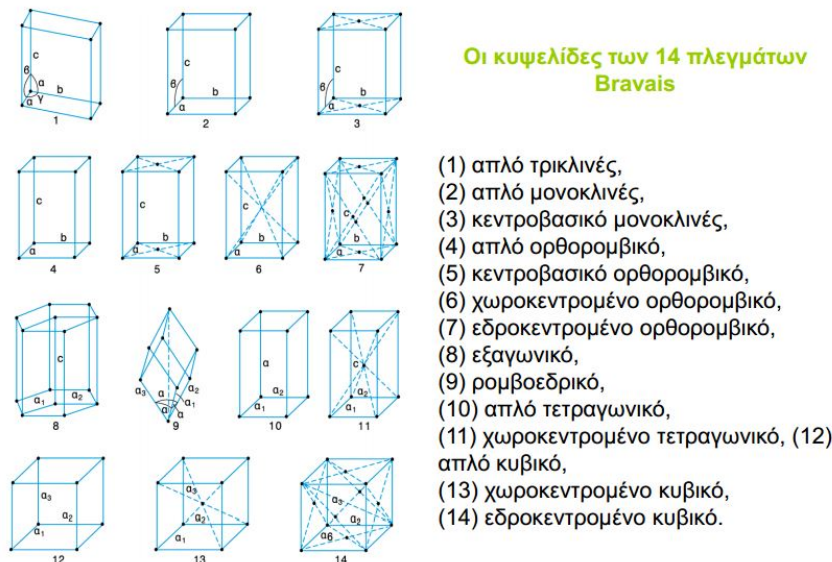
2 Αρχικοποίηση Μοντέλου

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούμε στο πρώτο μέρος του αλγορίθμου, δηλαδή του διαγράμματος ροής που δείξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Εικόνα 1.1) που είναι η αρχικοποίηση του μοντέλου. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει τέσσερα βήματα: (1) Προσδιορισμός της ατομικής διαμόρφωσης, (2) Ορισμός των αρχικών θέσεων και ταχυτήτων, (3) Επιλογή κατάλληλης συνάρτησης δυναμικού και (4) Επιλογή κατάλληλου στατιστικού συνόλου. Στη συνέχεια αναλύονται τα βήματα αυτά

2.1 Προσδιορισμός της ατομικής διαμόρφωσης

Το πρώτο βήμα που πρέπει να γίνει είναι να δοθεί η αρχική διαμόρφωση των ατόμων του υλικού. Η διαμόρφωση αυτή είναι που καθορίζει αν το υλικό είναι κρυσταλλικής, πολυκρυσταλλικής ή άλλης δομής. Στη παρούσα διπλωματική θα αναφερθούμε αποκλειστικά σε κρυσταλλικές δομές.

Ξεκινάμε με μία γρήγορη αναφορά στις κυριότερες δομές των μετάλλων. Γενικά η δομή των μετάλλων είναι πυκνή με αποτέλεσμα τα μέταλλα να είναι βαρέια σώματα. Πυκνή δομή σημαίνει ότι τα άτομα προσομοιώνονται σαν συμπαγείς σφαίρες που εφάπτονται σε ορισμένες τουλάχιστον διευθύνσεις μέσα στο πλέγμα ώστε να αφήνουν ένα πολύ μικρό ποσοστό κενών. Στη παρακάτω εικόνα φαίνονται οι συνηθέστεροι κρυσταλλικοί σχηματισμοί [4]:



Εικόνα 2.1 Κρυσταλλικές δομές

Τα δύο κύρια χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών αυτών δομών είναι ο αριθμός συνδιάταξης (δηλαδή ο αριθμός των γειτονικών ατόμων) και ο συντελεστής ατομικής πλήρωσης που δίνεται από τη παρακάτω έκφραση [5]:

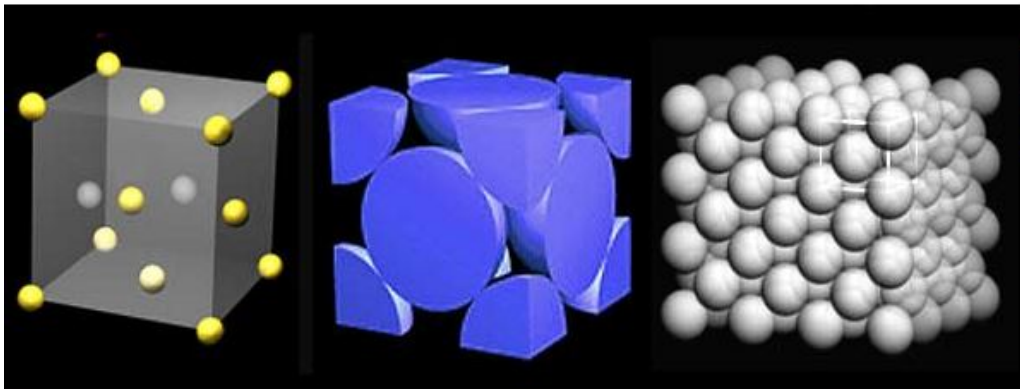
$$APF \text{ (Atomic Packing Factor)} \quad (2.1)$$

$$= \frac{\text{όγκος ατόμων εντός μοναδιαίας κυψελίδας}}{\text{ολικό όγκο μοναδιαίας κυψελίδας}}$$

Θα αναλύσουμε εδώ τις πιο βασικές κατηγορίες.

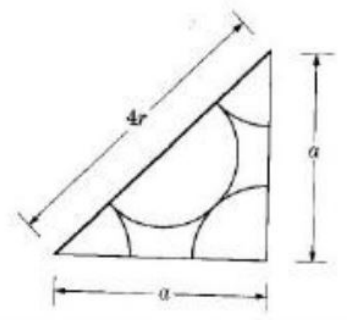
Εδροκεντρωμένο κυβικό ή FCC (Face Centered Cubic):

Τα άτομα διατάσσονται στις γωνίες και στο κέντρο κάθε πλευράς του κύβου της κυψελίδας. Υπάρχουν τέσσερα άτομα σε κάθε κυψελίδα. Ο συνολικός όγκος των ατόμων προς το συνολικό (συντελεστής ατομικής πλήρωσης) είναι 0.74, που είναι η μέγιστη δυνατή πλήρωση σφαιρών με την ίδια διάμετρο και ο αριθμός συνδιάταξης είναι 12 [5]. Μερικά μέταλλα με αυτή τη δομή είναι το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο χρυσός, ο μόλυβδος, το νικέλιο, η πλατίνα και το ασήμι. Κάθε γωνιακό άτομο μοιράζεται σε οκτώ γειτονικές μοναδικές κυψελίδες, ενώ κάθε άτομο στο κέντρο έδρας ανήκει μόνο σε δύο γειτονικές κυψελίδες.



Εικόνα 2.2 Εδροκεντρωμένο κυβικό [6]

Η πλευρά του κύβου με τη διαγώνιο της πλευράς του συνδέονται με τη σχέση:

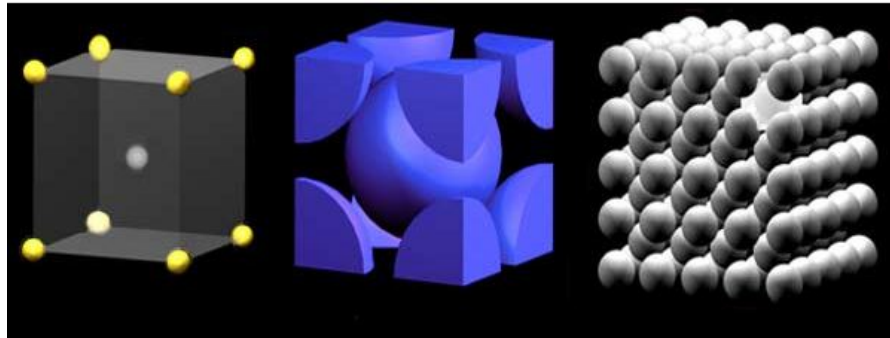


Εικόνα 2.3 Σχέση πλευράς κύβου με διαγώνιο για FCC

$$a = 2r\sqrt{2} \quad (2.2)$$

Χωροκεντρωμένο κυβικό ή BCC (Body-Centered Cubic):

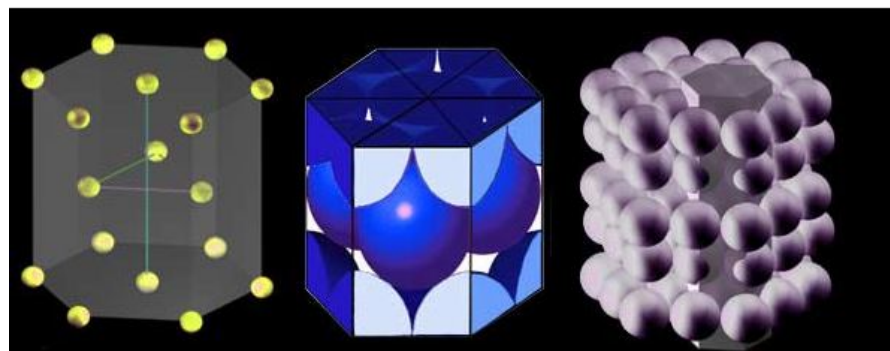
Έχει άτομα σε κάθε μία από τις έξι γωνίες συν ένα άτομο στο κέντρο του κύβου. Η BCC δομή περιλαμβάνει 2 άτομα ένα στο κέντρο και τα άλλα 1/8 του ατόμου στις γωνίες του. Ο όγκος των ατόμων προς το συνολικό όγκο είναι 0.68 (χαμηλότερος από την εδροκεντρωμένη κυβική δομή) ενώ ο αριθμός συνδιάταξης του είναι 8 [5]. Μερικά μέταλλα με αυτή τη δομή είναι το λίθιο, το νάτριο, το κάλιο, το χρώμιο.



Εικόνα 2.4 Χωροκεντρωμένο κυβικό [6]

Εξαγωνικό ή HCP (Hexagonal Close Packed):

Η δομή HCP έχει τρεις στρώσεις ατόμων. Στο πάνω και κάτω στρώμα, υπάρχουν έξι άτομα τα οποία τα οποία διατάσσονται σε σχήμα εξαγώνου και το 1/7 του ατόμου βρίσκεται στο μέσον του εξαγώνου. Το μεσαίο στρώμα έχει τρία άτομα σε σχηματισμό τριγώνου. Ο όγκος των ατόμων προς το συνολικό (συντελεστής ατομικής πλήρωσης) είναι όπως και στη FCC δομή 0.74 καθώς επίσης και ο αριθμός συνδιάταξης [5]. Μερικά μέταλλα με αυτή τη δομή είναι το κάδμιο, το μαγνήσιο, το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος.



Εικόνα 2.5 Εξαγωνικό [6]

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 2.1, Πίνακας 2.2 και Πίνακας 2.3) φαίνονται οι ατομικές αποστάσεις για τις τρεις προαναφερθέντες κρυσταλλικές δομές FCC, BCC και HCP:

FCC	a(nm)	R(nm)
Al	0.405	0.143
Cu	0.3615	0.128
Au	0.408	0.144

Pb	0.495	0.175
Ni	0.352	0.125
Pt	0.393	0.139
Ag	0.409	0.144

Πίνακας 2.1 Ατομική απόσταση για διάφορα υλικά FCC δομής [7]

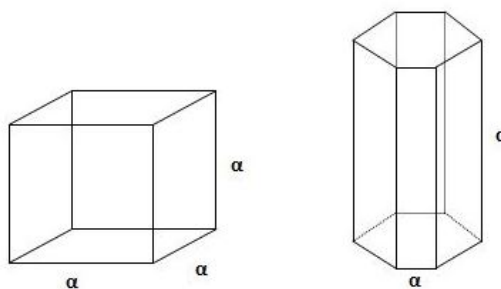
BCC	a(nm)	R(nm)
Cr	0.289	0.125
Fe	0.287	0.124
Mo	0.315	0.136
K	0.533	0.231
Na	0.429	0.186
Ta	0.330	0.143
W	0.316	0.137
V	0.304	0.132

Πίνακας 2.2 Ατομική απόσταση για διάφορα υλικά BCC δομής [7]

HCP	a(nm)	c(nm)	R(nm)
Al	0.2973	0.5618	0.143
Zn	0.2665	0.4947	0.133
Mg	0.3209	0.5209	0.160
Co	0.2507	0.4069	0.125
Zr	0.3231	0.5148	0.160
Ti	0.2950	0.4683	0.147
Be	0.2286	0.3584	0.113

Πίνακας 2.3 Ατομική απόσταση για διάφορα υλικά HCP δομής [7]

Όπου οι διαστάσεις των a και c για κάθε μία κρυσταλλική δομή φαίνονται στη παρακάτω Εικόνα 2.6:



Εικόνα 2.6 Αποστάσεις a και c για τις κρυσταλλικές δομές FCC, BCC και HCP

2.1.1 Δείκτες Miller – Δείκτες πλεγματικών διευθύνσεων

Για να χαρακτηρίσουμε μια πλεγματική διεύθυνση μέσα σε ένα κρύσταλλο, θα χρησιμοποιήσουμε ένα σύστημα αξόνων παράλληλων προς τις τρεις ακμές της κυψελίδας που

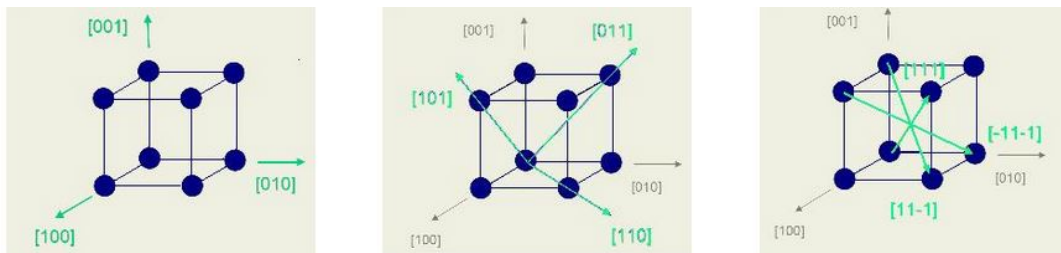
αποδίδει το πλέγμα του κρυστάλλου. Δηλαδή για κάθε κρύσταλλο θα θεωρήσουμε το αντίστοιχο κρυσταλλικό σύστημα αξόνων.

Σε ένα τέτοιο σύστημα τα τρία μοναδιαία διανύσματα, ισούται, αντίστοιχα με το μήκος των τριών ακμών της κυψελίδας, που συγκλίνουν στο ίδιο σημείο Ο (αρχή του συστήματος αναφοράς). Για να χαρακτηρίσουμε μία διεύθυνση μέσα στο κρύσταλλο, θεωρούμε ένα διάνυσμα παράλληλο προς αυτή, που ξεκινάει από την αρχή των αξόνων και καταλήγει στο πρώτο κόμβο του πλέγματος που συναντάει. Οι συντεταγμένες αυτού του διανύσματος χαρακτηρίζουν τη διεύθυνση που θεωρήσαμε.

Οι συντεταγμένες αυτές λέγονται δείκτες πλεγματοκινών διευθύνσεων και συμβολίζονται ως $[u \ v \ w]$. Σύμφωνα με τον ορισμό όλες οι παράλληλες διευθύνσεις μέσα σε μία κρυσταλλική δομή έχουν τους ίδιους δείκτες όταν έχουν την ίδια φορά. Διευθύνσεις παράλληλες με αντίθετη φορά έχουν αντίθετους δείκτες. Όταν ο δείκτης έχει αρνητικό πρόσημο σημειώνουμε ένα πλιν πάνω από τον αντίστοιχο αριθμό [8]. Παρακάτω παρατίθενται τα **βήματα υπολογισμού δεικτών Miller**:

- Ένα διάνυσμα χαρακτηριστικού μήκους τοποθετείται ώστε να περάσει από την αρχή των αξόνων του συστήματος συντεταγμένων. Οποιοδήποτε διάνυσμα μπορεί να μετακινηθεί εντός του κρυσταλλικού πλέγματος χωρίς αλλαγή, εάν διατηρείται η παραλληλία.
- Το μήκος των προβολών του διανύσματος σε καθένα από τους τρεις άξονες προσδιορίζεται, ως συνάρτηση των διαστάσεων του στοιχειώδους πλέγματος (a,b,c).
- Αυτοί οι τρεις αριθμοί πολλαπλασιάζονται ή διαιρούνται από ένα κοινό παράγοντα για να ελαττωθούν στις ελάχιστες δυνατές ακέραιες τιμές.
- Οι τρεις αυτοί αριθμοί που δεν χωρίζονται με κόμμα κλείνονται εντός αγκυλών $[u \ v \ w]$. Οι ακέραιοι αριθμοί u, v, w αντιστοιχούν σε προβολές κατά μήκος των αξόνων x,y, z αντίστοιχα.

Παρακάτω φαίνονται μερικά παραδείγματα [9]:



Εικόνα 2.7 Παραδείγματα δεικτών Miller

Όταν θέλουμε να αναπαραστήσουμε το σύνολο των διευθύνσεων που προκύπτουν με τη εναλλαγή της θέσης και του πρόσημου των δεικτών, χρησιμοποιούμε την αγκύλη της μορφής $\langle u \ v \rangle$. Ο συμβολισμός αυτός έχει ιδιαίτερη σημασία στο κυβικό και εξαγωνικό σύστημα, όπου η εναλλαγή των δεικτών οδηγεί σε ισοδύναμες διευθύνσεις από πλευράς περιοδικότητας ατόμων, ώστε να έχουν όλες τις ίδιες ιδιότητες.

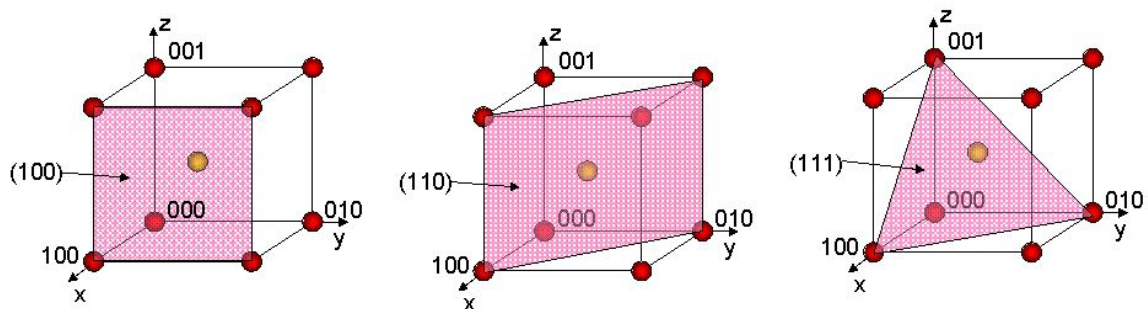
Στο κυβικό σύστημα $\langle 111 \rangle$ σημαίνει τις διευθύνσεις $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ που είναι από πλευράς ιδιοτήτων ισοδύναμες επειδή $a=b=c$.

2.1.2 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα

Σε όλα τα κρυσταλλογραφικά συστήματα (με εξαίρεση το εξαγωνικό) τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα καθορίζονται από τους 3 δείκτες Miller. Παρακάτω παρατίθενται τα **βήματα υπολογισμού των κρυσταλλογραφικών επιπέδων** [5]:

- Αν το επίπεδο περνάει από την αρχή του συστήματος αναφοράς (σύστημα συντεταγμένων x,y,z) τότε πρέπει να κατασκευαστεί κάποιο άλλο επίπεδο παράλληλο εντός του κρυσταλλικού πλέγματος ή ένα νέο σύστημα να δημιουργηθεί στη γωνία ενός άλλου γειτονικού κρυσταλλικού πλέγματος.
- Το κρυσταλλικό επίπεδο είτε τέμνει είτε είναι παράλληλο σε καθ' ένα από τους 3 άξονες αναφοράς. Επομένως το μήκος της αποτέμνουσας σε κάθε άξονα, προσδιορίζεται αναφορικά με τις παραμέτρους πλέγματος a,b,c .
- Υπολογίζονται οι αντίστροφοι των τιμών αυτών. Ένα επίπεδο που είναι παράλληλο σε δεδομένο άξονα, μπορεί να θεωρηθεί ότι το τέμνει στο άπειρο άρα θα έχει μηδενικό δείκτη Miller.
- Αν χρειάζεται κάνουμε απαλοιφή των δεκαδικών αριθμών πολλαπλασιάζοντας κατάλληλα.
- Οι ακέραιοι αριθμοί (δείκτες) ορίζουν το κρυσταλλογραφικό επίπεδο και εγκλείονται εντός παρενθέσεων.

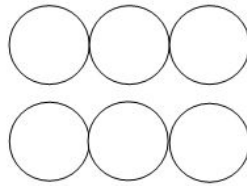
Στη παρακάτω Εικόνα 2.8 φαίνονται τρία παραδείγματα κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων για (110), (110) και (111):



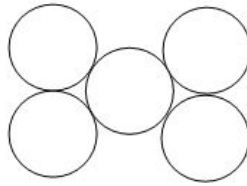
Εικόνα 2.8 Κρυσταλλικά επίπεδα (110), (110) και (111) [10]

2.1.3 Ατομικές διατάξεις

Οι κρυσταλλικές διατάξεις, για ένα δεδομένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο το οποίο μας ενδιαφέρει εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή. Για παράδειγμα έστω ότι θέλουμε να βρούμε την ατομική διάταξη για το επίπεδο (110) στις κρυσταλλικές δομές του εδροκεντρωμένου (FCC) και του χωροκεντρωμένου κυβικού. Για το εδροκεντρωμένο κυβικό η ατομική διάταξη θα είναι της μορφής που φαίνεται στην Εικόνα 2.9 ενώ για το χωροκεντρωμένο κυβικό θα είναι της μορφής που φαίνεται στην Εικόνα 2.10:



Εικόνα 2.9 Ατομική διάταξη εδροκεντρωμένου κυβικού για κρυσταλλογραφικό επίπεδο (110)



Εικόνα 2.10 Ατομική διάταξη χωροκεντρωμένου κυβικού για κρυσταλλογραφικό επίπεδο (110)

Οι κύκλοι παριστάνουν άτομα σε κρυσταλλογραφικά επίπεδα, όπως φαίνονται κατά την τομή που περνάει από το κέντρο των ατόμων [5].

2.1.4 Κρυσταλλογραφικές ατέλειες

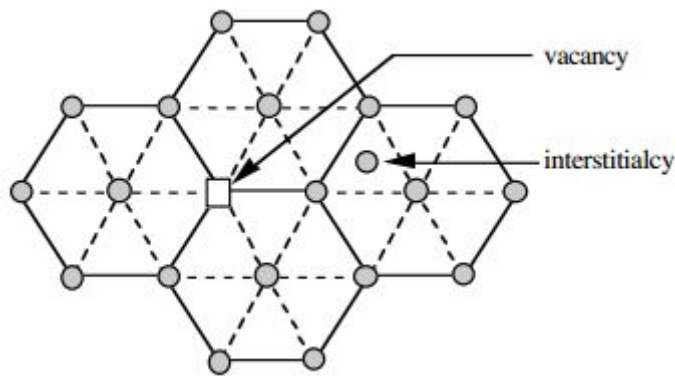
Όλοι οι κρύσταλλοι μπορούν να περιέχουν ατέλειες (defects) οι οποίες μπορεί να είναι σημειακές, γραμμικές ή όγκου, και διαταράσσουν τοπικά την διάταξη των ατόμων. Η παρουσία τους μπορεί να τροποποιήσει σε σημαντικό βαθμό τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του κρυστάλλου [11].

Οι ατέλειες μπορεί να είναι:

1. Όγκου (Volume)
2. Επίπεδες (Planar)
3. Γραμμικές (Line)
4. Σημειακές (Point)

Ατέλειες όγκου (volume defects)

Είναι κενά που δημιουργούνται από την απουσία ατόμων στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Εμφανίζονται π.χ. από τη θερμική κίνηση κοντά στο σημείο τήξης των στερεών, όπου η μετάβαση από τη στερεά στην υγρή κατάσταση μειώνει τον αριθμό της συνδιάταξης [12]. Στην Εικόνα 2.11 φαίνεται μία ατέλεια όγκου:



Εικόνα 2.11 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες όγκου

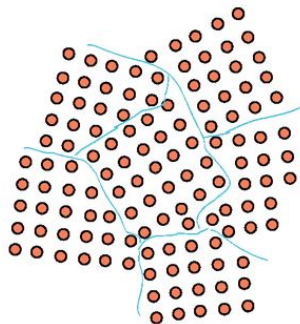
Επίπεδες ατέλειες (planar defects)

Επίπεδη ατέλεια είναι όταν υπάρχει μία ασυνέχεια κατά μήκος ενός επιπέδου στον τέλειο κρύσταλλο. Σε αυτή τη κατηγορία υπάρχουν 4 υποκατηγορίες επιπέδων ατελειών που είναι οι ακόλουθες:

- i. Ατέλειες στα όρια που κρυστάλλου (Grain Boundaries)
- ii. Ατέλειες λόγω κλίσης του ορίου (Tilt Boundaries)
- iii. Ατέλειες δίδυμων ορίων (Twin Boundaries)
- iv. Ατέλειες λόγω μικρορωγμών (microcracks)
- v. Ατέλειες επιφανείας (surface defects) ή συσσώρευσης (stacking faults)

Ατέλειες στα όρια που κρυστάλλου (Grain Boundaries)

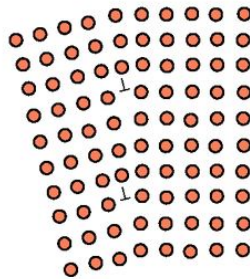
Η ατέλεια αυτής της μορφής διαχωρίζει τη περιοχή σε διάφορους κρυσταλλικούς προσανατολισμούς (π.χ. κόκκους (grains)) μέσα σε ένα πολυκρυσταλλικό στερεό. Τα άτομα στα όρια του κρυστάλλου δεν θα είναι σε τέλεια κρυσταλλική διάταξη. Συνήθως δημιουργούνται από την άνιση ανάπτυξη όταν το υλικό αποκρυσταλλώνεται. Το μέγεθος του κόκκου ποικίλει από 1μm σε 1mm.



Εικόνα 2.12 Ατέλειες στα όρια του κρυστάλλου (Grain Boundaries) [13]

Ατέλειες λόγω κλίσης του συνόρου(Tilt Boundaries)

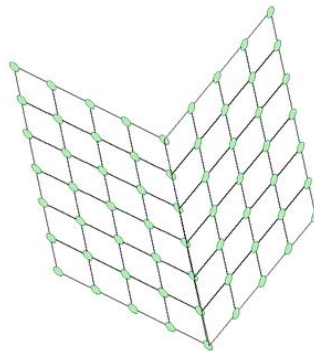
Δημιουργούνται λόγω λανθασμένης στοίχισης μεταξύ των κόκκων και εμφανίζεται ως μία σειρά από εξαρθρωμένη άκρη.



Εικόνα 2.13 Ατέλεια λόγω κλίσης του ορίου (Tilt Boundaries) [13]

Ατέλειες δίδυμων συνόρων (Twin Boundaries)

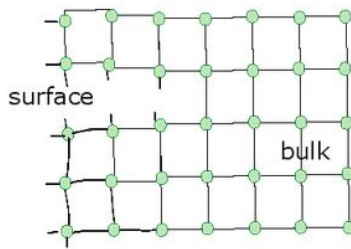
Η ατέλεια αυτή δημιουργείται όταν ο κρύσταλλος από την άλλη πλευρά του επιπέδου είναι ακριβώς της ίδιας διαμόρφωσης. Το σύνορο ανάμεσα στους κρυστάλλους θα είναι ένα μοναδικό επίπεδο ατόμων. Δεν υπάρχει περιοχή που να έχει διαταραχθεί, και το σύνορο των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκει στην κρυσταλλική δομή και των δύο. Εμφανίζονται είτε λόγω της κρυστάλλωσης είτε ως αποτέλεσμα μηχανικού ή θερμικού έργου.



Εικόνα 2.14 Ατέλειες δίδυμων ορίων (twin boundaries) [13]

Ατέλειες λόγω μικρορωγμών (microcracks)

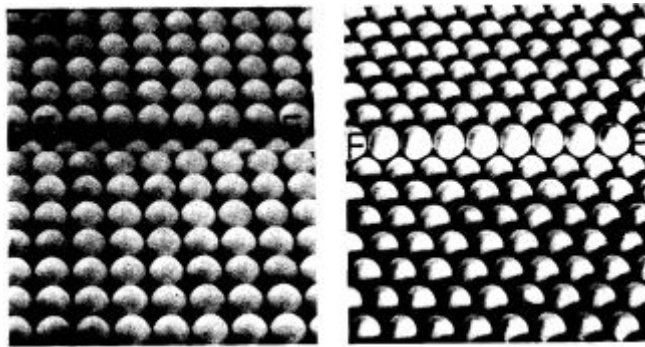
Δημιουργούνται όταν οι εσωτερικοί σύνδεσμοι αστοχούν δημιουργώντας καινούργιες επιφάνειες. Είναι τάξης μεγέθους συνήθως 10μm και η περιοχή των συνδέσμων που έχουν αστοχήσει ονομάζεται επίπεδο διαχωρισμού. Εμφανίζονται κυρίως όταν υπάρχει τριβή με σωματίδια σκόνης.



Εικόνα 2.15 Ατέλειες λόγω μικρορωγμών [13]

Ατέλειες στοίβας (Stacking faults)

Δημιουργούνται όταν σε μία τοπική περιοχή του κρυστάλλου η σειρά στοίβαξης διακόπτεται [11]. Στην Εικόνα 2.16 φαίνεται ένα παράδειγμα ατέλειας επιφανείας:



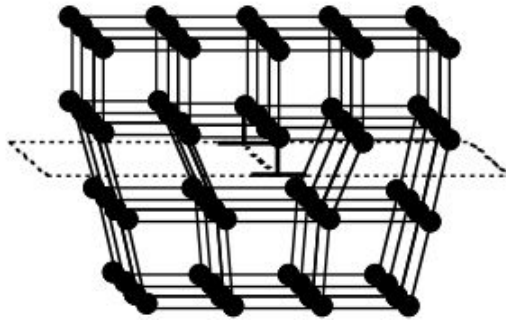
Εικόνα 2.16 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες επιφανείας [12]

Γραμμικές ατέλειες (linear defects)

Ονομάζονται επίσης και γραμμοταξίες (dislocations). Οι γραμμοταξίες (dislocations) είναι γραμμές σε ένα κρύσταλλο κατά μήκος του οποίου χάνεται η κρυσταλλογραφία. Ο πρωταρχικός τους ρόλος στη μικροδομή είναι ότι επηρεάζουν το όριο διαρροής και γενικότερα τη πλαστική συμπεριφορά των κρυσταλλικών δομών. Υπάρχουν γενικά τρία είδη γραμμοταξιών (διαταραχών), οι γωνιακές (edge), μορφής βίδας (screw) και οι τμηματικές (Partial).

Γωνιακές ατέλειες (edge dislocations)

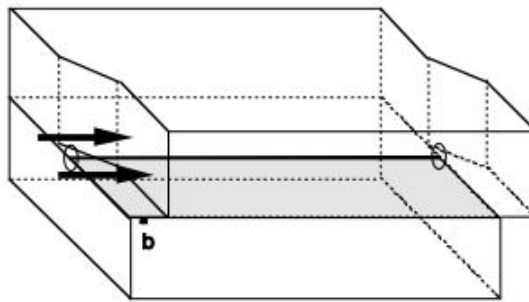
Αυτή η ατέλεια μπορεί να θεωρηθεί σε ένα μέταλλο ως η εισαγωγή ή αφαίρεση ενός επιπλέον επίπεδου ατόμων στη κρυσταλλική δομή. Στη παρακάτω Εικόνα 2.17 φαίνεται μία κρυσταλλική δομή με γωνιακή διαταραχή. [14]



Εικόνα 2.17 κρυσταλλική δομή με γωνιακές ατέλειες [14]

Ατέλεια μορφής βίδας (screw dislocations)

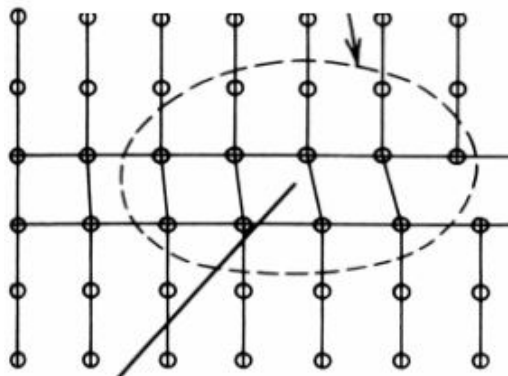
Αυτή η μορφή ατέλειας αλλάζει τη συμπεριφορά των ατομικών επιπέδων. Τα ατομικά επίπεδα δεν είναι πια ξεχωριστά το ένα από το άλλο. Αυτά σχηματίζουν μια μοναδική επιφάνεια που «στρίβει». Παρακάτω φαίνεται μία γραμμική ατέλεια μορφής βίδας: [14]



Εικόνα 2.18 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες μορφής βίδας [14]

Μερική διαταραχή (Partial dislocations)

Μπορεί η ατέλεια να είναι μόνο σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο μέσα στη κρυσταλλική δομή όπως φαίνεται από τη παρακάτω Εικόνα 2.19



Εικόνα 2.19 Κρυσταλλική δομή με ατέλειες μορφής τμηματικής διαταραχής [15]

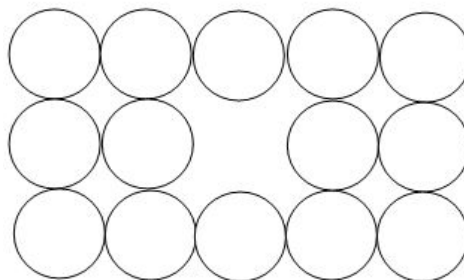
Σημειακές ατέλειες (point defects)

Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι σημειακών ατελειών:

- i. Κενά (Vacancies)
- ii. Παρεμβολές (interstitials)
- iii. Προσμίξεις (impurities)

Κενά (Vacancies)

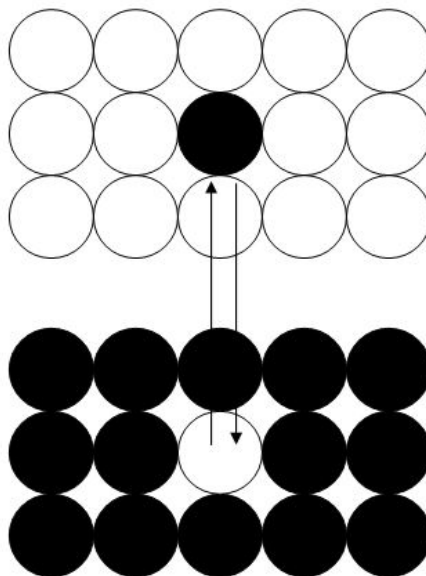
Τα κενά δημιουργούνται από την απουσία ενός ατόμου από το πλέγμα όπως φαίνεται από τη παρακάτω Εικόνα 2.20



Εικόνα 2.20 Σημειακές ατέλειες με κενά

Παρεμβολές (interstitials)

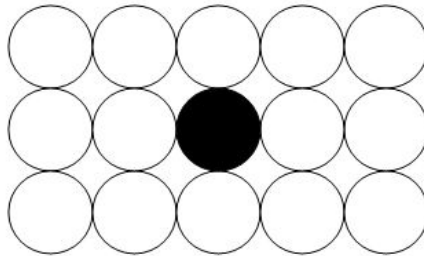
Δημιουργούνται όταν ένα άτομο από κάποιο πλέγμα ενσωματωθεί σε ένα άλλο πλέγμα όπως φαίνεται και από τη παρακάτω Εικόνα 2.21:



Εικόνα 2.21 Σημειακές ατέλειες με διάκενα (interstitials)

Προσμίξεις (impurities)

Δημιουργείται όταν μέσα σε ένα πλέγμα έχουμε πρόσμιξη από ένα «ξένο» άτομο.



Εικόνα 2.22 Σημειακές ατέλειες με προσμίξεις

Οι ατέλειες αυτές επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό της μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού και κυρίως στη πλαστική περιοχή και τείνουν να μειώνουν την αντοχή του.

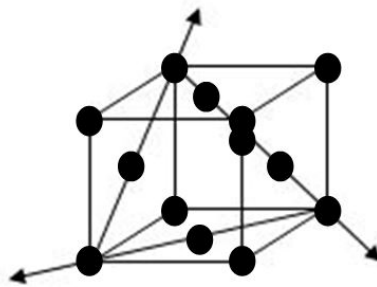
2.1.5 Συστήματα ολίσθησης (slip systems)

Οι γραμμοταξίες (dislocations) δεν εμφανίζονται στο ίδιο βαθμό σε όλα τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ή διευθύνσεις. Υπάρχουν συγκεκριμένα επίπεδα, που ονομάζονται επίπεδα ολίσθησης (slip planes) και συγκεκριμένες διευθύνσεις, που ονομάζονται διευθύνσεις ολίσθησης (slip directions) στα οποία οι γραμμοταξίες μετακινούνται με μεγαλύτερη ευκολία. Δηλαδή παρατηρείται ότι η πλαστική παραμόρφωση συμβαίνει με ολίσθηση πάνω σε καλά καθορισμένα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα. Ο συνδυασμός ενός επιπέδου ολίσθησης με μία διεύθυνση ολίσθησης ορίζει το σύστημα ολίσθησης (slip system). Τα επίπεδα ολίσθησης είναι συνήθως τα επίπεδα με τη μεγαλύτερη πυκνότητα ατόμων.

Για παράδειγμα, στη εδροκεντρωμένη κυβική δομή έχουμε 3 διευθύνσεις ολίσθησης στο επίπεδο (111) και 4 επίπεδα ολίσθησης (111), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$), ($11\bar{1}$) επομένως ο συνολικός αριθμός συστημάτων ολίσθησης είναι:

$$\begin{aligned} \text{Αριθμός συστημάτων ολίσθησης (slip systems)} & \quad (2.3) \\ &= \text{Αριθμό επιπέδων ολίσθησης} \\ & * \text{Αριθμό διευθύνσεων ολίσθησης} = 4 * 3 = 12 \end{aligned}$$

Στη παρακάτω Εικόνα 2.23 φαίνεται το επίπεδο ολίσθησης (111) και οι αντίστοιχες διευθύνσεις ολίσθησης για το εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα:



Εικόνα 2.23 Επίπεδα ολίσθησης και διευθύνσεις ολίσθησης για το εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC)

Ολίσθηση συμβαίνει όταν η διατμητική τάση δρα στην επιφάνεια ολίσθησης φτάνοντας κάποια κρίσιμη τιμή. Η κρίσιμη αυτή διατμητική τάση σχετίζεται με τη τάση που απαιτείται για να μετακινηθούν οι γραμμοταξίες (dislocations) στο επίπεδο ολίσθησης [11].

Η ολίσθηση στους κρυστάλλους εξαρτάται από τους εξής παράγοντες [16]:

1. Κρυσταλλική δομή των μετάλλων
2. Χαρακτηριστικά των ατομικών δεσμών των ατόμων
3. Θερμοκρασία στην οποία γίνεται η παραμόρφωση
4. Προσανατολισμός του ενεργού συστήματος ολίσθησης ως προς τη διατμητική τάση.

Στο παρακάτω Πίνακας 2.4 φαίνονται τα διάφορα συστήματα ολίσθησης ανάλογα με τη κρυσταλλογραφική δομή:

Κρυσταλλική δομή	Επίπεδο ολίσθησης	Διεύθυνση ολίσθησης	Αριθμός συστημάτων ολίσθησης	Παραδείγματα
BCC	{110}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$6 \times 2 = 12$	α -Fe, Mo, W
FCC	{111}	$\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	$4 \times 3 = 12$	Al, Cu, γ -Fe, Ni
HCP	(0001)	$\langle \bar{2}0 \rangle$	$1 \times 3 = 3$	Cd, Mg, α -Ti, Zn

Πίνακας 2.4 Συστήματα ολίσθησης [16]

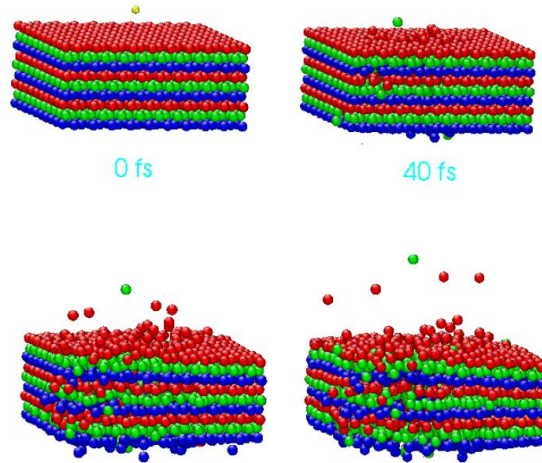
2.1.6 Συνοριακές συνθήκες

Πεπερασμένα (finite) και άπειρα (infinite) συστήματα είναι πολύ διαφορετικά, και το ζήτημα είναι πόσο μεγάλο ή μικρό πρέπει να είναι ένα σύστημα για να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα. Η προσομοίωση λαμβάνει χώρα σε μία περιοχή θεωρώντας τις συνοριακές συνθήκες ως άκαμπτους τοίχους επί των οποίων τα άτομα συγκρατούνται ενώ προσπαθούν να ξεφύγουν από την περιοχή της προσομοίωσης.

Παρακάτω θα αναλύσουμε τις πιο συνήθεις συνοριακές συνθήκες που μπορούμε να έχουμε κατά τη προσομοίωση με μοριακή δυναμική.

2.1.6.1 Ελεύθερες Συνοριακές συνθήκες

Χρησιμοποιούνται όταν η επίδραση των συνόρων δεν είναι σημαντική κυρίως λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος της προσομοίωσης που απαιτείται. Σε αυτή τη περίπτωση η κίνηση των ατόμων μέσα στο σύστημα δεν περιορίζεται καθόλου.



Εικόνα 2.24 Ελεύθερες συνοριακές συνθήκες [17]

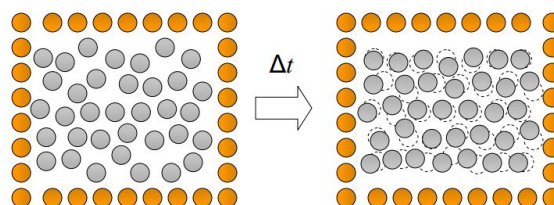
2.1.6.2 Σταθερά όρια (Fixed Boundaries):

Τα σταθερά όρια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

1. Άκαμπτες συνοριακές συνθήκες (rigid boundaries)
2. Ημι – άκαμπτες συνοριακές συνθήκες

Άκαμπτες συνοριακές συνθήκες (rigid boundaries):

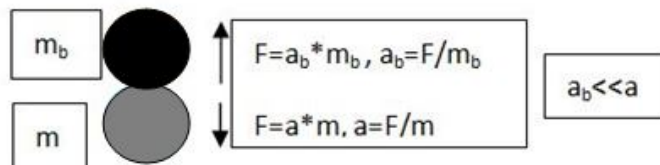
Σε αυτή τη περίπτωση τα άτομα που βρίσκονται στα σύνορα είναι ακλόνητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η προσέγγιση αυτή είναι μη-ρεαλιστική και μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα. Πολλές φορές το είδος αυτής της συνοριακής συνθήκης γίνεται με συνδυασμό και άλλων συνθηκών όπως στοχαστικών ή περιοδικών συνθηκών. [17]



Εικόνα 2.25 Ακλόνητες συνοριακές συνθήκες [18]

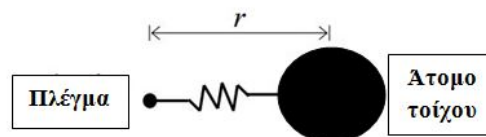
Ημι-άκαμπτες συνοριακές συνθήκες:

Η περίπτωση αυτή μοιάζει με την προηγούμενη με την μόνη διαφορά ότι τώρα τα άτομα που βρίσκονται στο σύνορο αλληλεπιδρούν με τα εσωτερικά. Η προσομοίωση γίνεται θεωρώντας ότι η μάζα του ατόμου που βρίσκεται στο σύνορο είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την μάζα των ατόμων στο εσωτερικό. Αφού θα ισχύει $a_b \ll a$ η μετακίνηση του ατόμου του συνόρου θα είναι πολύ μικρότερη από εκείνου του εσωτερικού.



Εικόνα 2.26 Ημι-Άκαμπτες συνοριακές συνθήκες

Υπάρχει και η περίπτωση όπου προσομοιώνουμε την αλληλεπίδραση των εξωτερικών με τα εσωτερικά άτομα με ένα ελατήριο. Οι συνοριακές συνθήκες είναι αρκετά άκαμπτες ώστε να διατηρούν τη δομή τους αλλά και αρκετά εύκαμπτες λόγω του ελατηρίου για να αλληλεπιδρούν με τα άλλα άτομα. [18]



Εικόνα 2.27 Ημι-Άκαμπτες συνοριακές συνθήκες με προσομοίωση ελατηρίου

2.1.6.3 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες:

Θεωρείται η πιο διαδεδομένη επιλογή συνοριακών συνθηκών. Αυτές οι συνοριακές συνθήκες χρησιμοποιούνται για να προσομοιώσουν διαδικασίες σε ένα μικρό μέρος ενός μεγάλου συστήματος.

Όλα τα άτομα στην υπολογιστική κυψελίδα αναπαράγονται στο χώρο για να σχηματίσουν ένα άπειρο πλέγμα. Αν τα άτομα μέσα στην υπολογιστική κυψελίδα έχουν θέσεις r_i , η περιοδική συνθήκη επίσης παράγει έναν «καθρέφτη» εικόνων (mirror images) των ατόμων σε θέσεις που ορίζονται από:

$$r_i^{image} = r_i + l * a + m * b + n * c \quad (2.4)$$

Όπου τα a, b, c είναι διανύσματα που αντιστοιχούν στις άκρες του κύβου υπολογισμού (computational cell) και l, m, n είναι οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός από το $-\infty$ έως το $+\infty$.

Κάθε σωματίδιο μέσα στην υπολογιστική κυψελίδα (κύτταρο) αλληλεπιδρά όχι μόνο με τα άλλα σωματίδια μέσα στο κύβο υπολογισμού αλλά επίσης και με τις εικόνες του (images) στους

γειτονικούς κύβους. Η επιλογή της θέσης του κυρίως κύβου υπολογισμού δεν έχει επίδραση στις δυνάμεις ή στην συμπεριφορά του συστήματος.

MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)	MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)	MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)
MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)	MD (Κύριο υπολογιστικό κύτταρο)	MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)
MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)	MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)	MD (Εικονικό υπολογιστικό κύτταρο)

Εικόνα 2.28 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες

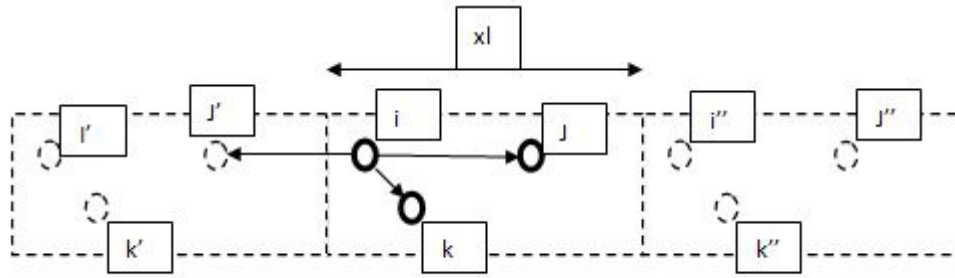
Οι περισσότερες προσομοιώσεις γίνονται με κυβικές υπολογιστικές κυψελίδες, αλλά και άλλα στερεά όπως οκταεδρικά ή ρομβικά είναι επίσης διαδεδομένα. Στη μοριακή δυναμική οι περιοδικές συνοριακές συνθήκες χρησιμοποιούνται ευρύτητα για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων αερίων, υγρών ή κρυστάλλων.

Περιορισμούς στις περιοδικές συνοριακές συνθήκες:

- Το μέγεθος του υπολογιστικού κυττάρου πρέπει να είναι μεγαλύτερο από $2 * r_c$ όπου r_c είναι η απόσταση περικοπής της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων. Σε αυτή τη περίπτωση κάθε άτομο i αλληλεπιδρά με μόνο μία εικόνα κάθε ατόμου j . Επίσης δεν αλληλεπιδρά με τη δική του εικόνα. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται «minimum image criterion» ή ελάχιστο κριτήριο εικόνας
- Το χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε δομικού χαρακτηριστικού του εξεταζόμενου συστήματος πρέπει να είναι μικρότερο από το μέγεθος του υπολογιστικού κυττάρου.

Υπολογισμός των αποστάσεων ανάμεσα σε άτομα με περιοδικές συνθήκες:

Όταν «minimum image criterion» ή ελάχιστο κριτήριο εικόνας ικανοποιείται, ένα άτομο μπορεί να αλληλεπιδράσει μόνο με την κοντινότερη εικόνα ενός άλλου ατόμου.



Εικόνα 2.29 Αποστάσεις μεταξύ συνοριακών συνθηκών

Η κοντινότερη εικόνα ανήκει ή όχι στο υπολογιστικό κύτταρο. Επομένως αν ένα άτομο j είναι πέρα από το εύρος αλληλεπίδρασης με το άτομο i ($r_{ij} > r_c$) τότε πρέπει να επιλέξουμε τη κοντινότερη εικόνα.

2.2 Ορισμός αρχικών θέσεων και ταχυτήτων

Για να ξεκινήσουμε τη διαδικασία της προσομοίωσης πρέπει αρχικά να ορίζουμε μία περιοχή μέσα στην οποία γίνεται η προσομοίωση μοριακής δυναμικής. Εκεί πρέπει να οριστούν οι αρχικές θέσεις και ταχύτητες των ατόμων. Οι αρχικές θέσεις βρίσκονται ανάλογα με τη κρυσταλλική δομή του υλικού π.χ. FCC, BCC, HCP και ανάλογα με το επίπεδο που μας ενδιαφέρει (κυρίως για αναλύσεις 2D). Για τον ορισμό των αρχικών ταχυτήτων υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι για να γίνει αυτό:

1. Αρχίζοντας δίνοντας μία αρχική διέγερση
2. Συνεχίζοντας από μία προηγούμενη προσομοίωση

2.2.1 Αρχίζοντας δίνοντας μία αρχική διέγερση:

Αν αρχίσουμε δίνοντας μία αρχική διέγερση εμείς πρέπει να δημιουργήσουμε (τυχαία) τις αρχικές ταχύτητες των ατόμων ή τις αρχικές μετατοπίσεις. Οι αρχικές ταχύτητες δηλώνονται είτε μηδέν είτε ακολουθούν τη κατανομή του Maxwell όπως περιγράφεται πιο κάτω [3].

Κατανομή Maxwell-Boltzmann

Δίνεται από τη συνάρτηση πυκνότητας - πιθανότητας:

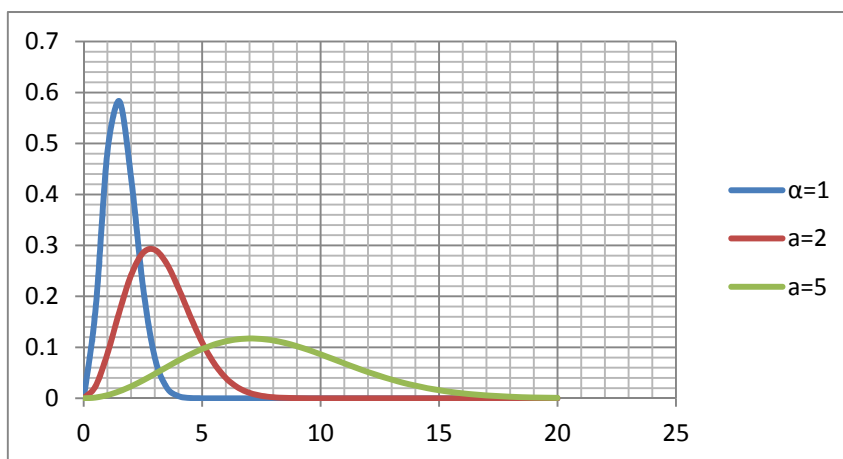
$$f(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2.5)$$

Όπου m είναι η μάζα του σωματιδίου, k είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοδυναμική θερμοκρασία (thermodynamic temperature). Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας δίνει τη

πιθανότητα, εύρεσης του ατόμου με μία ταχύτητα κοντά στη v . Αυτή η εξίσωση είναι απλά η κατανομή Maxwell με παράμετρο a :

$$a = \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2.6)$$

Στη παρακάτω Εικόνα 2.30 φαίνεται η κατανομή Maxwell – Boltzmann για διάφορες τιμές της παραμέτρου a :



Εικόνα 2.30 Κατανομή Maxwell-Boltzmann

Αυτό το αρχικό στάδιο προφανώς δεν αντιστοιχεί σε κάποια κατάσταση ισορροπίας. Όμως, μόλις η προσομοίωση αρχίσει η ισορροπία επέρχεται μετά από ένα χρονικό όριο της τάξης των 100 βημάτων.

Αν όλα τα άτομα είναι συμμετρικά και ίσα τότε η εξίσωση ισορροπίας δεν μπορεί να κάνει τίποτα διαφορετικό παρά να εξελίσσεται χρονικά με τον ίδιο τρόπο. Στη περίπτωση ενός τέλει πλέγματος, δεν θα υπάρχουν δυνάμεις στα άτομα και επομένως όλα τα άτομα θα μένουν σε αδράνεια επ' αόριστον. Τυπικοί τρόποι για να εισάγουμε τυχαία στοιχεία είναι:

1. Μικρή τυχαία μετατόπιση προστίθεται στην αρχική διαμόρφωση των ατόμων. Το εύρος αυτών των μετατοπίσεων δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλο, για να αποφεύγονται επικαλύψεις με τους πυρήνες άλλων ατόμων. Ένα πολύ μικρό ποσοστό των αποστάσεων των ατόμων μέσα στο πλέγμα είναι συχνά παραπάνω από επαρκές.
2. Οι αρχικές ταχύτητες ακολουθούν την κατανομή του Maxwell με θερμοκρασία T . Όταν το κάνουμε αυτό το σύστημα θα έχει μία μικρή συνολική ορμή.

Η δήλωση αρχικών τυχαίων τιμών είναι η μόνη περίπτωση όπου η πιθανότητα εισάγεται στη μέθοδο μοριακής δυναμικής. Η χρονική ολοκλήρωση είναι απολύτως ντετερμινιστική.

Αφού οριστούν οι αρχικές ταχύτητες χρειάζεται να τροποποιηθούν ανάλογα με τη θερμοκρασία του συστήματος [3] [19].

2.2.2 Συνεχίζοντας μία προσομοίωση

Ένας άλλος τρόπος είναι να πάρουμε τις αρχικές θέσεις και ταχύτητες από τις τελευταίες θέσεις και ταχύτητες της προηγούμενης μοριακής δυναμικής προσομοίωσης. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως όταν θέλουμε να μετρήσουμε τη συμπεριφορά ενός υλικού από απότομες μεταβολές τις θερμοκρασίας και μας χρειάζεται η πληροφορία της προηγούμενης προσομοίωσης.

2.3 Συναρτήσεις Δυναμικού

Το κύριο χαρακτηριστικό μιας προσομοίωσης είναι η εύρεση ενός μοντέλου που να προσομοιάνει όσο γίνεται καλύτερα το φυσικό σύστημα. Για τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής αυτό είναι η κατάλληλη επιλογή της συνάρτησης δυναμικού. Μία συνάρτηση δυναμικού $V(r_1, \dots, r_N)$, συνάρτηση των διανυσμάτων θέσεως των πυρήνων ενός ατόμου, αντιπροσωπεύει τη δυναμική ενέργεια του συστήματος όταν τα άτομα διατάσσονται σε συγκεκριμένους σχηματισμούς. Οι δυνάμεις είναι το διαφορικό του δυναμικού ως προς τις μετατοπίσεις των ατόμων.

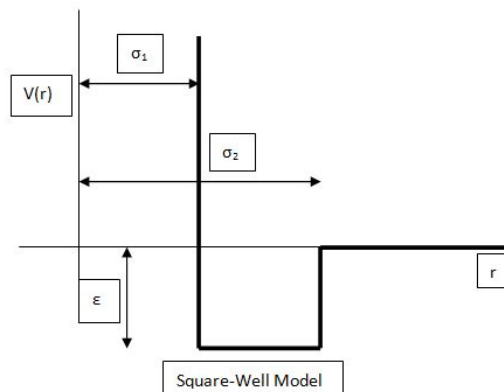
$$F_i = -\nabla r_i * V(r_1, \dots, r_N) \quad (2.7)$$

Αυτή η σχέση υποδηλώνει τη διατήρηση της ενέργειας $E = K + V$. Ο απλούστερος τρόπος να εκφράσουμε το δυναμικό είναι το άθροισμα των ατόμων που αλληλεπιδρούν:

$$V(r_1, \dots, r_N) = \sum_i \sum_{j>i} \varphi(|r_i - r_j|) \quad (2.8)$$

Ο όρος $j > i$ στο δεύτερο άθροισμα έχει το σκοπό να συμπεριλάβει κάθε άτομο μία μόνο φορά. Στο παρελθόν είχαν γίνει προσπάθειες να βρεθούν συναρτήσεις δυναμικού που να περιγράφουν την αλληλεπίδραση των ατόμων, όμως μία γενική συνάρτηση δυναμικού για όλα τα συστήματα δεν έχει βρεθεί. Το ποια συνάρτηση δυναμικού είναι τελικά η καλύτερη εξαρτάται από το πρόβλημα που έχουμε κάθε φορά. Η πιο διάσημη συνάρτηση δυναμικού είναι το δυναμικό Lennard-Jones. Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές συναρτήσεις δυναμικού [20]:

Square – Well Model

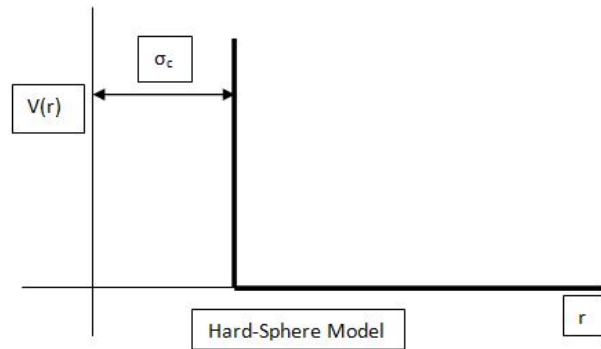


Εικόνα 2.31 Square-Well Model

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ -e, & \sigma_1 \leq r \text{ and } r < \sigma_2 \\ 0, & \sigma_2 \leq r \end{cases} \quad (2.9)$$

Όπου το σ_1 και σ_2 είναι το εσωτερικό και το εξωτερικό όριο του δυναμικού «πηγαδιού» αντίστοιχα.

Hard – Sphere Model

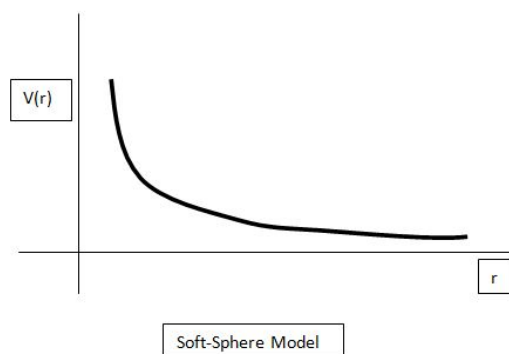


Εικόνα 2.32 Hard-Sphere Model

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma_c \\ 0, & \sigma_c \leq r \end{cases} \quad (2.10)$$

Όπου το σ_c αφορά τη κοντινότερη απόσταση

Soft – Sphere Model



Εικόνα 2.33 Soft-Sphere Model

$$V(r) = cr^{-n} \quad (2.11)$$

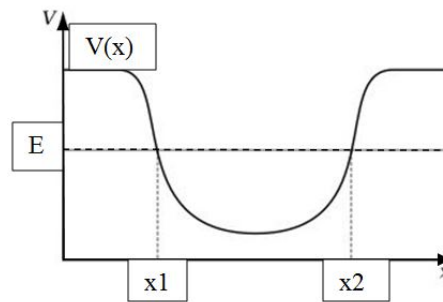
Όπου το c είναι μια σταθερά και n είναι μία παράμετρος η οποία ελέγχει τη σκληρότητα του δυναμικού και συχνά επιλέγεται ως ακέραιος

2.3.1 Συνάρτηση Δυναμικού Lennard-Jones

Το δυναμικό Lennard-Jones (επίσης συχνά αναφέρεται και ως L-J δυναμικό ή 12-6 δυναμικό) είναι ένα απλό φυσικό μοντέλο το οποίο προσεγγίζει την αλληλεπίδραση ενός ζεύγους μορίων. Η έκφραση του δυναμικού πρωτοδιατυπώθηκε το 1924 από τον John Lennard-Jones. Η πιο διαδεδομένη έκφραση του δίνεται από την σχέση:

$$V_{ij} = 4\varepsilon \left[\left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right] = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (2.12)$$

Όπου r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Το ε είναι το βάθος (π.χ. το ελάχιστο) του δυναμικού «πηγαδιού» (potential well) που εμφανίζεται σε απόσταση $r=r_m$. Δυναμικό «πηγάδι» ονομάζεται η περιοχή που περιβάλλεται από ένα τοπικό ελάχιστο της ενέργειας δυναμικού. Η ενέργεια που «παγιδεύεται» μέσα στο δυναμικό «πηγάδι» είναι αδύνατον να μετατραπεί σε άλλο είδους ενέργεια (π.χ. κινητική ενέργεια). Δηλαδή είναι μία περιοχή ενός πεδίου των δυνάμεων όπου το δυναμικό ενός ατόμου είναι σημαντικά μικρότερο από τα γειτονικά έτσι ώστε το άτομο αυτό να παραμένει εκεί και να μετακινηθεί μόνο όταν αποκτήσει μία αρκετά μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μία χαρακτηριστική μορφή ενός δυναμικού «πηγαδιού»:

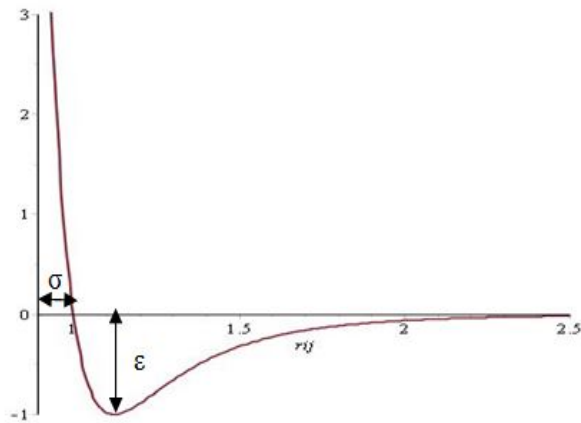


Εικόνα 2.34 Potential Well

Σε απόσταση r_m η συνάρτηση δυναμικού λαμβάνει την τιμή $-\varepsilon$. Η παράμετρος σ είναι η απόσταση για την οποία το δυναμικό μεταξύ των σωματιδίων είναι μηδέν. Ισχύει η σχέση:

$$r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma \quad (2.13)$$

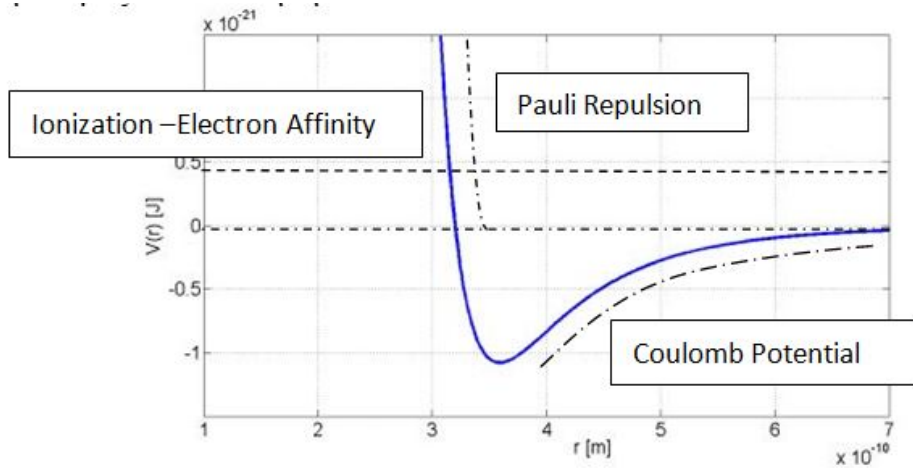
Η γραφική παράσταση του δυναμικού Lennard – Jones με παραμέτρους $\varepsilon=1$, $\sigma=1$ φαίνεται στη παρακάτω Εικόνα 2.35:



Εικόνα 2.35 Lennard-Jones Potential

Αυτές οι παράμετροι επιβεβαιώνονται από πειραματικά δεδομένα ή ακριβείς υπολογισμούς της κβαντικής χημείας. Εξαιτίας της υπολογιστικής του απλότητας, το δυναμικό Lennard-Jones χρησιμοποιείται ευρύτατα σε προσομοιώσεις παρόλο που υπάρχουν πιο αξιόπιστα μοντέλα δυναμικού.

Ο όρος r^{-12} ονομάζεται αποκρουστικός όρος και περιγράφει την απόκρουση Pauli σε μικρές αποστάσεις εξαιτίας των τροχιών των ηλεκτρονίων. Ένας ιοντικός δεσμός μπορεί να μοντελοποιηθεί όσον αφορά το ενεργειακό ιονισμό για την παραγωγή του θετικού ιόντος, τη «συγγένεια ηλεκτρονίων» που συνδέονται με το αρνητικό ιόν, την ενέργεια διαστάσεως για το μόριο, το δυναμικό Coulomb μεταξύ των ιόντων και την απωστική δύναμη η οποία περιορίζει την εγγύτητα των προσεγγίσεων των ιόντων. Η απωστική δύναμη αυτή ονομάζεται απόθεση Pauli. [3] Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η απόθεση Pauli:



Εικόνα 2.36 Απόθεση Pauli - Δυναμικό Coulomb

Ο όρος r^{-6} ονομάζεται ελκτικός όρος και περιγράφει την έλξη μεταξύ των σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις που οφείλονται σε συσχετίσεις ηλεκτρονίων (electron correlations) με δυνάμεις van der Waals ή δυνάμεις διασποράς (dispersion force).

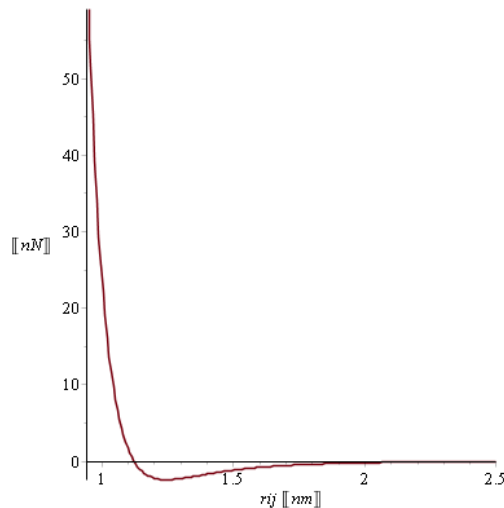
Έχοντας υπολογίσει το δυναμικό μπορούμε να υπολογίσουμε τις δυνάμεις μεταξύ των ατόμων από τη σχέση:

$$f_{ij} = -\nabla V_{ij} \quad (2.14)$$

Επομένως η δύναμη η οποία ασκεί το άτομο j στο άτομο i είναι:

$$f_{ij} = \left(\frac{48\varepsilon}{\sigma^2}\right) \left[\left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{14} - \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^8\right) \right] r_{ij} \quad (2.15)$$

Στην Εικόνα 2.37 φαίνεται η γραφική παράσταση της δύναμης f_{ij} συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων i και j :



Εικόνα 2.37 Δύναμη μεταξύ των ατόμων i και j συναρτήσει της απόστασης τους

Η εξίσωση κίνησης ακολουθεί τους νόμους της κλασικής μηχανικής, δηλαδή το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα.

$$m_i \ddot{r}(t) = f_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_m} f_{ij} \quad (2.16)$$

Όπου το άθροισμα είναι όλων των ατόμων N_m , εξαιρώντας κάθε φορά το άτομο i , και m_i είναι η μάζα του ατόμου. Ολοκληρώνοντας αυτές τις εξισώσεις αριθμητικά έχουμε την κίνηση του κάθε ατόμου μέσα στο υλικό. Ο τρίτος νόμος του Νεύτωνα υποδηλώνει ότι $f_{ij} = -f_{ji}$, έτσι κάθε ζευγάρι ατόμων χρειάζεται να υπολογιστεί μία μόνο φορά. Ο υπολογιστικός φόρτος είναι της τάξης N_m^2 έτσι ώστε αν περικόψουμε την απόσταση σε μία απόσταση r_c τότε ελαττώνεται δραστικά ο χρόνος προσομοίωσης (βλ. Δυναμικό Truncated Lennard-Jones).

2.3.2 Εναλλακτικές εκφράσεις δυναμικού LJ

Σχηματισμός AB (Form AB):

Ο σχηματισμός αυτός είναι η απλούστερη σχέση που χρησιμοποιείται από υπολογιστικά πακέτα και δίνεται από τη σχέση:

$$V_{ij} = -\frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \quad (2.17)$$

Όπου

$$A = 4\epsilon\sigma^6 \quad (2.18)$$

$$B = 4\epsilon\sigma^6 \quad (2.19)$$

$$\epsilon = \frac{B^2}{4A} \quad (2.20)$$

$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{A}{B}} \quad (2.21)$$

Δυναμικό Truncated Lennard-Jones:

Για εξοικονόμηση υπολογιστικής ισχύος το δυναμικό Lennard-Jones συχνά περικόπτεται σε απόσταση $r_c = 2.5\sigma$. Οπότε έχουμε την έκφραση:

$$V_{ij}(r_c) = V_{ij}(2.5\sigma) = 4\epsilon \left[\left(\left(\frac{\sigma}{2.5\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{2.5\sigma} \right)^6 \right) \right] = -0.0163\epsilon \quad (2.22)$$

Δηλαδή ελέγχουμε: αν η απόσταση μεταξύ των ατόμων είναι μικρότερη από r_c τότε υπολογίζουμε το δυναμικό κατά τα γνωστά $V_{ij}(r)$, αλλιώς το δυναμικό είναι μηδέν.

$$f(x) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right] = \epsilon \left[\left(\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right) \right], & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.23)$$

Το ίδιο ισχύει και για τις δυνάμεις μεταξύ των ατόμων. Δηλαδή δεν εμφανίζονται δυνάμεις να ασκούνται πάνω στο άτομο i λόγω ενός ατόμου που βρίσκεται σε απόσταση μεγαλύτερη των r_c .

2.4 Επιλογή στατιστικού μοντέλου

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω υπάρχουν 3 βασικά σύνολα στη μοριακή δυναμική που είναι:

- Μικροκανονικό (microcanonical) ή NVE, όπου ο αριθμός στο ατόμων N , ο όγκος V , και η ενέργεια E του συστήματος παραμένουν σταθερά.
- Κανονικό (canonical) ή NVT όπου, ο αριθμός των ατόμων N , ο όγκος V και η θερμοκρασία T του συστήματος παραμένουν σταθερά.

- Σύνολο Gibb's (Gibb's ensemble) ή NPT, όπου ο αριθμός των ατόμων N , η πίεση P και η θερμοκρασία T του συστήματος παραμένουν σταθερά.

Στο μικροκανονικό σύνολο ο μέσος όρος μίας φυσικής ποσότητας δίνεται από το μέσο όρο της ποσότητας αυτής στο χρονικό διάστημα της προσομοίωσης από τη σχέση:

$$\langle A \rangle_{NVE} = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(\Gamma(t)) \quad (2.24)$$

Όπου N_T είναι ο συνολικός αριθμός των βημάτων. Υπάρχουν όμως και άλλα εναλλακτικά σύνολα πέρα από το NVE (μικροκανονικό). Στα άλλα δύο σύνολα παρατηρούμε ότι έχουμε σταθερή τη θερμοκρασία (NVT) ή τη θερμοκρασία και τη πίεση (NPT). Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης για να επιτύχουμε σταθερή θερμοκρασία χρησιμοποιούμε θερμοστάτες (thermostats) ενώ για να κρατήσουμε σταθερή τη πίεση χρησιμοποιούμε βαροστάτες (barostats). Μερικοί από τους πιο διαδεδομένους βαροστάτες που χρησιμοποιούνται για το σύστημα NPT είναι οι Berendsen και Nose-Hoover.

Η επιλογή του στατιστικού μοντέλου εξαρτάται από τους περιορισμούς που υπάρχουν στο σύστημα κάθε φορά. Αυτό γίνεται ώστε τα αποτελέσματα που θα πάρουμε από τη μικροσκοπική ανάλυση δηλαδή από τη προσομοίωση μοριακής δυναμικής να αναχθούν στις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού

Οι μακροσκοπικές ποσότητες πάντα σχετίζονται με τις μικροσκοπικές ποσότητες. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία (T) είναι μία μακροσκοπική ποσότητα και συσχετίζεται με την ατομική ταχύτητα (v) που είναι μία μικροσκοπική ποσότητα. Η συσχέτιση τους μπορεί να φανεί καλύτερα από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.25)$$

Όπου η σταθερά Boltzmann k_B και η μάζα m_i είναι σταθερές ποσότητες. Το αριστερά μέλος της εξίσωσης (2.25) περιγράφει τη κινητική ενέργεια του συστήματος από μακροσκοπική άποψη χρησιμοποιώντας τη ποσότητα T , ενώ στο δεξιά μέλος της εξίσωσης (2.25) περιγράφει τη κινητική ενέργεια του συστήματος από μία μακροσκοπική άποψη χρησιμοποιώντας τη ποσότητα v . [2]

Θερμοστάτηση

Θερμοστάτηση είναι η διαδικασία κατά την οποία χρησιμοποιώντας κατάλληλους θερμοστάτες επιτυγχάνεται σταθερή θερμοκρασία (στην επιθυμητή τιμή) στο σύστημα μας. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα μας εξελίσσεται για ένα μικρό χρονικό διάστημα χωρίς περιορισμό θερμοκρασίας και μετά επιβάλλουμε τη θερμοκρασία στην επιθυμητή τιμή.

Οι πιο διαδεδομένοι αλγόριθμοι θερμοστάτησης είναι: [21]

1. Anderson Thermostat
2. Nose – Hoover Thermostat

3. Gaussian Thermostat (Velocity – Rescaling)
4. Berendsen Thermostat
5. Langevin Thermostat

Βαροστάτηση

Βαροστάτηση είναι η διαδικασία κατά την οποία χρησιμοποιώντας κατάλληλους βαροστάτες (barostats) επιτυγχάνεται σταθερή πίεση (στην επιθυμητή τιμή) στο σύστημα μας. Οι πιο διαδεδομένοι αλγόριθμοι βαροστάτησης είναι οι εξής:

1. Volume Rescaling
2. Berendsen Barostat
3. Extended Ensemble Barostat

3 Διαδικασία προσομοίωσης

Το δεύτερο μέρος του αλγορίθμου είναι η διαδικασία της προσομοίωσης δηλαδή της χρονικής ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης των ατόμων που αλληλεπιδρούν. Υπολογίζουμε αρχικά το δυναμικό κάθε ατόμου που αλληλεπιδρά, στη συνέχεια υπολογίζουμε τις δυνάμεις μεταξύ τους, κατόπιν τις ταχύτητες άρα και τη κινητική ενέργεια και τέλος προσδιορίζουμε τις καινούργιες θέσεις των ατόμων. Επαναλαμβάνουμε αυτή τη διαδικασία μέχρις ότου να φτάσουμε τον επιθυμητό χρόνο ολοκλήρωσης t_{\max} .

3.1 Αλγόριθμοι χρονικής ολοκλήρωσης

Ένα πρόγραμμα μοριακής δυναμικής χρησιμοποιεί αλγόριθμους χρονικής ολοκλήρωσης για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κινήσεως των αλληλεπιδρώντων ατόμων (βλ. εξίσωση (2.16)) και την εύρεση των τροχιών τους. Οι αλγόριθμοι χρονικής ολοκλήρωσης βασίζονται σε μεθόδους πεπερασμένων διαφορών, όπου ο χρόνος διακριτοποιείται σε ένα πεπερασμένο κάρναβο όπου το χρονικό βήμα Δt είναι η απόσταση ανάμεσα σε διαδοχικά σημεία του κάρναβου.

Γνωρίζοντας τις θέσεις και μερικές από τις χρονικές παραγώγους στο χρόνο t (οι ακριβείς λεπτομέρειες εξαρτώνται από το τύπο του αλγορίθμου), η ολοκλήρωση δίνει την ίδια ποσότητα σε χρόνο $t+\Delta t$. Με συνεχείς επαναλήψεις της διαδικασίας, η χρονική εξέλιξη του συστήματος μπορεί να συνεχιστεί για μεγάλους χρόνους.

Επειδή η χρονική ολοκλήρωση των εξισώσεων ισορροπίας είναι μία αριθμητική μέθοδος συνεπάγονται **σφάλματα**. Συγκεκριμένα μπορεί να έχουμε:

- **Σφάλματα περικοπής** (truncation errors), που σχετίζονται με τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών ως προς την ακριβή λύση. Οι μέθοδοι των πεπερασμένων διαφορών συχνά σχετίζονται με τη περικοπή των αναπτυγμάτων Taylor. Αυτά τα σφάλματα δεν εξαρτώνται από την υλοποίηση, αλλά είναι του αλγορίθμου.
- **Σφάλματα στρογγυλοποίησης** (Round-off errors), που σχετίζονται με μία συγκεκριμένη υλοποίηση του αλγορίθμου. Για παράδειγμα, στο αριθμό των δεκαδικών σημείων που χρησιμοποιούνται στις πράξεις.

Και τα δύο είδη σφαλμάτων μπορούν να περιοριστούν μειώνοντας το χρονικό βήμα Δt . Για μεγάλες τιμές του Δt , τα σφάλματα περικοπής είναι πιο σημαντικά, μειώνοντας όμως το Δt εύκολα μειώνονται. Για παράδειγμα ο αλγόριθμος Verlet έχει ένα σφάλμα περικοπής αναλογικά στην Δt^4 για κάθε βήμα ολοκλήρωσης. [3]

Τρεις είναι οι πιο διάσημοι μέθοδοι χρονικής ολοκλήρωσης για μοριακή δυναμική (MD), ο αλγόριθμος Verlet, αλγόριθμος Πρόβλεψης – Διόρθωσης (predictor-corrector algorithm) και ο αλγόριθμος βατραχοδρασκελισμών (Leapfrog algorithms).

3.2 Αλγόριθμος Verlet

Στη μοριακή δυναμική, ο πιο διαδεδομένος αλγόριθμος χρονικής ολοκλήρωσης είναι ο αλγόριθμος Verlet. Η βασική ιδέα είναι να γράψουμε δύο τρίτης τάξης αναπτύγματα Taylor για τις θέσεις $r(t)$, μία χρονική στιγμή μπροστά και μία χρονική στιγμή πίσω. [22] Γράφοντας v τις ταχύτητες, a τις επιταχύνσεις, και b τη τρίτη παράγωγο του r ως προς t έχουμε τα εξής:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) * \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} b(t) \Delta t^3 + O \Delta t^4 \quad (3.1)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) * \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 - \frac{1}{6} b(t) \Delta t^3 + O \Delta t^4 \quad (3.2)$$

Προσθέτοντας τις δύο εκφράσεις έχουμε:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t) \Delta t^2 + O \Delta t^4 \quad (3.3)$$

Αυτή είναι η βασική μορφή του αλγόριθμου Verlet. Η επιτάχυνση $a(t)$ είναι η δύναμη διαιρεμένη με την μάζα του ατόμου και η δύναμη είναι μία συνάρτηση της θέσης του ατόμου $r(t)$.

$$a(t) = -\frac{1}{m} \nabla V(r(t)) \quad (3.4)$$

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, το σφάλμα αποκοπής (truncation error) του αλγορίθμου κατά την ολοκλήρωση του συστήματος με βήμα Δt είναι της τάξης του Δt^4 .

Ένα πρόβλημα με τη συγκεκριμένη μορφή του αλγορίθμου Verlet είναι ότι οι ταχύτητες δεν αναπαράγονται αμέσως. Ενώ αυτές δεν χρειάζονται για την χρονική ολοκλήρωση η παραγωγή τους είναι καμία φορά χρήσιμη. Επιπλέον, χρειαζόμαστε τις ταχύτητες για να υπολογίσουμε την κινητική ενέργεια K , έτσι ώστε να ελέγξουμε την αρχή διατήρησης της ενέργειας $E = K + V$.

Αυτός είναι ένας από τους πιο σημαντικούς ελέγχους για να αποφανθούμε αν η προσομοίωση της μοριακής δυναμικής δουλεύει σωστά. Μπορούμε να υπολογίσουμε τις ταχύτητες χρησιμοποιώντας τις θέσεις του ατόμου i τις χρονικές στιγμές t και $t+\Delta t$:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.5)$$

Όμως, το σφάλμα σε αυτή τη έκφραση είναι της τάξης Δt^2 και όχι στη Δt^4 . Για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία έχουν αναπτυχθεί μερικές παραλλαγές του αλγορίθμου Verlet. Αυτές δίνουν ακριβώς τις ίδιες τροχιές για τα άτομα, αλλά διαφέρουν στο τι είδους παράμετροι αποθηκεύονται μέσα στη μνήμη κατά τις διαδοχικές χρονικές στιγμές. Ο αλγόριθμος Leap-frog είναι μία παραλλαγή όπου η

διαχείριση των ταχυτήτων γίνεται καλύτερα. Άλλος ένας αλγόριθμος υλοποίησης είναι ο velocity Verlet όπου η ταχύτητες και οι επιταχύνσεις τη χρονική στιγμή $t+\Delta t$ αντλούνται από τις ίδιες ποσότητες τη χρονική στιγμή t με τον ακόλουθο τρόπο:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (3.6)$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (3.7)$$

$$a(t) = -\frac{1}{m}\nabla V(r(t)) \quad (3.8)$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t \quad (3.9)$$

Αρά τώρα εμείς χρειαζόμαστε 9N θέσεις μνήμης για να αποθηκεύσουμε 3*N θέσεις, ταχυτήτων και επιταχύνσεων αλλά εμείς ποτέ δεν θα χρειαστεί να αποθηκεύσουμε ταυτόχρονα τις τιμές σε δύο διαφορετικές στιγμές για κάθε μια από αυτές τις ποσότητες.

Μη-σταθερό χρονικό βήμα Δt :

Στην περίπτωση όπου το χρονικό βήμα της ολοκλήρωσης Δt δεν είναι σταθερό τότε χρησιμοποιούμε την παρακάτω παραλλαγή του αλγορίθμου Verlet:

$$r_{i+1} = r_i + (r_i - r_{i-1}) * \left(\frac{\Delta t_i}{\Delta t_{i-1}}\right) + a * \Delta t_i^2 \quad (3.10)$$

Επίσης ισχύουν τα εξής:

$$t_{i+1} = t_i + \Delta t_i \quad (3.11)$$

και:

$$t_{i-1} = t_i - \Delta t_{i-1} \quad (3.12)$$

Οπότε [22]:

$$\frac{r_{i+1} - r_i}{\Delta t_i} + \frac{r_{i-1} - r_i}{\Delta t_{i-1}} = a_i * \frac{\Delta t_i + \Delta t_{i-1}}{2} \quad (3.13)$$

Έτσι η επαναληπτική μέθοδος είναι η εξής:

$$r_{i+1} = r_i + (r_i - r_{i-1}) * \frac{\Delta t_i}{\Delta t_{i-1}} + a_i * \frac{\Delta t_i + \Delta t_{i-1}}{2} * \Delta t_i \quad (3.14)$$

Λαμβάνοντας υπόψη θερμοκρασιακές μεταβολές:

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Αν συμβαίνει αυτό τότε ο αλγόριθμος Verlet γίνεται:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (3.15)$$

Στην:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \sqrt{\frac{T_o}{T(t)}} v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (3.16)$$

Όπου T_o είναι η επιθυμητή θερμοκρασία, και $T(t)$ είναι η στιγμιαία θερμοκρασία που έχει το σύστημα τη χρονική στιγμή t . Αυτό σημαίνει ότι πλέον δεν ακολουθούμε τις εξισώσεις του Νεύτωνα και επομένως η συνολική ενέργεια δεν διατηρείται.

3.3 Αλγόριθμος Πρόβλεψης - Διόρθωσης (Predictor-Corrector)

Ο αλγόριθμος Predictor-Corrector είναι ένας ακόμη διαδεδομένος αλγόριθμος για την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης κίνησης. Ο αλγόριθμος αυτός περιλαμβάνει τρία βήματα:

- Πρόβλεψη (Predictor). Από τα διανύσματα θέσης των ατόμων και τις χρονικές παραγώγους μέχρι κάποιας συγκεκριμένης τάξης q , όλα γνωστά τη χρονική στιγμή t , γίνεται μία πρόβλεψη των ίδιων ποσοτήτων τη χρονική στιγμή $t+\Delta t$ χρησιμοποιώντας αναπτύγματα Taylor. Μεταξύ αυτών των ποσοτήτων είναι και η επιτάχυνση a .
- Υπολογισμός Δυνάμεων. Η δύναμη υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το διαφορικό του δυναμικού τη χρονική στιγμή $t+\Delta t$. Η επιτάχυνση που θα προκύψει θα είναι γενικά διαφορετική από την πρόβλεψη για την επιτάχυνση που βρήκαμε στο βήμα 1. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο τιμές των επιταχύνσεων είναι το σφάλμα που καλείται «error signal».

- Διόρθωση. Αυτό το σφάλμα «error signal» χρησιμοποιείται για να διορθώσουμε τις θέσεις των ατόμων και τις παραγώγους τους. Όλες οι διορθώσεις είναι ανάλογες αυτού του σφάλματος.

Η μέθοδος Predictor-Corrector μπορεί να κατασκευαστεί από την μέθοδο Euler και τον κανόνα του τραπεζίου. Δηλαδή αν υποθέσουμε ότι έχουμε την παρακάτω διαφορική εξίσωση:

$$y' = f(t, y) \quad (3.17)$$

$$y(t_0) = y_0 \quad (3.18)$$

Το χρονικό μου βήμα είναι h . Αρχικά, για το βήμα της πρόβλεψης: αρχίζω από μία τρέχουσα τιμή y_i , υπολογίζοντας μία αρχική πρόβλεψη για τη τιμή y_{i+1}^k μέσω της μεθόδου Euler:

$$y_{i+1}^k = y_i + h * f(t_i, y_i) \quad (3.19)$$

Στη συνέχεια, για το βήμα της διόρθωσης: βελτιώνουμε την αρχική τιμή της y_{i+1} χρησιμοποιώντας το νόμο του τραπεζίου:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{2} * h * (f(t_i, y_i) + f(t_{i+1}, y_{i+1}^k)) \quad (3.20)$$

Επομένως αυτή η τιμή χρησιμοποιείται για το επόμενο βήμα. [23] [24]

3.4 Αλγόριθμος Βατραχοδρασκελισμών (Leapfrog algorithm)

Βασίζεται στο ανάπτυγμα Taylor του διανύσματος θέσεως $r(t)$ συναρτήσει του χρόνου όπως φαίνεται και από τις παρακάτω σχέσεις:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t * v(t) + \frac{\Delta t^2}{2} * a(t) + O * \Delta t^3 \quad (3.21)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t * v(t) + \frac{\Delta t^2}{2} * a(t) + O * \Delta t^3 \quad (3.22)$$

Το ανάπτυγμα Taylor όμως μπορεί να μετασχηματιστεί σε:

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t * \left(v(t) + \frac{\Delta t}{2} * a(t) \right) + O * \Delta t^3 \\ &= r(t) + \Delta t * v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned}
 r(t - \Delta t) &= r(t) - \Delta t * \left(v(t) - \frac{\Delta t}{2} * a(t) \right) + O * \Delta t^3 & (3.24) \\
 &= r(t) - \Delta t * v \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)
 \end{aligned}$$

Αφαιρώντας τις σχέσεις (3.33) και (3.34) έχουμε:

$$v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t * a(t) \quad (3.25)$$

και:

$$v(t + h) = v(t) + \Delta t * v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (3.26)$$

Με τη βοήθεια της σχέσης (3.26) υπολογίζουμε τις νέες θέσεις και ταχύτητες των ατόμων. Για να υπολογιστεί η ταχύτητα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και τις παρακάτω σχέσεις:

$$v(t) = v \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} * a(t) \quad (3.27)$$

ή

$$v(t) = v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) - \frac{\Delta t}{2} * a(t) \quad (3.28)$$

Μπορούμε επίσης με μετασχηματίσουμε αυτόν τον αλγόριθμο ώστε ο υπολογισμός των θέσεων και ταχυτήτων να γίνεται την ίδια χρονική στιγμή και να μην χρειάζεται να αποθηκεύονται οι θέσεις και οι ταχύτητες σε διάφορες χρονικές στιγμές και μετά ο υπολογισμός των ταχυτήτων για τη χρονική στιγμή t από τις σχέσεις (3.27) ή (3.28). Για να το πετύχουμε αυτό ο αλγόριθμος χωρίζεται σε δύο μέρη:

Πριν τον υπολογισμό των επιταχύνσεων: υπολογίζουμε τις ταχύτητες για χρονικό βήμα $\Delta t / 2$ χρησιμοποιώντας τις προηγούμενες τιμές των επιταχύνσεων από:

$$v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} * a(t) \quad (3.29)$$

Μετά τον υπολογισμό των επιταχύνσεων: Χρησιμοποιώντας τις καινούργιες συντεταγμένες υπολογίζονται οι νέες τιμές των επιταχύνσεων και οι πρόσθετες ταχύτητες για το άλλο μισό χρονικό βήμα από τη σχέση (3.30):

$$v(t + \Delta t) = v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} * a(t + \Delta t) \quad (3.30)$$

[19]

3.5 Κινητική Ενέργεια

Η κινητική ενέργεια δίνεται φυσικά από:

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_m} m_i v_i^2 \quad (3.31)$$

Όπου m_i είναι η μάζα, v_i είναι η ταχύτητα του ατόμου και N_m ο αριθμός των ατόμων. Η θερμοκρασία T σχετίζεται άμεσα με τη κινητική ενέργεια από τη σχέση:

$$K = \frac{3}{2} N_m k_B T \quad (3.32)$$

Ορίζοντας μία μέση κινητική ενέργεια $k_B T/2$ ανά βαθμό ελευθερίας. Οπότε έχοντας υπολογίσει τη κινητική ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί η θερμοκρασία. Η παράμετρος N είναι ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος, και K είναι ο μέσος όρος της Κινητικής Ενέργεια κατά τη προσομοίωση [3].

3.6 Συνολική Ενέργεια

Η συνολική ενέργεια είναι $E = K + V$ και είναι μία συντηρητική ποσότητα στη Νευτώνεια δυναμική. Είναι γενικά συνηθισμένο να την υπολογίζουμε σε κάθε βήμα με σκοπό να ελέγχουμε ότι παραμένει σταθερή. Με άλλα λόγια, κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης η δυναμική με τη κινητική ενέργεια θα μεταβάλλονται ενώ το άθροισμα τους θα είναι σταθερό.

Στη πραγματικότητα θα υπάρχει μία μικρή διακύμανση της τάξης του 10^4 ή λιγότερο. Αυτές οι διακυμάνσεις προκαλούνται από σφάλματα χρονικής ολοκλήρωσης και μπορούν να ελαττωθούν μειώνοντας το βήμα Δt . Μεγάλες διακυμάνσεις μπορεί να υπάρξουν και σε μεγάλους χρόνους προσομοίωσης οι οποίες όμως μπορούν να αντιμετωπιστούν μειώνοντας ξανά το Δt .

3.7 Πίεση

Η μέτρηση της πίεσης στη προσομοίωση μοριακής δυναμικής βασίζεται στη συνάρτηση Clausius Virial. Δηλαδή:

$$W(r_1, \dots, r_n)^{TOT} = \sum_{i=1}^{N_m} r_i F_i^{TOT} \quad (3.33)$$

Όπου F_i^{TOT} είναι η συνολική δύναμη που ασκείται στο άτομο i και r_i το διάνυσμα θέσης του. Ο μέσος όρος του έργου θα υπολογιστεί από:

$$\langle W^{TOT} \rangle = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N r_i(\tau) m_i \dot{r}_i(\tau) \quad (3.34)$$

Όπου έγινε χρήση του νόμου του Νεύτωνα. Ολοκληρώνοντας κατά μέλη έχουμε:

$$\langle W^{TOT} \rangle = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N m_i |\dot{r}_i(\tau)|^2 \quad (3.35)$$

$$\langle W^{TOT} \rangle = -DNk_B T \quad (3.36)$$

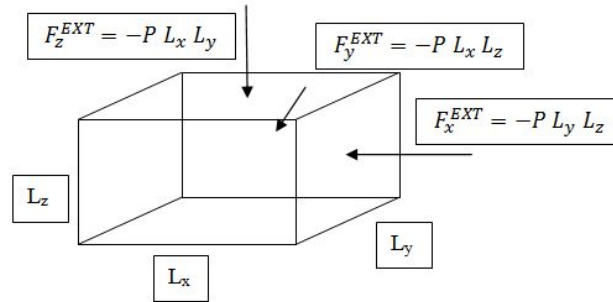
Όπου D είναι η διάσταση του συστήματος μου (2 η 3), N ο αριθμός των ατόμων και k_B είναι η σταθερά Boltzmann. Τώρα η συνολική δύναμη που δρα στο άτομο αποτελείται από δύο μέρη:

$$F^{TOT}_i = F_i^{INT} + F_i^{EXT} \quad (3.37)$$

Όπου F_i^{INT} είναι η εσωτερική δύναμη (από την αλληλεπίδραση των ατόμων) και F_i^{EXT} είναι η εξωτερική δύναμη που ασκείται στο τοίχο. Αν για παράδειγμα τα άτομα είναι σε παραλληλεπίπεδη διάταξη με πλευρές L_x, L_y, L_z , όγκου $V = L_x L_y L_z$ και συντεταγμένες αρχής στις γωνίες τότε:

$$\langle W^{EXT} \rangle = L_x(-PL_y L_z) + L_y(-PL_x L_z) + L_z(-PL_x L_y) = -DPV \quad (3.38)$$

Στη παρακάτω Εικόνα 3.1 φαίνεται η πίεση που ασκείται σε σώμα διαστάσεων L_x, L_y, L_z :



Εικόνα 3.1 Πίεση στη μοριακή δυναμική

Όπου $-P * L_y * L_z$ είναι για παράδειγμα η εξωτερική δύναμη F_x^{EXT} που εφαρμόζεται στο τοίχο yz κατά μήκος της διεύθυνσης $x=L_x$. Άρα:

$$\langle \sum_{i=1}^N r_i F_i^{INT} \rangle - DPV = -D N k_B T \quad (3.39)$$

ή

$$PV = N k_B T + \frac{1}{D} \langle \sum_{i=1}^N r_i F_i^{INT} \rangle \quad (3.40)$$

ή

$$P = \frac{N k_B T}{V} + \frac{1}{D V} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i F_i^{INT} \right\rangle \quad (3.41)$$

Η παραπάνω σχέση είναι η γνωστή εξίσωση Virial. Για τη περίπτωση που έχουμε δυναμικό ζεύγους όπως είναι το δυναμικό Lennard – Jones η εξίσωση (2.11) γίνεται:

$$P V = N k_B T - \frac{1}{D} \left\langle \sum_i \sum_{j>1} r_{ij} \frac{d\varphi}{dr} \Big|_{r_{ij}} \right\rangle \quad (3.42)$$

και πλεονεκτεί όταν χρησιμοποιούνται περιοδικές συνοριακές συνθήκες [3].

4 Ισορροπία

Κάθε φορά που το σύστημα μας αλλάζει κατάσταση, βρίσκεται εκτός ισορροπία για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Από αυτό συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν είναι ακίνητο (διακυμαίνεται γύρω από ένα σταθερό σημείο) αλλά καταλήγει σε μία νέα τιμή (διακυμαίνεται γύρω από μία νέα τιμή όπου σταδιακά αλλάζει με το χρόνο).

Το σύστημα μπορεί να αλλάξει από εμάς ή αυθόρμητα. Για παράδειγμα αν αλλάξει από εμάς σημαίνει ότι εμείς αλλάζουμε μία παράμετρο όπως είναι η θερμοκρασία ή η πυκνότητα και επομένως διαταράσσεται το σύστημα και καταλήγει σε ένα καινούργιο σημείο ισορροπίας. Αν είναι αυθόρμητο, το σύστημα υποβάλλεται σε μία φάση μετάπτωσης και επομένως πηγαίνει από τη μία θέση ισορροπίας στην άλλη.

Σε όλες τις περιπτώσεις εμείς θέλουμε η ισορροπία να γίνεται πριν αρχίζει η εκτέλεση των πράξεων του συστήματος. Μία φυσική ποσότητα A γενικά προσεγγίζει τη τιμή ισορροπίας εκθετικά με το χρόνο:

$$A(t) = A_0 + C * e^{-t/\tau} \quad (4.1)$$

Όπου το $A(t)$ υποδηλώνει εδώ μία φυσική ποσότητα υπολογίζοντας κατά μέσο όρο σε ένα μικρό χρονικό διάστημα για να απαλλαγούμε στιγμιαία από διακυμάνσεις, αλλά όχι για πολύ μεγάλους χρόνους. Η σχετική παράμετρος εδώ είναι ο χρόνος ισορροπίας τ . Η παράμετρος τ είναι συχνά της τάξεως μερικών εκατοντάδων βημάτων, επιτρέποντας σε εμάς να δούμε τη σύγκλιση του $A(t)$ στο A_0 και να κάνουμε μία απευθείας μέτρηση της θέσης ισορροπίας.

Σε αντίθετη περίπτωση, η παράμετρος τ μπορεί να είναι μεγαλύτερη από το συνολικό χρόνο προσομοίωσης. Σε αυτή τη περίπτωση εμείς δεν θα δούμε να συμβαίνει ισορροπία στη προσομοίωση, και τα αποτελέσματα από την MD θα είναι πιθανώς λανθασμένα. Σε ενδιάμεσες καταστάσεις όταν δεν μπορούμε να περιμένουμε πολύ ώρα για να συγκλίνει το $A(t)$ στο A_0 γίνεται μία εκτίμηση του A_0 εφαρμόζοντας τη σχέση από κάποια διαθέσιμα αποτελέσματα ακόμα και εάν το τελικό σημείο είναι αρκετά μακριά από τη πραγματικότητα [3].

5 Μονάδες Μέτρησης – Αδιάστατα Μεγέθη

Σε αυτό το σημείο θα εισάγουμε κάποια αδιάστατα ή μειωμένα μεγέθη, που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο της μοριακής δυναμικής. Υπάρχουν πολλοί λόγοι για να το κάνουμε αυτό. Ο βασικότερος λόγος είναι για να δουλεύουμε με τιμές κοντά στη μονάδα. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι οι εξισώσεις κινήσεως γίνονται απλούστερες επειδή μερικοί αν όχι όλοι οι παράμετροι που ορίζονται στο μοντέλο είναι κοντά στη μονάδα.

Κάνοντας αυτή τη διαδικασία δεν επηρεάζεται καθόλου η διαδικασία και το αποτέλεσμα και ο υπολογιστής χειρίζεται μικρότερους αριθμούς που σε αντίθετη περίπτωση (με πολλά ψηφία) μπορεί να δημιουργούνταν πρόβλημα υπέρβασης του ορίου ψηφίων που μπορεί να λάβει μία μεταβλητή.

Στη μέθοδο της μοριακής δυναμικής που χρησιμοποιείται η συνάρτηση Lennard – Jones τα κατάλληλα μεγέθη ορίζονται επιλέγοντας τις παραμέτρους σ , m και ϵ να είναι μονάδες μήκους, μάζας και ενέργειας, οπότε κάνοντας τις αντικαταστάσεις έχουμε:

Μήκος:

$$r^* \rightarrow r \sigma \quad (5.1)$$

Ενέργεια:

$$e^* \rightarrow e \epsilon \quad (5.2)$$

Χρόνος:

$$t^* \rightarrow t \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} \quad (5.3)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω η εξίσωση κίνησης (2.16) γίνεται:

$$\ddot{r}_i^* = 48 \sum_{j(\neq i)} (r_{ij}^{*-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{*-8}) r_{ij}^* \quad (5.4)$$

Και η αδιάστατη ολική κινητική (σχέση (3.21)) και δυναμική (σχέση (2.12)) ενέργεια, ανά άτομο είναι:

$$E_K^* = \frac{1}{2N_m} \sum_{i=1}^{N_m} v_i^{*2} \quad (5.5)$$

και:

$$E_U^* = \frac{4}{N_m} \sum_{1 \leq i < j \leq N_m} (r_{ij}^{*-12} - r_{ij}^{*-6}) \quad (5.6)$$

Όπου v_i είναι η ταχύτητα, N_m ο αριθμός των ατόμων και r_{ij} η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων i και j . Δηλαδή η δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων i και j είναι:

$$u_{LJ}^*(r_{ij}^*) = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^6 \right] \quad (5.7)$$

και σύμφωνα με τη σχέση (5.7) προκύπτει και η δύναμη μεταξύ των ατόμων i και j σε μονάδες μοριακής δυναμικής από τη σχέση:

$$f_{ij}(r_{ij}^*) = -\frac{\partial u_{LJ}^*(r_{ij}^*)}{\partial r_{ij}^*} = 48 \left[\frac{1}{r_{ij}^{*14}} - 0.5 \frac{1}{r_{ij}^{*8}} \right] * r_{ij}^* \quad (5.8)$$

Οι μονάδες της θερμοκρασίας είναι ϵ/k_B και επομένως κάθε βαθμός ελευθερίας συνεισφέρει $k_B T/2$ στη κινητική ενέργεια. Η θερμοκρασία σε ένα σύστημα d διαστάσεων είναι:

Από το τύπο (για $d=3$):

$$K^* = \frac{d}{2} N_m k_B^* T^* = \frac{3}{2} N_m k_B^* T^* \quad (5.9)$$

Έχουμε ότι:

$$T^* = \frac{2 K^*}{d N_m k_B^*} = \frac{1}{3 N_m k_B^*} \sum_i v_i^{*2} \quad (5.10)$$

Και τελικά καταλήγουμε:

$$T^* = \frac{1}{d N_m} \sum_i v_i^{*2} = \frac{1}{3 N_m} \sum_i v_i^{*2} \quad (5.11)$$

Έχουμε θέσει $k_B^* = 1$ έτσι ώστε οι μονάδες της μοριακής δυναμικής των θερμοκρασιών να είναι επίσης ορισμένες.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η πίεση σε μονάδες μοριακής δυναμικής γίνεται:

$$P^* = \frac{1}{d V^*} < \sum_i v_i^{*2} + 48 \sum_{i<j} \left(r_{ij}^{*-12} - \frac{1}{2} r_{ij}^{*-6} \right) > \quad (5.12)$$

Στο Πίνακα 2.4 φαίνονται τα αδιάστατα μεγέθη και η μετατροπή που γίνεται για κάθε μέγεθος από τα πραγματικά μεγέθη σε μεγέθη μοριακής δυναμικής:

	Μεγέθη μοριακής δυναμικής	Πραγματικά μεγέθη
Μήκος	r^*	$r \sigma^{-1}$
Ενέργεια	E^*	$E \varepsilon^{-1}$
Θερμοκρασία	T^*	$kb T \varepsilon^{-1}$
Χρόνος	t^*	$t \sigma^{-1} \sqrt{\varepsilon/M}$
Μάζα	m^*	$m M^{-1}$
Δύναμη	F^*	$F \sigma \varepsilon^{-1}$
Πυκνότητα	ρ^*	$\frac{\rho \sigma^3}{M}$
Πίεση	P^*	$P \sigma^3 / \varepsilon$
Ταχύτητα	v^*	$v / \sqrt{\varepsilon/M}$
Επιτάχυνση	a^*	$a \sigma M / \varepsilon$

Πίνακας 5.1 Αδιάστατα μεγέθη [19] [25]

Στη συνέχεια στο Πίνακα 5.2 παρατίθενται οι μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιούνται για τα πραγματικά μεγέθη:

Μέγεθος	Μονάδες μέτρησης στο S.I. (Πραγματικά μεγέθη)
σ (Lennard – Jones)	[meters]
ε (Lennard – Jones)	[Joule]
Θερμοκρασία	[Kelvin]
Χρόνος	[sec]
Ατομική μάζα	[kgr]
Δύναμη	[Newton]
Πυκνότητα	$\frac{[kgr]}{[m^3]}$
Πίεση	[Pa]
Ταχύτητα	$\frac{[meters]}{[sec]}$
Επιτάχυνση	$\frac{[meters]}{[sec^2]}$
Σταθερά Boltzmann (k_B)	$\frac{[Joule]}{[Kelvin]}$

Πίνακας 5.2 Μονάδες μέτρησης στο S.I.

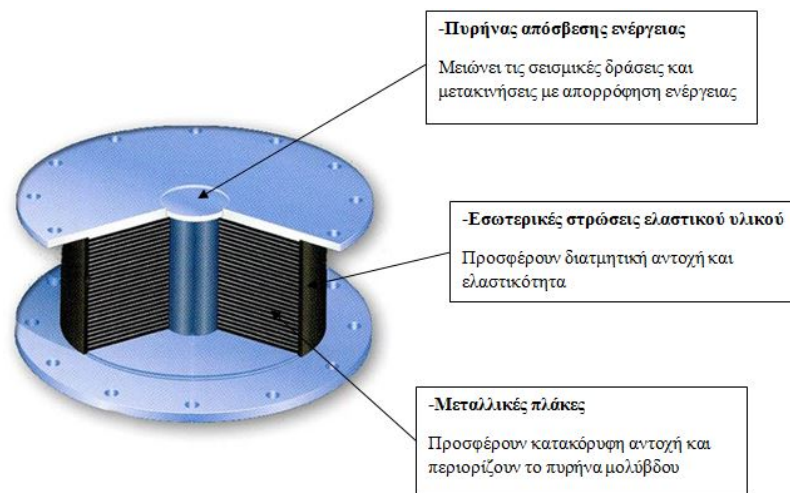
Δηλαδή η διαδικασία της προσομοίωσης θα παραμένει σταθερή και το μόνο που αλλάζει είναι οι παράμετροι σ και ε του δυναμικού Lennard – Jones που εξαρτώνται κάθε φορά από το υλικό που εξετάζεται. Έτσι κάνοντας τις αντικαταστάσεις (αδιαστατοποίηση μεγεθών) με χρήση του Πίνακα 5.1 καταλήγουμε στα αντίστοιχα μεγέθη μοριακής δυναμικής. Πάντα δηλαδή οι παράμετροι για το δυναμικό σ και ε θα γίνονται 1 καθώς επίσης και η μάζα και η σταθερά Boltzmann [19].

6 Αριθμητικές Εφαρμογές

6.1 Θλίψη ενός δοκιμίου μολύβδου

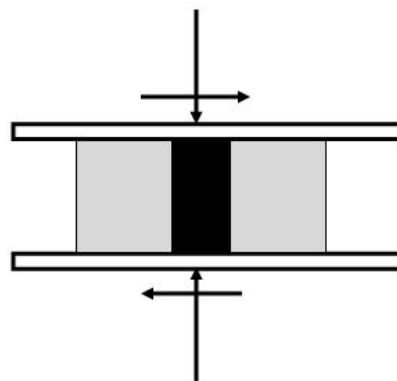
Ως πρώτη εφαρμογή, θα γίνει αριθμητικά μία θλίψη ενός δοκιμίου μολύβδου. Το δοκίμιο θα μπορούσε κάλλιστα να θεωρηθεί ότι είναι ο κύλινδρος που τοποθετείται ως πυρήνας στα ελαστομεταλλικά εφέδρανα (LRB) για σεισμική μόνωση στις κατασκευές. Δυστυχώς λόγω του πολύ μεγάλου υπολογιστικού φόρτου προσομοιώνεται μόνο το κομμάτι του πυρήνα μολύβδου.

Στην Εικόνα 6.1 φαίνεται ένα τυπικό ελαστομεταλλικό εφέδρανο καθώς και η λειτουργία των επιμέρους στοιχείων:



Εικόνα 6.1 Ελαστομεταλλικό εφέδρανο μολύβδου (LRB) [26]

Στην Εικόνα 6.2 φαίνονται οι ασκούμενες δυνάμεις πάνω σε ένα ελαστομεταλλικό εφέδρανο:



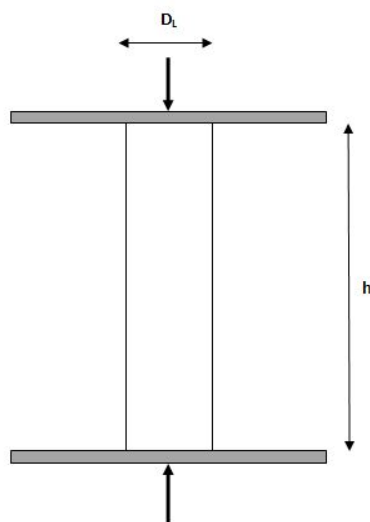
Εικόνα 6.2 Ασκούμενες δυνάμεις πάνω σε ελαστομεταλλικό εφέδρανο με πυρήνα μολύβδου (LRB)

Όπως βλέπουμε από τη παραπάνω Εικόνα 6.2 δέχεται θλίψη και διάτμηση. Ο ρόλος του μολύβδου είναι να μειώνει τις σεισμικές δράσεις και μετακινήσεις με απορρόφηση ενέργειας. Τυπικές διαστάσεις του πυρήνα μολύβδου είναι οι εξής:

$$D_L = 82 [mm] = 0.082[m] \quad (6.1)$$

$$h = 570 [mm] = 0.57 [m] \quad (6.2)$$

Όπου οι διαστάσεις φαίνονται στη παρακάτω Εικόνα 6.3:



Εικόνα 6.3 Διαστάσεις ελαστομεταλλικού εφεδράνου (LRB)

Για να αναλύσουμε το δοκίμιο αυτό σε μοριακή κλίμακα κάνοντας χρήση της μεθόδου μοριακής δυναμικής θα πάρουμε ένα ίδιο δοκίμιο με πολύ μικρότερες διαστάσεις αλλά με ίδια αναλογία ύψους προς διάμετρο. Το αρχικό δοκίμιο θα έχει λόγο πλευρών ίσο με:

$$\frac{h}{D_L} = \frac{0.57 [meters]}{0.082 [meters]} = 7.04 \quad (6.3)$$

Όποτε το δοκίμιο που θα επιλέξουμε θα είναι ένα δοκίμιο με ύψος (h) 77 [nm] και διάμετρο (D_L) 10.9 [nm] δηλαδή λόγο πλευρών ίσο με:

$$\frac{h_{nano}}{D_{L_{nano}}} = \frac{77 [nm]}{10.9 [nm]} = 7.04 \quad (6.4)$$

Ο μολύβδος γνωρίζουμε ότι έχει τις παρακάτω μηχανικές ιδιότητες για θερμοκρασία δωματίου (20° Celsius) που φαίνονται από το Πίνακας 6.1:

Όριο διαρροής	17000000 [Pa]	17 [MPa]
Μέτρο ελαστικότητας	16000000000 [Pa]	16 [GPa]
Παραμόρφωση διαρροής		0.1063% [%]
Δείκτης Poisson		0.44

Πίνακας 6.1 Μηχανικές ιδιότητες Μολύβδου [27] [28]

Επειδή ο υπολογιστικός φόρτος είναι τεράστιος, η προσομοίωση θα ολοκληρωθεί μέχρι ότου η παραμόρφωση φτάσει:

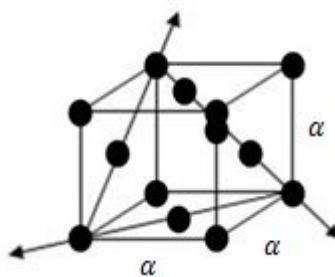
$$\varepsilon_x = \varepsilon_x^* = \frac{h_{\text{τελικό}} - h_{\text{αρχικό}}}{h_{\text{αρχικό}}} = -0.003 \text{ ή } -0.3\% \quad (6.5)$$

6.1.1 Μέθοδος προσομοίωσης

Ατομική διαμόρφωση

Η ατομική διαμόρφωση του μολύβδου είναι κρυσταλλικής μορφής, εδροκεντρωμένο κυβικό (FCC) και η φόρτιση θα πραγματοποιηθεί στο επίπεδο (111). Το επίπεδο (111) για το εδροκεντρωμένο κυβικό αποτελεί ένα από τα 12 συστήματα ολίσθησης (slip system) όπως παρουσιάστηκαν στο Πίνακα 2.4.

Επειδή η δύναμη δρα κατά τη διεύθυνση ενός συστήματος ολίσθησης οι γραμμοταξίες μετακινούνται με μεγαλύτερη ευκολία. Δηλαδή παρατηρείται ότι η πλαστική παραμόρφωση συμβαίνει με ολίσθηση σε γωνία $\pm 60^\circ$. Στη Εικόνα 6.4 φαίνεται το εδροκεντρωμένο κυβικό με το επίπεδο (111):



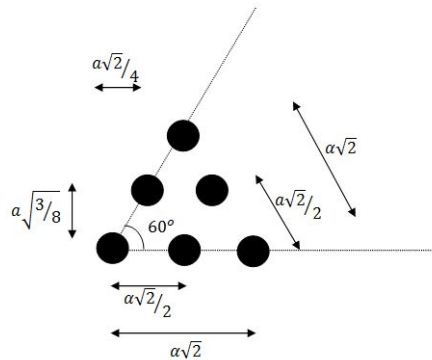
Εικόνα 6.4 Επίπεδο (111) στο FCC

Ενώ η Εικόνα 6.5 δείχνει την ατομική διαμόρφωση που θα έχει το δύο διαστάσεων δοκίμιο μας. Η απόσταση a θα είναι ίση με:

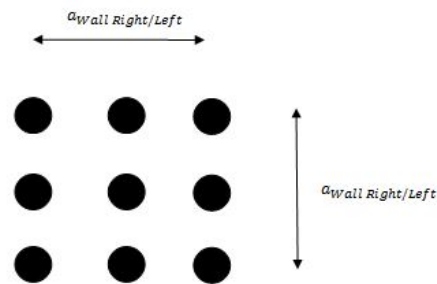
$$a = 0.495[\text{nm}] \rightarrow a^* = 1.37 \quad (6.6)$$

Αντίθετα η ατομική διαμόρφωση των ατόμων του τοίχου θα είναι ορθογωνικής μορφής όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.6 με απόσταση μεταξύ των ατόμων ίση με:

$$\alpha_{Wall\ Right/Left} = 0.495 [nm] \rightarrow \alpha_{Wall\ Right/Left}^* = 1.37 \quad (6.7)$$

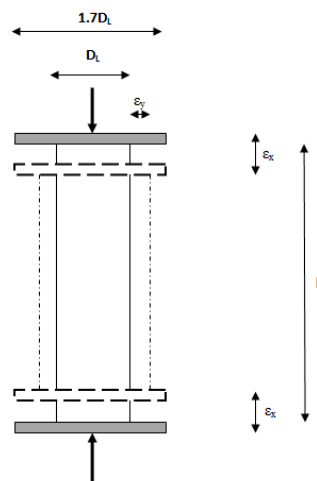


Εικόνα 6.5 Ατομική διαμόρφωση στο επίπεδο(111) για το FCC



Εικόνα 6.6 Ατομική διαμόρφωση ατόμων των δύο άκαμπτων τοίχων

Σε κάθε βήμα θα δίνεται μία δυνατή μετατόπιση κατά τη διεύθυνση x όπως φαίνεται και από την παρακάτω Εικόνα 6.7. Ο αριθμός βημάτων μέχρι παραμόρφωση 0.3% θα είναι ίσος με 14887.



Εικόνα 6.7 Θλίψη δοκιμίου επιβάλλοντας μετατόπιση

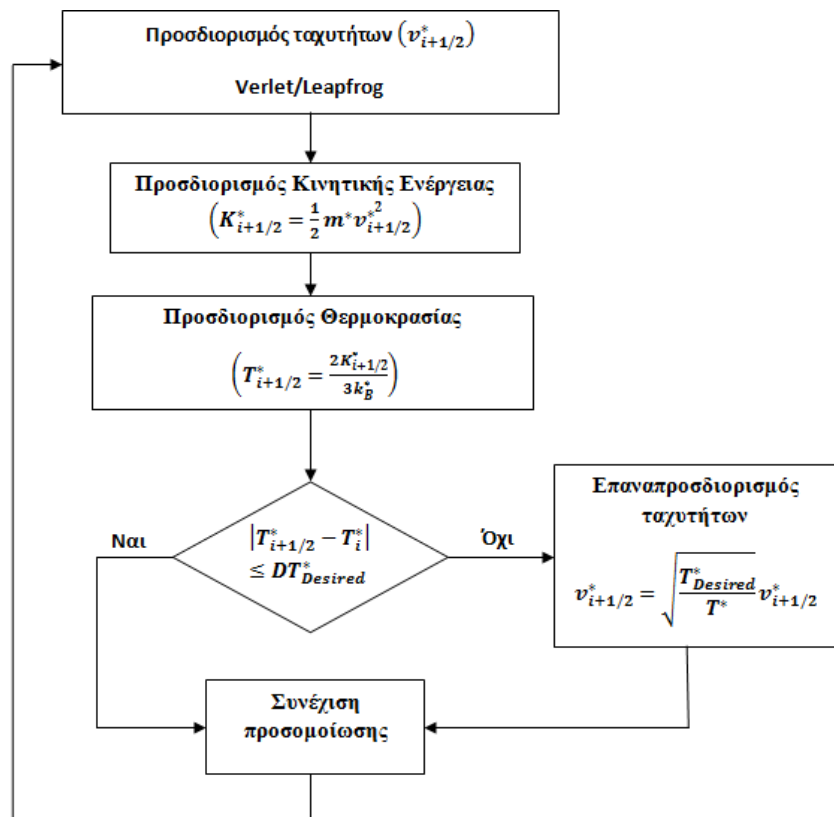
Επιλογή στατιστικού συνόλου

Κάθε προσομοίωση μοριακής δυναμικής πρέπει να ανήκει σε κάποιο στατιστικό σύνολο όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια. Στη συγκεκριμένη προσομοίωση θα επιλέξουμε το κανονικό σύνολο (canonical ensemble) (ή NVT) στο οποίο ο αριθμός των ατόμων, ο όγκος και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης.

Για να παραμείνει σταθερή η θερμοκρασία εισάγουμε στο δοκίμιο μας κάποια άτομα θερμοστάτες ώστε να κρατούν τη θερμοκρασία σταθερή στην επιθυμητή στάθμη. Στη παρακάτω Εικόνα 6.8 περιγράφεται ο αλγόριθμος με τον οποίο γίνεται η θερμοστάτηση. Αρχικά υπολογίζουμε τις ταχύτητες μέσω του αλγόριθμου χρονικής ολοκλήρωσης Leapfrog, στη συνέχεια τη κινητική ενέργεια και μέσω αυτής τη θερμοκρασία ανά άτομο.

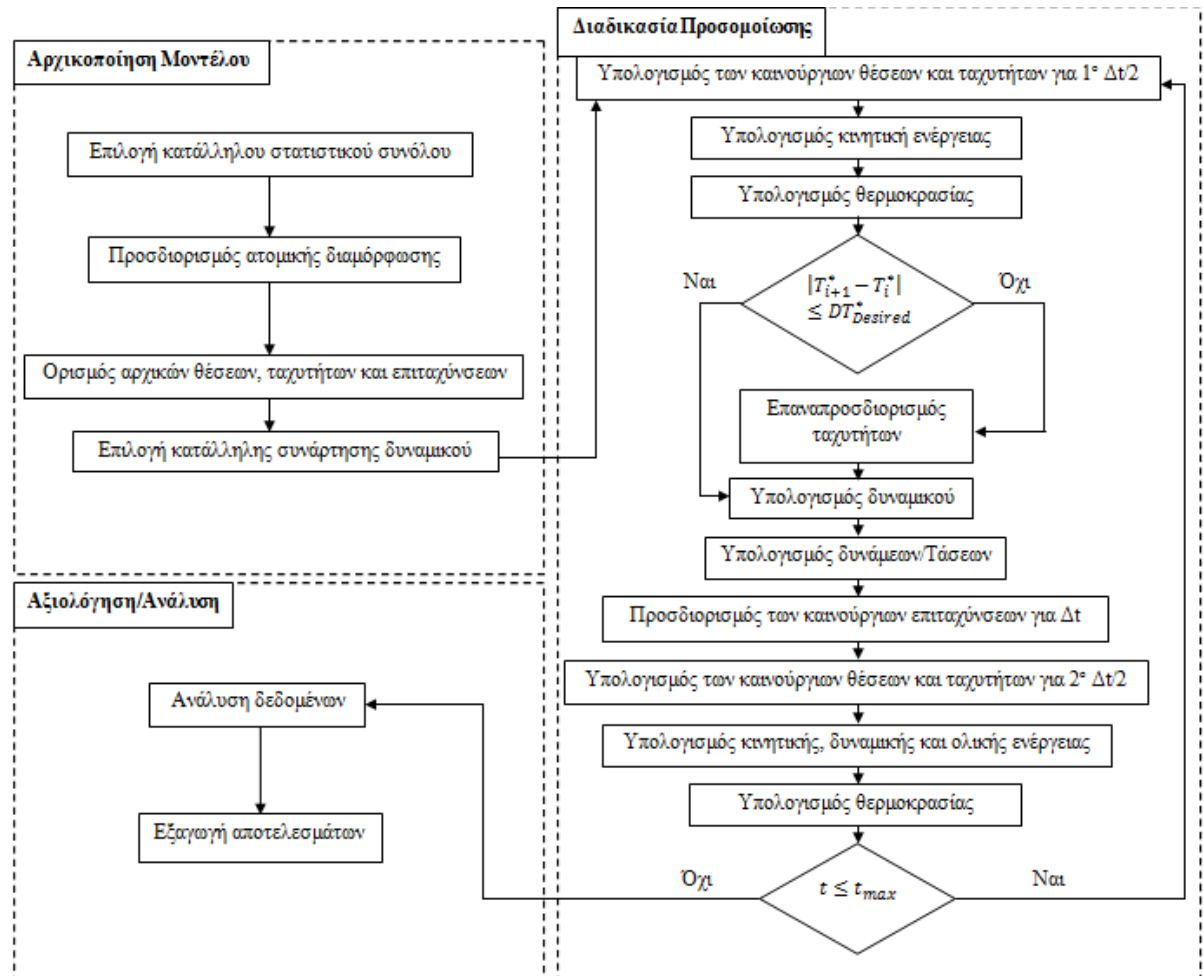
Αν η διαφορά θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη από την επιθυμητή τότε οι ταχύτητες των ατόμων επαναπροσδιορίζονται και συνεχίζεται η διαδικασία της προσομοίωσης. Στο δεδομένο παράδειγμα δεχόμαστε ότι η θερμοστάτηση θα γίνεται μόνο όταν η διαφορά θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από 3 βαθμούς Celsius.

Στην Εικόνα 6.8 φαίνεται ο αλγόριθμος θερμοστάτησης Velocity-Rescaling κατά τον οποίο οι ταχύτητες αναπροσαρμόζονται ώστε η μέση θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή.



Εικόνα 6.8 Αλγόριθμος θερμοστάτησης [29]

Στη παρακάτω Εικόνα 6.9 παρατίθεται ο μετασχηματισμένος αλγόριθμος μοριακής δυναμικής για το κανονικό στατιστικό σύνολο ή NVT:



Εικόνα 6.9 Αλγόριθμος μοριακής δυναμικής για στατιστικό σύνολο NVT

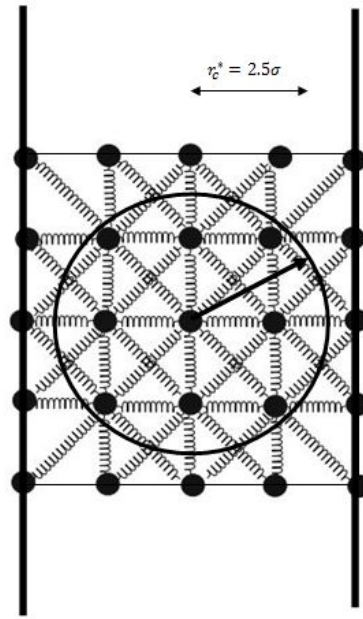
Επιλογή συνάρτησης δυναμικού

Για τη προσομοίωση θα χρησιμοποιήσουμε τη συνάρτηση δυναμικού Lennard – Jones (12-6):

$$V_{ij}^* = -4\varepsilon^* \left(\left(\frac{\sigma^*}{r_{ij}^*} \right)^6 - \left(\frac{\sigma^*}{r_{ij}^*} \right)^{12} \right) \quad (6.8)$$

Με παραμέτρους $\sigma = 3.62 * 10^{-10} [meters] = 0.362 [nm] \rightarrow \sigma^* = 1$ και $\varepsilon = 2.52 * 10^{-20} [Joule] = 0.157 [eV] \rightarrow \varepsilon^* = 1$. Η ακτίνα αποκοπής θα είναι $r_c = 2.5\sigma^*$. Αυτή η συνάρτηση δυναμικού χρησιμοποιείται και για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων του μολύβδου αλλά και για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων μολύβδου και των ατόμων των άκαμπτων τοίχων.

Στη παρακάτω Εικόνα 6.10 φαίνεται το σύστημα ελατηρίων του μοντέλου μας καθώς και η ακτίνα αποκοπής:



Εικόνα 6.10 Σύστημα ελατηρίων και ακτίνα αποκοπής [29]

Αρχικές ταχύτητες

Στα άτομα των δύο τοίχων δεξιά και αριστερά δεν μας ενδιαφέρουν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων επειδή θεωρούνται άκαμπτοι. Η αρχική ταχύτητα που δίνουμε στους δύο τοίχους είναι:

Δεξιά τοίχος

$$Velocity_{Wall\ Right} = \begin{bmatrix} -0.5 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \left[\frac{meters}{sec} \right] \rightarrow Velocity_{Wall\ Right}^* = \begin{bmatrix} -0.0018 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.9)$$

Αριστερά τοίχος

$$Velocity_{Wall\ Left} = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \left[\frac{meters}{sec} \right] \rightarrow Velocity_{Wall\ Left}^* = \begin{bmatrix} 0.0018 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

Για τη περίπτωση του δοκιμίου (bulk) ορίζονται σε όλα τα άτομα (νευτώνεια και θερμοστατικά) αρχικές ταχύτητες τιμές μόνο κατά τη διεύθυνση x και y ίσες με:

$$Velocity_{Newtonian}^* = Velocity_{Thermostat}^* = \begin{bmatrix} 2\ rand - 1 \\ 2\ rand - 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.11)$$

Δηλαδή με αρχικές τιμές ανάμεσα στο 0 και το 1. Όμως οι αρχικές ταχύτητες πρέπει να υποστούν μία μεγέθυνση **velMag** εξαιτίας της αρχικής θερμοκρασίας (σχέσεις (6.12) και (6.13)) και

κατόπιν προσαρμόζονται (σχέσεις (6.14) και (6.15)) ώστε να σιγουρευτεί ότι το κέντρο μάζας παραμένει στάσιμο.

$$velMag_{Newtonian}^* = \sqrt{D \left(1 - \frac{1}{Number_{Newtonian}}\right) T^*} \quad (6.12)$$

$$velMag_{Thermostat}^* = \sqrt{D \left(1 - \frac{1}{Number_{Thermostat}}\right) T^*} \quad (6.13)$$

$$Velocity_{Newtonian}^* = velMag_{Newtonian}^* * Velocity_{NewtonianNormalized}^* \quad (6.14)$$

$$Velocity_{Thermostat}^* = velMag_{Thermostat}^* * Velocity_{ThermostatNormalized}^* \quad (6.15)$$

Αρχικές επιταχύνσεις

Οι αρχικές επιταχύνσεις ορίζονται μηδενικές για όλα τα άτομα της προσομοίωσης δηλαδή:

$$Acceleration_{Wall\ Right/Left}^* = Acceleration_{Newtonian,Thermostat}^* = 0 \quad (6.16)$$

Τάσεις κατά τη διεύθυνση x και y

Για τον υπολογισμό των τάσεων που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της θλίψης του δοκιμίου χρησιμοποιούνται το ταυστή Virial Stress Tensor όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια και δίνεται από τη σχέση [30]:

$$\sigma_{xx}^* = \frac{1}{A^*} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{F_{ij}^*}{r_{ij}^*} (x_i^* - x_j^*)^2 \quad (6.17)$$

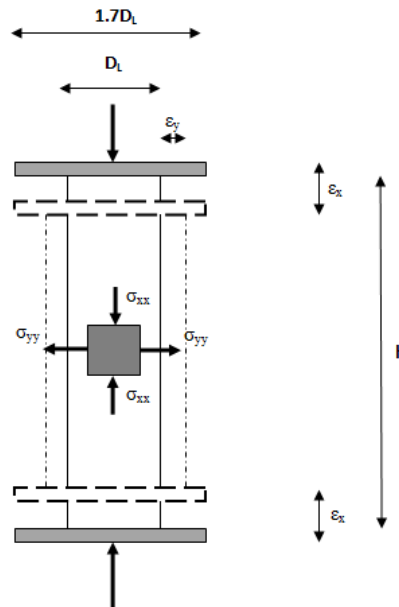
Και

$$\sigma_{yy}^* = \frac{1}{A^*} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{F_{ij}^*}{r_{ij}^*} (y_i^* - y_j^*)^2 \quad (6.18)$$

Όπου F_{ij}^* είναι η δύναμη μεταξύ των ατόμων i και j και δίνεται από τη σχέση (5.8) αφού εδώ χρησιμοποιούμε δυναμικό Lennard – Jones, r_{ij}^* είναι η απόσταση ανάμεσα στα δύο άτομα και A^* είναι το εμβαδό της περιοχής που εξετάζεται. Εδώ οι τάσεις υπολογίζονται σε μία περιοχή:

$$A^* = 0.1L_x^* * 0.1L_x^* \quad (6.19)$$

Όπου L_x^* είναι η διάσταση x του αρχικού δείγματος. Στη παρακάτω Εικόνα 6.11 φαίνεται η περιοχή υπολογισμού των τάσεων:



Εικόνα 6.11 Περιοχή υπολογισμού τάσεων

6.1.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης

Στο παρακάτω Πίνακας 6.2 φαίνονται τα αδιάστατα μεγέθη του μολύβδου και η συσχέτιση τους με τα πραγματικά μεγέθη:

Μόλυβδος	Μέγεθος Μοριακής Δυναμικής	Πραγματικό μέγεθος
(Pb)	-	-
σ (Lennard – Jones)	1	3.62^{-10} [meters]
ϵ (Lennard – Jones)	1	2.52^{-20} [Joule]
k_B	1	1.38065^{-23} $\left[\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}} \right]$
Ατομική μάζα	1	3.44063^{-25} [kgr]
Πυκνότητα	1.56	11340 $\left[\frac{\text{kgr}}{\text{m}^3} \right]$
Απόσταση a	1.37	4.95^{-10} [meters]
Μήκος	1	3.62^{-10} [meters]
Ενέργεια	1	2.52^{-20} [Joule]
Χρόνος	1	1.34^{-12} [sec]
Θερμοκρασία	0.16061	293.15 [Kelvin]
Πίεση	1	533417832 [Pa]
Δύναμη	1	6.97^{-11} [Newton]
Ταχύτητα	1	0.0036 $\left[\frac{\text{meters}}{\text{sec}} \right]$

Πίνακας 6.2 Αδιάστατα μεγέθη Μολύβδου

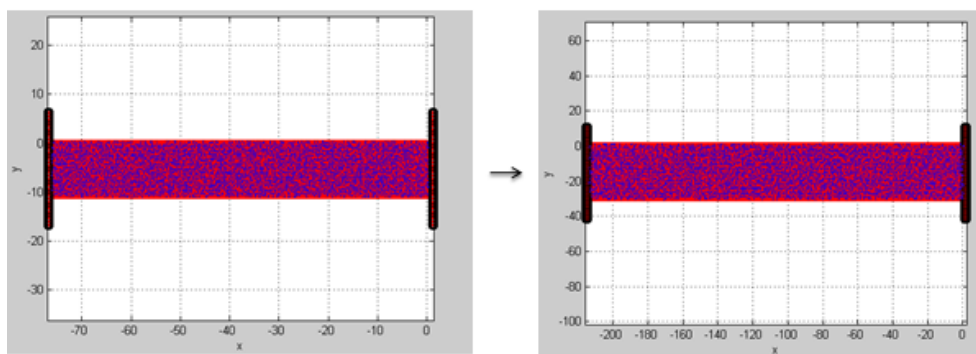
Στο Πίνακα 6.3 φαίνονται τα δεδομένα που εισάγονται στον πρόγραμμα ώστε να γίνει η προσομοίωση.

-	ΜΔ	S.I.	-
Αριθμός ατόμων κατά x		220	
Αριθμός ατόμων κατά y		36	
Αριθμός ατόμων		8140	
Διάσταση x	212.63	$7.7 * 10^{-8}$ [meters]	77 [nm]
Διάσταση y	30.20	$1.09 * 10^{-8}$ [meters]	10.9 [nm]
Πυκνότητα	1.56	$11340 \left[\frac{kgr}{m^3} \right]$	$11.34 \left[\frac{gr}{cm^3} \right]$
Απόσταση a	1.37	$4.95 * 10^{-10}$ [meters]	0.495 [nm]
Θερμοκρασία	0.16	293.15 [Kelvin]	20 [Celsius]
Ταχύτητα άκαμπτων τοίχων	0.0018	$0.5 \left[\frac{meters}{sec} \right]$	
Χρονικό βήμα ολοκλήρωσης	0.0123	$1.6485 * 10^{-14}$ [sec]	1.6485 [fs]
Συνολικός αριθμός βημάτων μέχρι παραμόρφωση 0.3%		14887	
Συνολικός χρόνος	183.11	$2.4540 * 10^{-10}$ [sec]	245.40 [ps]
Ατομική μάζα	1	$3.2707 * 10^{-25}$ [kgr]	207.2 [amu]
Σταθερά Boltzmann	1	$1.38065 * 10^{-23} \left[\frac{Joule}{kelvin} \right]$	
Κρυσταλλικός σχηματισμός		FCC	
Προσανατολισμός κρυστάλλου		(111)	
Δυναμικό Pb - Pb		Lennard - Jones (12-6)	
σ	1	$3.62 * 10^{-10}$ [meters]	0.362 [nm]
ϵ	1	$2.52 * 10^{-20}$ [Joule]	0.157 [eV]

Πίνακας 6.3 Δεδομένα προσομοίωσης 1^{ns} Εφαρμογής

Όπως φαίνεται και από τη παρακάτω Εικόνα 6.12 το δοκίμιο που εξετάζεται θα έχει διαστάσεις σε μονάδες ΜΔ:

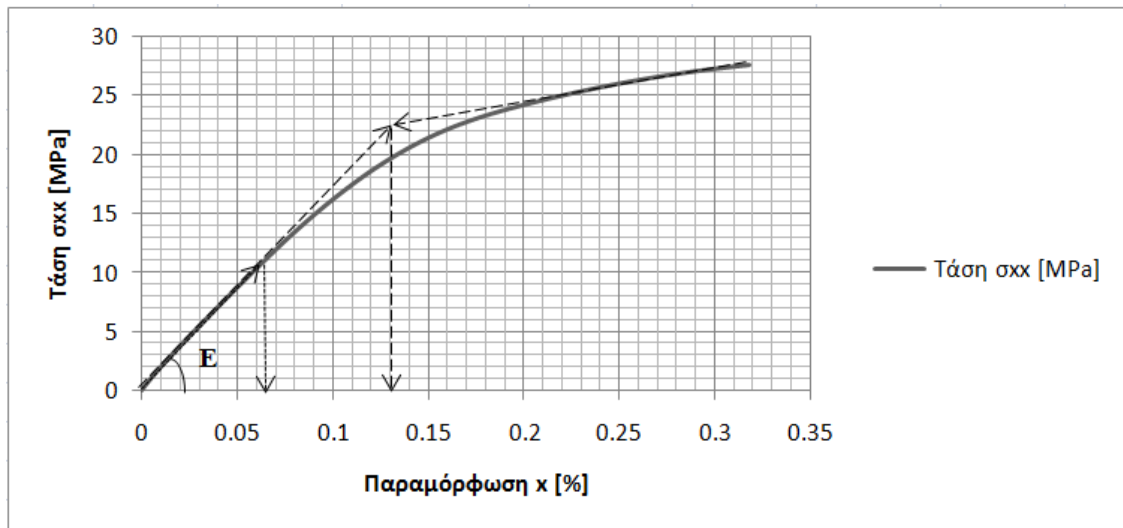
$$\frac{h_{nano}}{D_{Lnano}} = \frac{77 [nm]}{10.9 [nm]} = 7.04 \rightarrow \frac{h^*}{D_L^*} = \frac{212.63}{30.20} = 7.04 \quad (6.20)$$



Εικόνα 6.12 Μέγεθος δοκίμιου σε μονάδες ΜΔ

Στη παρακάτω Εικόνα 6.13 φαίνεται το διάγραμμα τάσεων σ_{xx} - παραμορφώσεων ε_x του δοκιμίου μολύβδου. Για να βρούμε το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζουμε τη κλίση του διαγράμματος στον ελαστικό κλάδο, δηλαδή:

$$E = \frac{11[MPa]}{0.065 [\%]} = 16.9 [GPa] \quad (6.21)$$



Εικόνα 6.13 Τάση σ_{xx} – Παραμόρφωση ε_x

Για να υπολογίσουμε το όριο διαρροής κατασκευάζουμε το αντίστοιχο διγραμμικό διάγραμμα και βρίσκουμε ότι:

$$\sigma_{xy} = 22.5 [MPa] \quad (6.22)$$

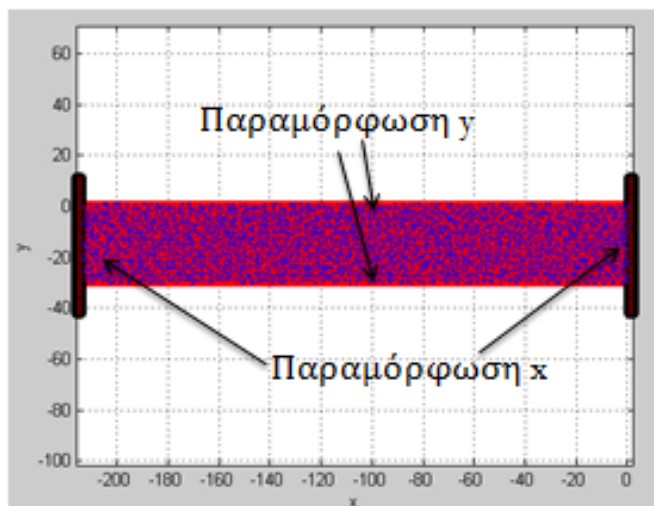
Και η παραμόρφωση διαρροής είναι:

$$\varepsilon_{xy} = 0.13 [\%] \quad (6.23)$$

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 6.1 το μέτρο ελαστικότητας του μολύβδου είναι 16 [GPa] ενώ εδώ βρέθηκε 16.9 [GPa]. Επίσης η τάση διαρροής βρέθηκε 22.5 [MPa] αντί 17 [MPa] και η παραμόρφωση διαρροής 0.13 [%] αντί 0.10 [%].

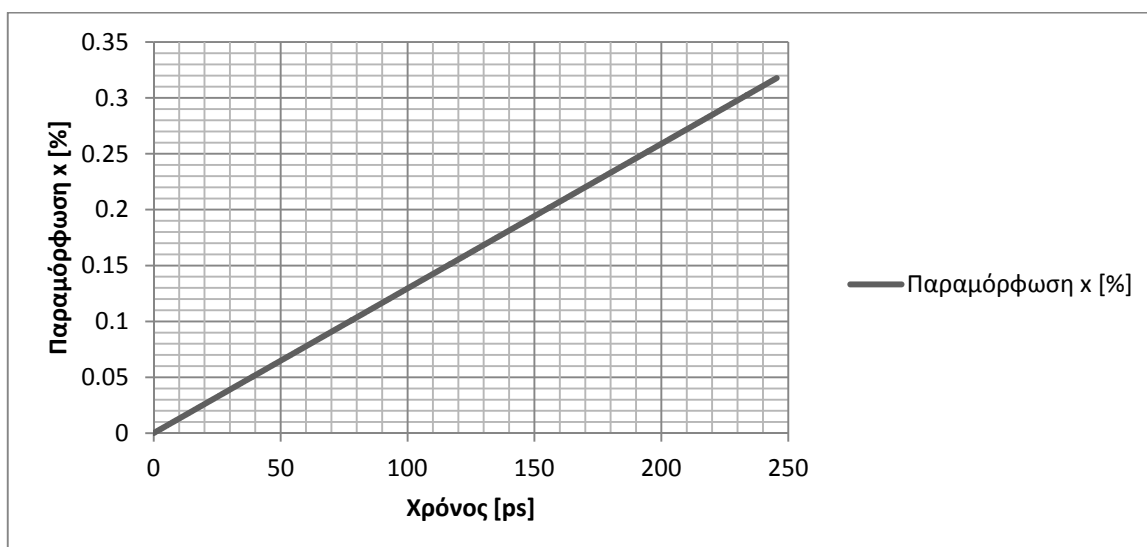
Η απόκλιση μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η προσομοίωση έγινε με μόλις 8140 άτομα και 14887 βήματα που θεωρούνται σχετικά λίγα. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και ο προσανατολισμός της κρυσταλλικής δομής και κυρίως του συστήματος ολίσθησης (111) όπου εκεί οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή [31]. Επιπλέον, οι ταχύτητα των άκαμπτων τοίχων είναι αρκετά μεγάλη πράγμα που οδηγεί σε αύξηση του ορίου διαρροής του υλικού.

Για τον υπολογισμό των παραμορφώσεων κατά x,y καθώς επίσης και του δείκτη Poisson, επιλέχθηκαν 4 άτομα, δύο ακραία κατά τη διεύθυνση x και δύο ακραία κατά τη διεύθυνση y , όπως φαίνονται και στη παρακάτω Εικόνα 6.17



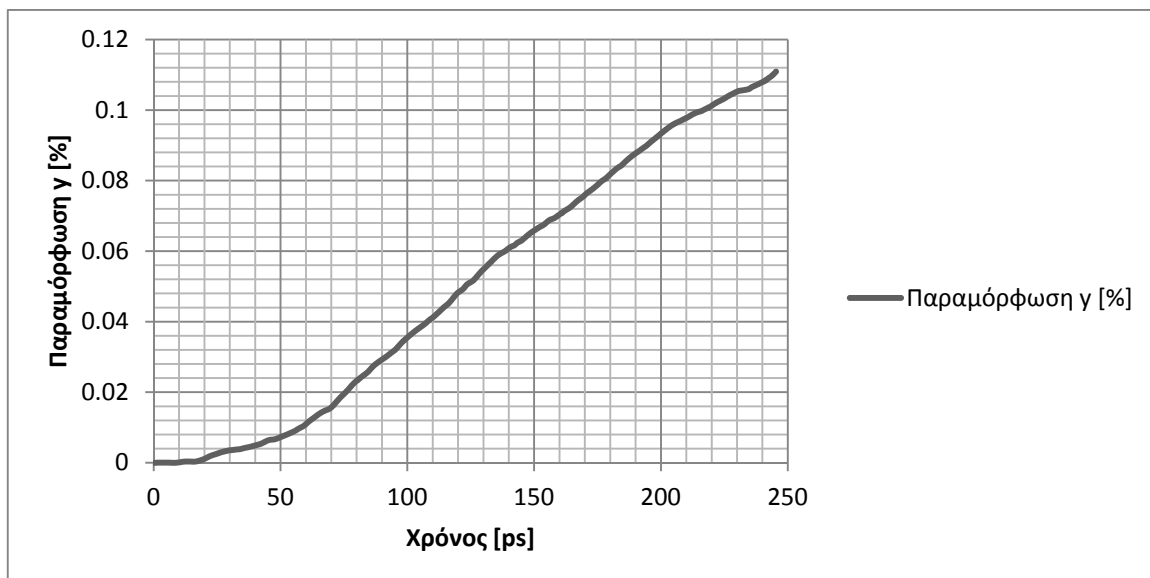
Εικόνα 6.14 Υπολογισμός παραμορφώσεων και δείκτη Poisson

Στη Εικόνα 6.15 φαίνεται πώς εξελίσσεται η παραμόρφωση κατά τη διεύθυνση x με το χρόνο. Όπως είναι λογικό είναι γραμμική επειδή οι άκαμπτοι τοίχοι που θλίβουν το υλικό έχουν σταθερή ταχύτητα.



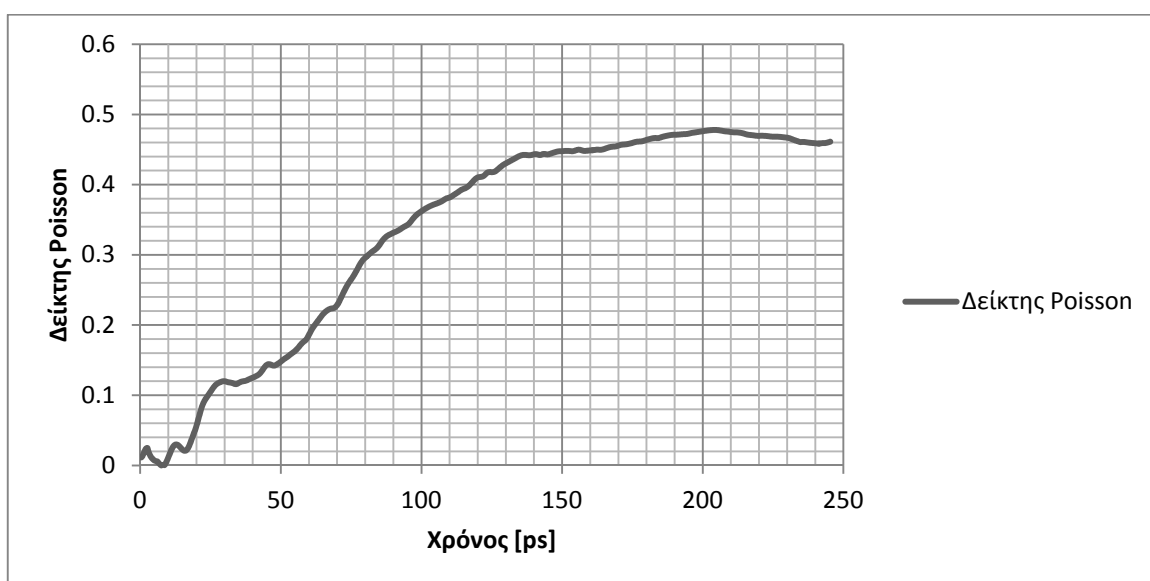
Εικόνα 6.15 Παραμόρφωση x - Χρόνο

Σε αντίθετη περίπτωση η παραμόρφωση κατά τη διεύθυνση y με το χρόνο, που φαίνεται στην Εικόνα 6.16, δεν είναι απόλυτα γραμμική αλλά στην αρχή μέχρι τα πρώτα 20 [ps] είναι αρκετά μικρή και στη συνέχεια αυξάνεται και παρουσιάζει μία γραμμικότητα από τα 50 [ps] και μετά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα μέχρι το σύστημα μας να ισορροπήσει από την επίδραση του φορτίου.



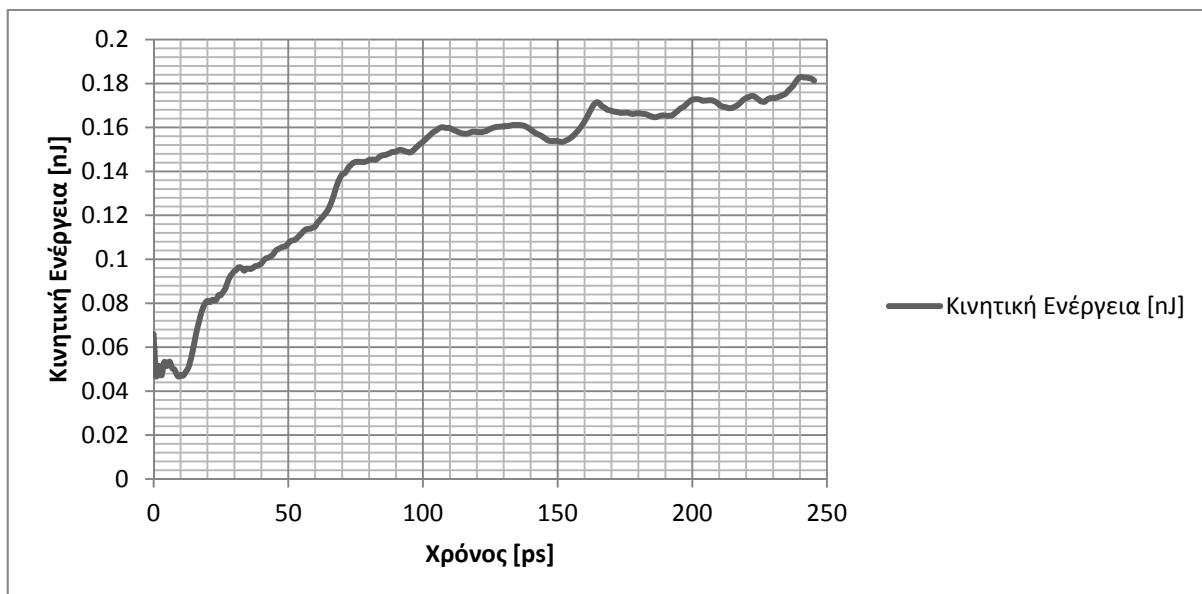
Εικόνα 6.16 Παραμόρφωση γ - Χρόνο

Στη συνέχεια, Εικόνα 6.17, φαίνεται ο δείκτης Poisson με το χρόνο. Αρχικά ο δείκτης Poisson παρουσιάζει πολύ μικρή τιμή (0 - 0.15) πράγμα που οφείλεται στη πολύ μικρή τιμή της παραμόρφωσης γ . Στη συνέχεια όμως μετά τα πρώτα 100 [ps] δείχνει να σταθεροποιείται σε 0.46 περίπου. Η απόκλιση είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη πραγματική τιμή που είναι 0.44.



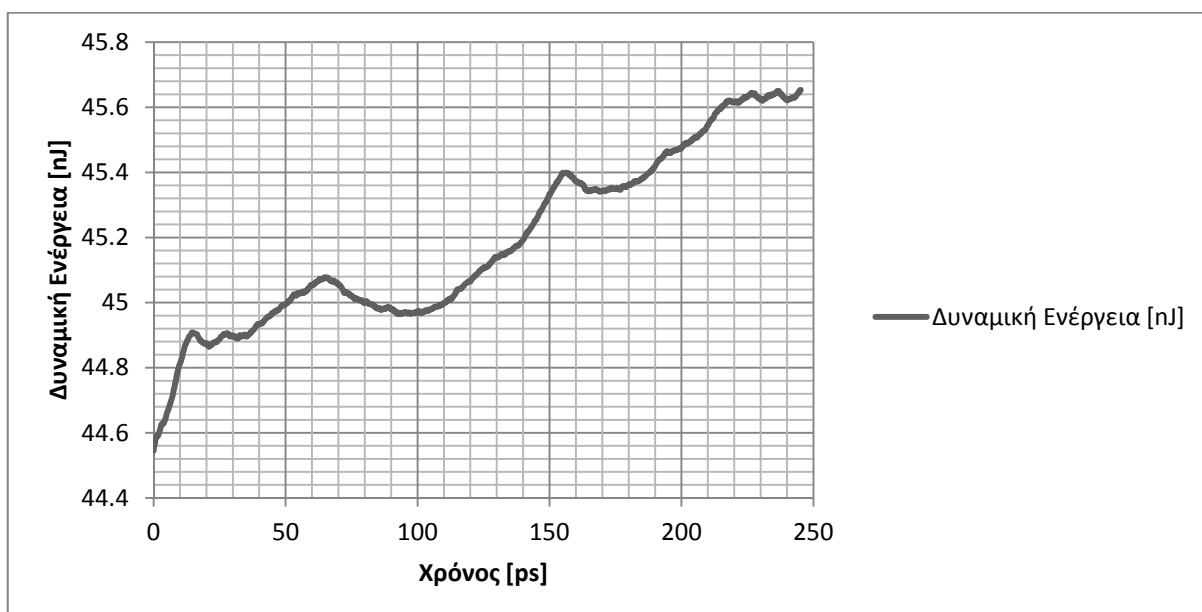
Εικόνα 6.17 Δείκτης Poisson - Χρόνο

Η κινητική ενέργεια, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.18, αρχικά παρουσιάζει μία αύξηση για τα πρώτα 100 [ps], μέχρι το σύστημα μας να ισορροπήσει, και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε τιμές γύρω από το 0.16 – 0.18 [nJ]. Αυτό οφείλεται συμβαίνει διότι στη προσομοίωση μας έχουμε χρησιμοποιήσει στατιστικό σύνολο NVT, δηλαδή σταθερή θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ μέσω της θερμοστάτησης (Βλ. Εικόνα 6.8 και Εικόνα 6.9).



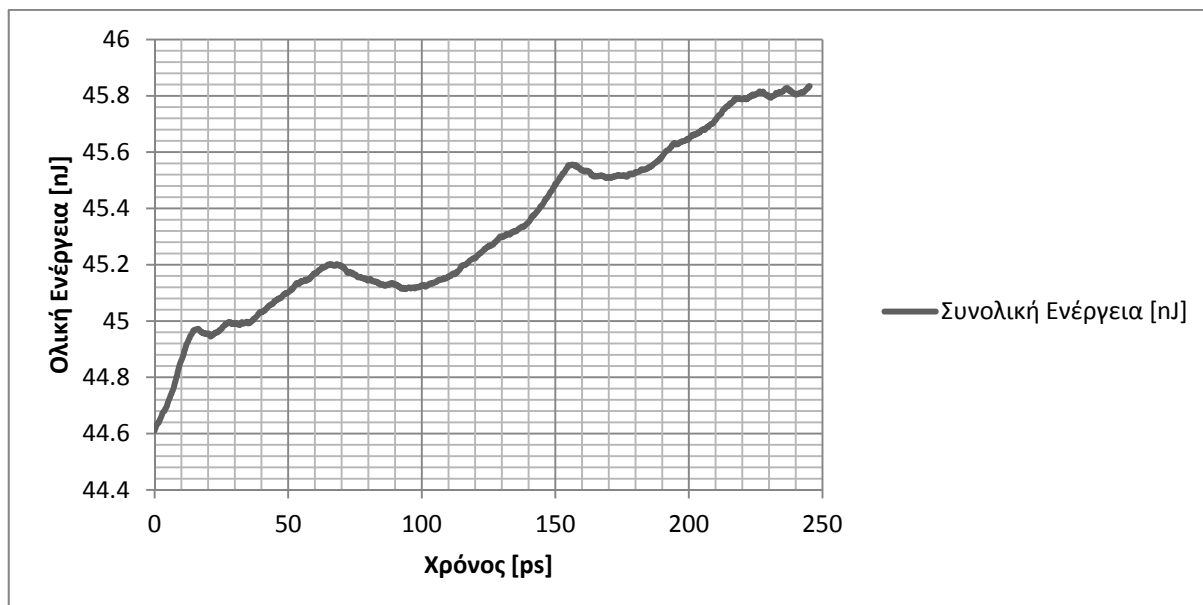
Εικόνα 6.18 Κινητική Ενέργεια - Χρόνο

Η δυναμική ενέργεια αυξάνεται καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης. Λόγω του εξωτερικού φορτίου, που επιβάλλεται από τους άκαμπτους τοίχους, η αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μειώνονται με αποτέλεσμα να αυξάνεται το δυναμικό (βλ. Εικόνα 2.35)



Εικόνα 6.19 Δυναμική Ενέργεια - Χρόνο

Όπως είναι λογικό η ολική ενέργεια που είναι το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας θα αυξάνεται επίσης όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.20:



Εικόνα 6.20 Ολική Ενέργεια - Χρόνο

6.2 Επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη πλαστική περιοχή (size effects in plasticity)

Η δεύτερη εφαρμογή θα είναι η θλίψη, ενός κρυσταλλικού υλικού δύο διαστάσεων ώστε να εξεταστεί η επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη πλαστική περιοχή (size effects in plasticity). Κατασκευάζονται οι καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων για 3 διαφορετικά δοκίμια και κατόπιν παρουσιάζεται η επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη τάση διαρροής. Τέλος τα αποτελέσματα ελέγχονται με το μοντέλο των **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011** [32].

Παρόλο που μία προσομοίωση σε δύο διαστάσεις δεν μπορεί να προβλέψει τη συμπεριφορά του ίδιου δοκιμίου σε 3 διαστάσεις, τα αποτελέσματα που μας δίνει είναι αρκετά αξιόπιστα για να αποφανθούμε με μερικούς από τους θεμελιώδεις μηχανισμούς που διέπουν τη μηχανική συμπεριφορά του συστήματος στη πλαστική περιοχή [32].

Σύμφωνα με τις κλασικές θεωρίες ελαστικότητας και πλαστικότητας, ένα υλικό με συγκεκριμένη ονομαστική αντοχή είναι ανεξάρτητο από το μέγεθος της δομής του. Για παράδειγμα, το συμβατικό όριο διαρροής ενός υλικού προβλέπει ότι ένα μεγάλο υποστύλωμα και ένα μικρό θα διαρρεύσουν στην ίδια τάση κατασκευασμένα από το ίδιο υλικό. Στη πραγματικότητα όμως, εξαιτίας της επίδρασης του μεγέθους του, το μεγαλύτερο υποστύλωμα θα διαρρεύσει σε μικρότερη τάση απ' ό,τι το μικρότερο.

Όπως είναι γνωστό οι κρύσταλλοι μπορούν να γίνουν καλύτεροι (π.χ. strain-hardening), με μεγαλύτερη αντοχή, εισάγοντας τους κάποιες ατέλειες. Καθώς ο αριθμός των ατελειών αυξάνεται, η κίνηση τους παρεμποδίζεται επομένως ενισχύεται το υλικό, δηλαδή παρατηρείται μία σκλήρυνση (hardening) [33] [34].

Στη παρούσα εφαρμογή παρουσιάζεται η κράτυνση που αναπτύσσει το υλικό λόγω των γραμμοταξιών (dislocation starvation). Πειράματα σε μονοκρυσταλλικά υλικά έχουν δείξει ότι το όριο διαρροής μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων για δοκίμια μέχρι κάποια μικρόμετρα, κρατώντας πάντα τις αναλογίες του δοκιμίου x και y σταθερές [34] [35] [36] [37] [38].

Η δομή και το μοτίβο (pattern) των γραμμοταξιών παίζουν ρόλο στη πλαστική περιοχή όμως ο υποκείμενος μηχανισμός που παρέχει αύξηση στη πλαστική περιοχή δεν έχει γίνει απόλυτα κατανοητός και αποτελεί ακόμα και σήμερα αντικείμενο έρευνας. Από την άλλη πλευρά η κλασική θεωρία του συνεχούς μέσου δεν μπορεί να λάβει υπόψη της την επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου λόγω της έλλειψης εσωτερικού μήκους, αναπτύσσοντας άλλες θεωρίες όπως οι θεωρίες βαθμίδας (gradient elasticity, plasticity) [39] [40].

Οι γεωμετρικά απαραίτητες γραμμοταξίες (Geometrically Necessary Dislocations - GND) είναι γραμμοταξίες που δημιουργούνται από μία δεδομένη παραμόρφωση που εφαρμόζουμε στο δοκίμιο μας (π.χ. θλίψη) ενώ οι στατιστικά αποθηκευμένες γραμμοταξίες (Statistically Stored Dislocations - SSD) δημιουργούνται από συσσώρευση τυχαίων γραμμοταξιών που παγιδεύονται. Οι GND δρουν ως εμπόδια στη κίνηση των SSD το οποίο οδηγεί σε επιπλέον κράτυνση. [41] [42]

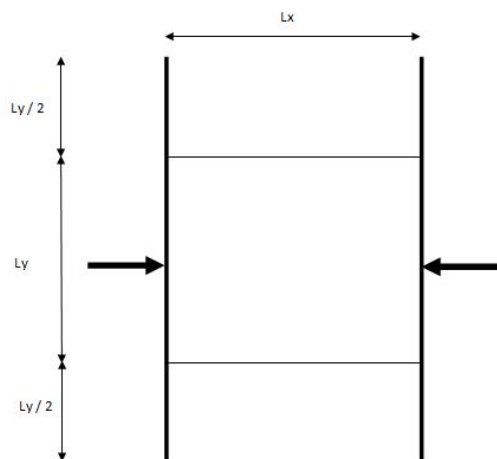
6.2.1 Μέθοδος προσομοίωσης

Ατομική διαμόρφωση

θα εξετάσουμε 3 διαφορετικά δοκίμια (2D) από το ίδιο υλικό με αναλογία διαστάσεων:

$$\frac{x}{y} = \frac{x^*}{y^*} = \frac{1}{\sqrt{3}/2} \quad (6.24)$$

Η επιλογή γίνεται ώστε να γίνει έλεγχος με ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα. Στη παρακάτω Εικόνα 6.21 φαίνονται οι διαστάσεις του θλιβόμενου δοκιμίου που θα εξεταστεί. Οι τοίχοι θα είναι 50% μακρύτεροι από τη y διάσταση του δοκιμίου σε κάθε περίπτωση:



Εικόνα 6.21 Διαστάσεις θλιβόμενου δοκιμίου

Τα τρία αυτά δοκίμια θα έχουν διαστάσεις και αριθμό ατόμων:

1^ο Δοκίμιο

$$\frac{x_1^*}{y_1^*} = \frac{80}{69} \quad (6.25)$$

$$\text{Αριθμός ατόμων 1^{ου} δοκιμίου} = 5520 \quad (6.26)$$

2^ο Δοκίμιο

$$\frac{x_2^*}{y_2^*} = \frac{100}{87} \quad (6.27)$$

$$\text{Αριθμός ατόμων 2^{ου} δοκιμίου} = 8700 \quad (6.28)$$

3^ο Δοκίμιο

$$\frac{x_3^*}{y_3^*} = \frac{120}{104} \quad (6.29)$$

$$\text{Αριθμός ατόμων 3^{ου} δοκιμίου} = 12480 \quad (6.30)$$

Η ατομική διαμόρφωση του υλικού θα είναι και πάλι κρυσταλλικής μορφής, εδροκεντρωμένο κυβικό (FCC) και η φόρτιση θα πραγματοποιηθεί στο επίπεδο (111). Το επίπεδο (111) για το εδροκεντρωμένο κυβικό αποτελεί, όπως είπαμε και προηγουμένως, ένα από τα 12 συστήματα ολίσθησης (slip system) όπως παρουσιάστηκαν στο Πίνακα 2.4. Η απόσταση a θα είναι ίση με:

$$a^* = 2 \quad (6.31)$$

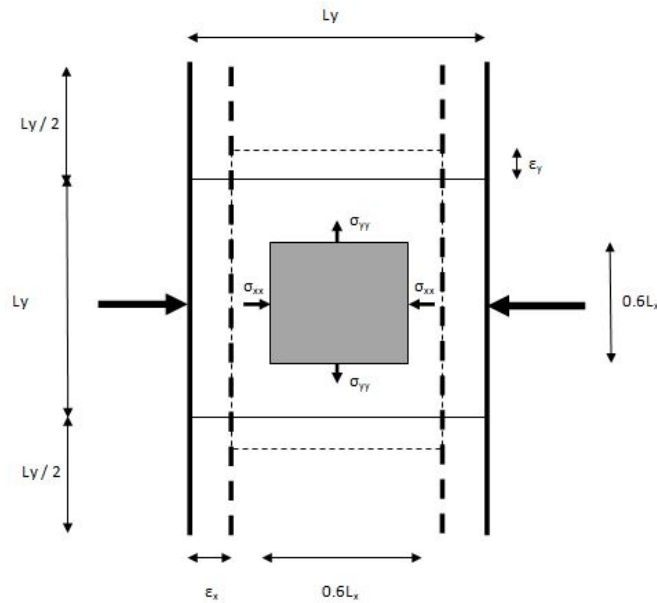
Αντίθετα η ατομική διαμόρφωση των ατόμων του τοίχου θα είναι ορθογωνικής μορφής όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.6 με απόσταση μεταξύ των ατόμων ίση με:

$$a_{Wall\ Right/Left}^* = 1.54 \quad (6.32)$$

Σε κάθε βήμα θα δίνεται μία δυνατή μετατόπιση κατά τη διεύθυνση x και οι τάσεις υπολογίζονται σε μία περιοχή:

$$A^* = 0.6L_x^* * 0.6L_x^* \quad (6.33)$$

Όπου L_x^* είναι η διάσταση x του αρχικού δείγματος. Στη παρακάτω Εικόνα 6.22 φαίνεται η περιοχή υπολογισμού των τάσεων:



Εικόνα 6.22 Περιοχή υπολογισμού τάσεων

Χρονικό βήμα ολοκλήρωσης

Η προσομοίωση ολοκληρώνεται μετά από 3370 επαναλήψεις για κάθε περίπτωση όταν η παραμόρφωση θα είναι 50%. Το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης dt δίνεται από τη σχέση:

$$dt^* = \frac{\frac{L_x^*}{4}}{\text{Velocity}_{Wall\ Right/Left}^* \cdot \text{Step}_{Total}} \quad (6.34)$$

Οπότε για κάθε περίπτωση έχουμε:

$$dt_1^* = 0.009 \quad (6.35)$$

$$dt_2^* = 0.0123 \quad (6.36)$$

$$dt_3^* = 0.014 \quad (6.37)$$

Και ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης θα είναι:

$$Time_{Total_1}^* = 0.009 * 3370 = 33.16 \quad (6.38)$$

$$Time_{Total_2}^* = 0.0123 * 3370 = 41.45 \quad (6.39)$$

$$Time_{Total_3}^* = 0.014 * 3370 = 47.18 \quad (6.40)$$

Θερμοκρασία – Σταθερά Boltzmann – Μάζα

Η θερμοκρασία που θα επιβάλλουμε στο δοκίμιο μας θα είναι:

$$T_{1,2,3}^* = 0.1 \quad (6.41)$$

Η σταθερά Boltzmann θα είναι:

$$k_B^* = 1 \quad (6.42)$$

Και η ατομική μάζα θα είναι:

$$m_{1,2,3}^* = 1 \quad (6.43)$$

Επιλογή συνάρτησης δυναμικού

Για τη προσομοίωση θα χρησιμοποιήσουμε τη συνάρτηση δυναμικού Lennard – Jones με παραμέτρους $\sigma^* = 1$ και $\varepsilon^* = 1$. Η ακτίνα αποκοπής θα είναι $r_C^* = 2.5\sigma^*$.

Αρχικές ταχύτητες

Στα άτομα των δύο τοίχων δεξιά και αριστερά δεν μας ενδιαφέρουν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων επειδή θεωρούνται άκαμπτοι. Η αρχική ταχύτητα που δίνουμε στους δύο τοίχους είναι:

Δεξιά τοίχος

$$Velocity_{Wall Right}^* = \begin{bmatrix} -0.6 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.44)$$

Αριστερά τοίχος

$$Velocity_{Wall Left}^* = \begin{bmatrix} 0.6 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.45)$$

Για τη περίπτωση του δοκιμίου (bulk) ορίζονται σε όλα τα άτομα (νευτώνεια και θερμοστατικά) αρχικές ταχύτητες τιμές μόνο κατά τη διεύθυνση x και y ίσες με:

$$Velocity_{Newtonian}^* = Velocity_{Thermostat}^* = \begin{bmatrix} 2 \text{ rand} - 1 \\ 2 \text{ rand} - 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.46)$$

Αρχικές επιταχύνσεις

Οι αρχικές επιταχύνσεις ορίζονται μηδενικές για όλα τα άτομα της προσομοίωσης δηλαδή:

$$Acceleration_{Wall\ Right/Left}^* = Acceleration_{Newtonian,Thermostat}^* = 0 \quad (6.47)$$

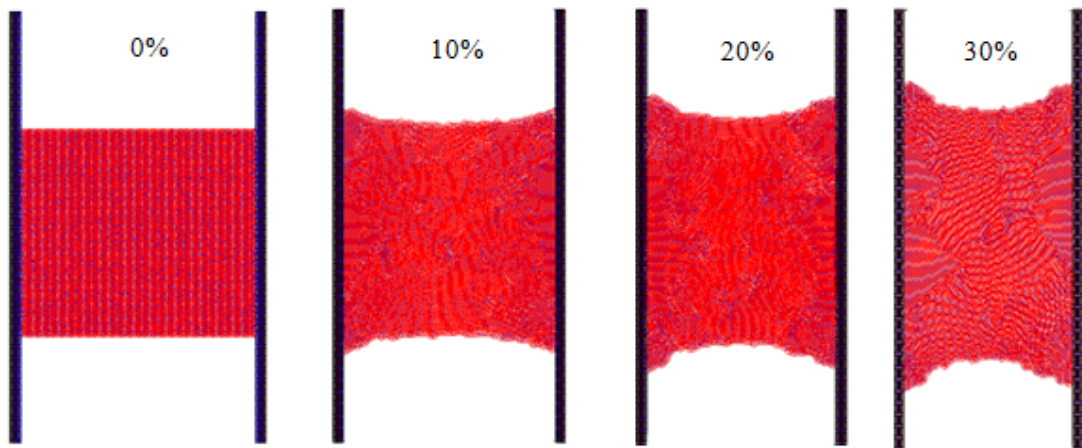
6.2.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης

Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά τα δεδομένα προσομοίωσης καθώς επίσης και τα αντίστοιχα δεδομένα σε παρενθέσεις που έδωσαν οι **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011** χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Monte Carlo:

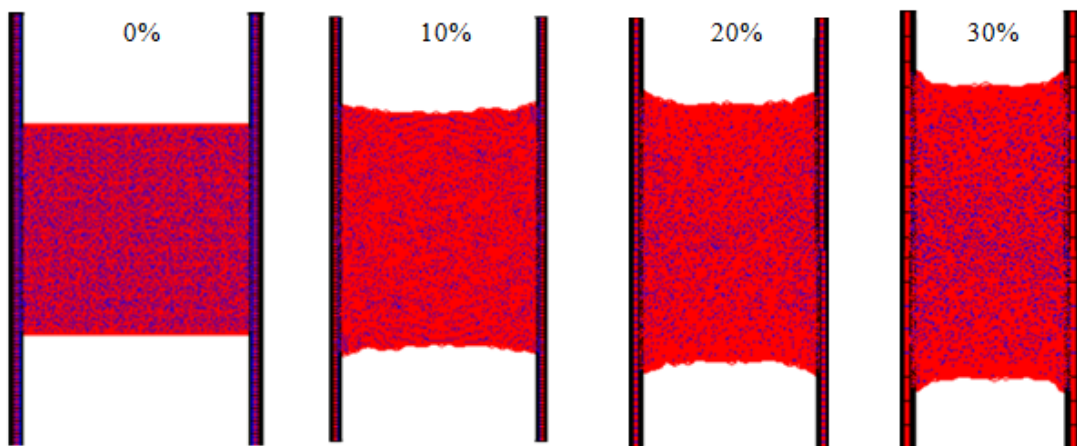
-	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3
Διάσταση x $L_x^* = \frac{L_x}{\sigma}$	80(100)	100(200)	120(300)
Διάσταση y $L_y^* = \frac{L_y}{\sigma}$	69(87)	87(173)	104(259)
Αριθμός ατόμων	5520(8700)	8700(33051)	12480(73879)
Συνάρτηση Δυναμικού	Lennard – Jones		
σ^*	1		
ϵ^*	1		
m^*	1		
k_B^*	1		
$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$	0.1		
Απόσταση $\alpha^* = \frac{\alpha}{\sigma}$	2		
Κρυσταλλική Δομή	FCC		
Προσανατολισμός Κρυστάλλου	(111)		
Ταχύτητα άκαμπτων τοιχών $v^* = \frac{v}{\sqrt{\epsilon/m}}$	0.60		
Συνολικός Αριθμός Βημάτων μέχρι θλίψη 50%	3370(8750)		
Μέθοδος Προσομοίωσης	Μοριακή Δυναμική(Monte Carlo)		

Πίνακας 6.4 Δεδομένα προσομοίωσης 2^{ης} Εφαρμογής

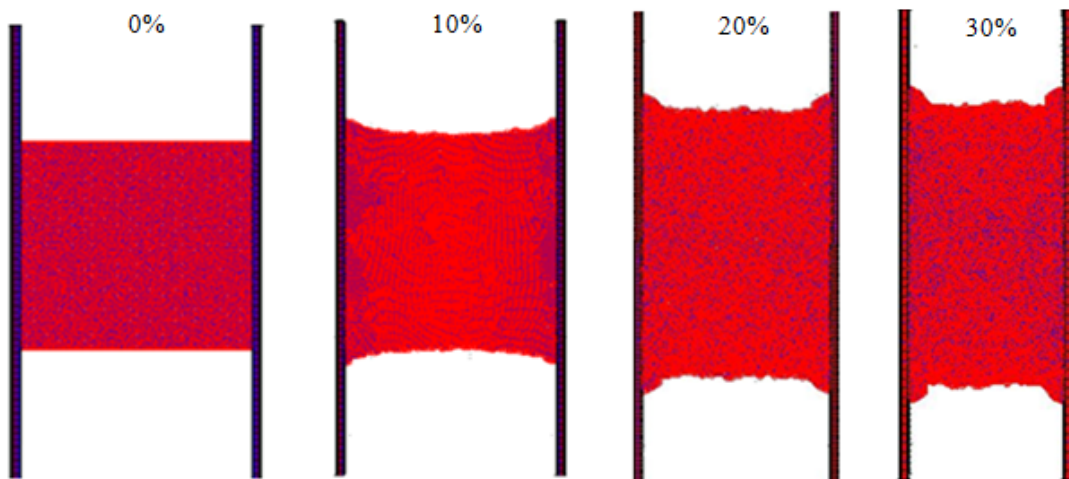
Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 6.23,Εικόνα 6.24 και Εικόνα 6.25) φαίνονται οι παραμορφώσεις 0%, 10%, 20% και 30% των τριών δοκιμίων.



Εικόνα 6.23 Παραμόρφωση 0%, 10%, 20%, 30% 1^{ου} Δοκιμίου (5520 Particles)



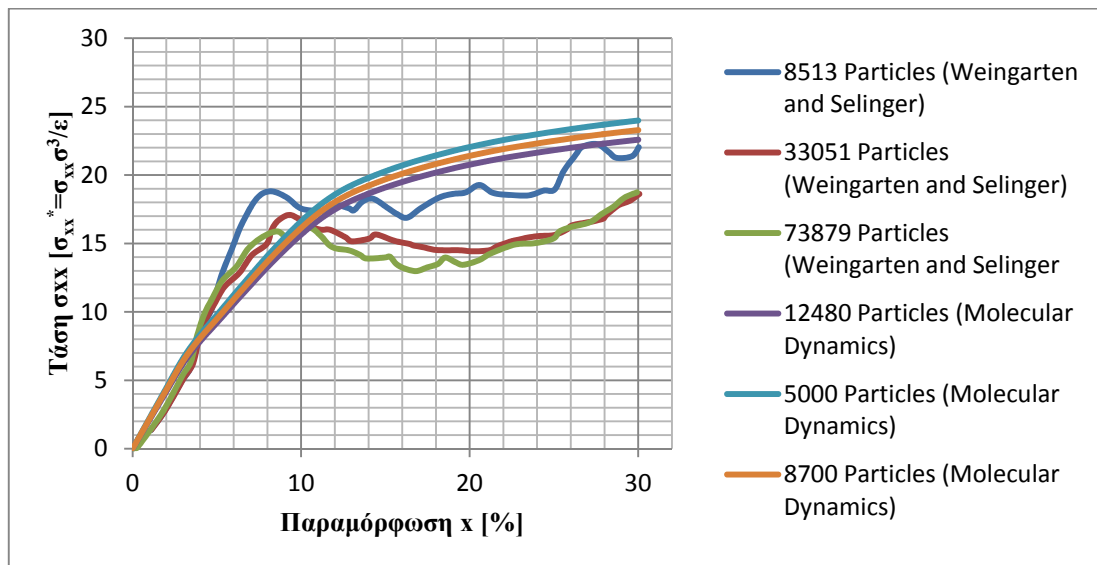
Εικόνα 6.24 Παραμόρφωση 0%, 10%, 20%, 30% 2^{ου} Δοκιμίου (8700 Particles)



Εικόνα 6.25 Παραμόρφωση 0%, 10%, 20%, 30% 3^{ου} Δοκιμίου (12480 Particles)

Όπως είναι λογικό, επειδή το δοκίμιο μας δεν περιέχει καθόλου αρχικές ατέλειες (γραμμοταξίες – dislocation sources) όλες οι γραμμοταξίες συμβαίνουν στο σύνορο ανάμεσα στο δοκίμιο και τους άκαμπτους τοίχους και κυρίως στις τέσσερις γωνίες. Παρατηρείται επίσης, σαν να διαχωρίζονται το ένα από το άλλο και να προσπαθούν να ξεφύγουν από τις ελεύθερες επιφάνειες (ελεύθερες συνοριακές συνθήκες πάνω και κάτω).

Η Εικόνα 6.26 δείχνει για τις 3 ανεξάρτητες προσομοιώσεις θλίψης, τις καμπύλες τάσεων (κατά x) – παραμορφώσεων (κατά x) για παραμόρφωση μέχρι και 30%. Όπως ήταν αναμενόμενο παρατηρείται μια επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στο όριο διαρροής, δηλαδή μικρότερο μέγεθος μεγαλύτερη τάση διαρροής. Κατόπιν τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τις καμπύλες από το μοντέλο των **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011**.



Εικόνα 6.26 Διάγραμμα τάσεων - παραμορφώσεων (Επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου)

Στο παρακάτω Πίνακας 6.5 φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα του ορίου διαρροής χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής καθώς επίσης και τα αντίστοιχα αποτελέσματα με τη μέθοδο Monte Carlo μέσα στις παρενθέσεις.

	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3
Αριθμός ατόμων	5520(8700)	8700(33051)	12480(73879)
Πάχος (διάσταση y)	69(87)	87(173)	104(259)
$L_y^* = \frac{L_y}{\sigma}$			
Όριο διαρροής	20.5(19.19)	19.6(16.82)	18.8(15.58)
$\sigma_{xx}^* = \sigma_{xx} \frac{\sigma^3}{\varepsilon}$			
Συνάρτηση ορίου διαρροής - Πάχος	$y = 50.612 * x^{-0.213}$ ($y = 44.81 * x^{-0.19}$)		

Πίνακας 6.5 Όριο διαρροής - Πάχος δοκιμίου

Το όριο διαρροής παρατηρείται όταν η παραμόρφωση φτάσει περίπου 8%. Στην ελαστική περιοχή δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές και η συμπεριφορά είναι σχεδόν η ίδια και για τα τρία δοκίμια. Στη πλαστική περιοχή όμως το 1^ο δοκίμιο παρουσιάζει τάση διαρροής 20.5 περίπου, το 2^ο

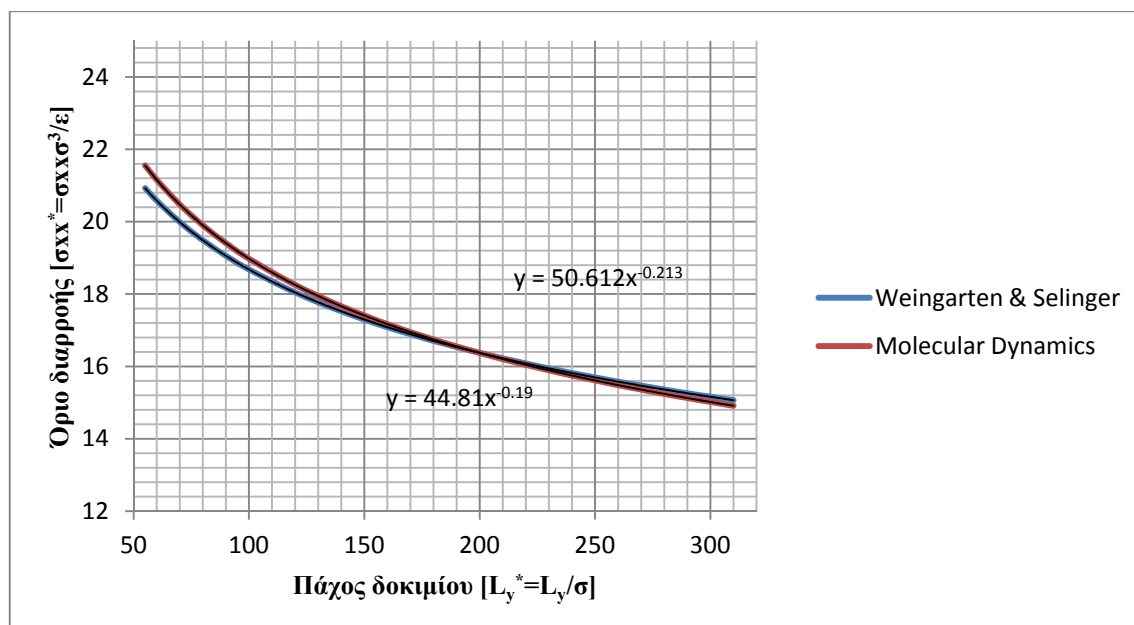
δοκίμιο 19.6 και το 3^ο 18.8. Όπως παρατηρούμαι από το Πίνακας 6.6 τα αποτελέσματα μας είναι αρκετά κοντά στα αντίστοιχα του μοντέλου με τη μέθοδο Monte Carlo.

	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3
Αριθμός ατόμων	5520	8700	12480
Πάχος (διάσταση y) $L_y^* = L_y/\sigma$	69	87	104
Όριο διαρροής $\sigma_{xx}^* = \sigma_{xx} \cdot \sigma^3/\epsilon$	20.5(20.02)	19.6(19.19)	18.8(18.54)
Συνάρτηση ορίου διαρροής - Πάχος	$y = 50.612 * x^{-0.213}$ ($y = 44.81 * x^{-0.19}$)		

Πίνακας 6.6 Σύγκριση Ορίου διαρροής MD με MC

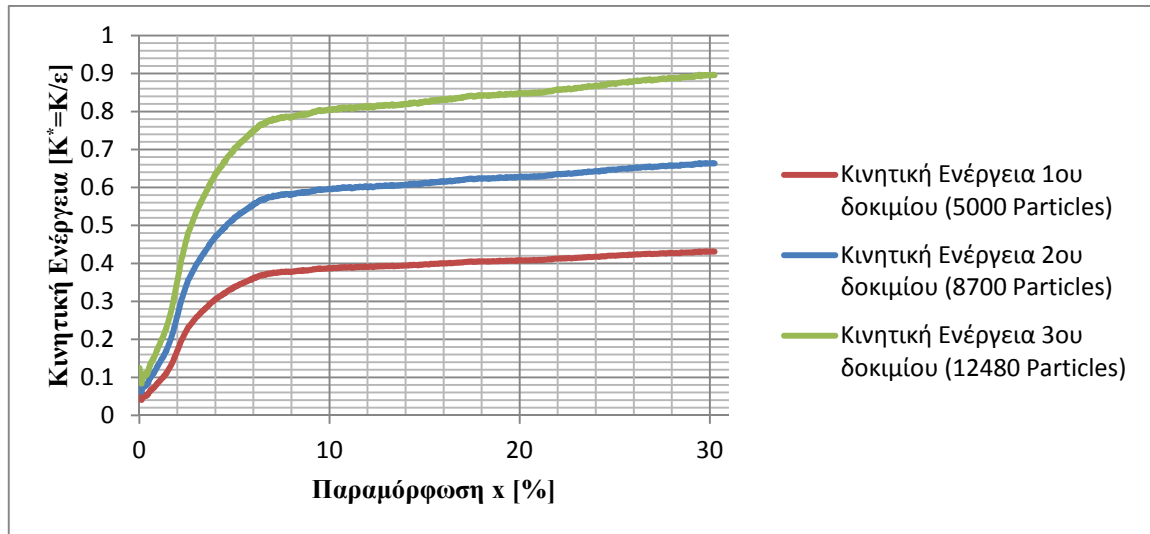
Οι αποκλίσεις οφείλονται κυρίως στο μικρό αριθμό ατόμων και βημάτων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης αφού οι **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011** είχαν χρησιμοποιήσει αντίστοιχα δεδομένα αλλά με δοκίμια αποτελούμενα από 8513, 33051 και 73879 άτομα, συνολικό αριθμό βημάτων 8750 και χρήση της μεθόδου Monte Carlo αντί της μοριακής δυναμικής.

Η Εικόνα 6.27 δείχνει τη συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα το όριο διαρροής με το πάχος του δοκίμιου (πλευρά L_y) και για τα τρία δοκίμια. Επίσης φαίνεται στο ίδιο διάγραμμα και η σύγκριση με το μοντέλο των **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011**.



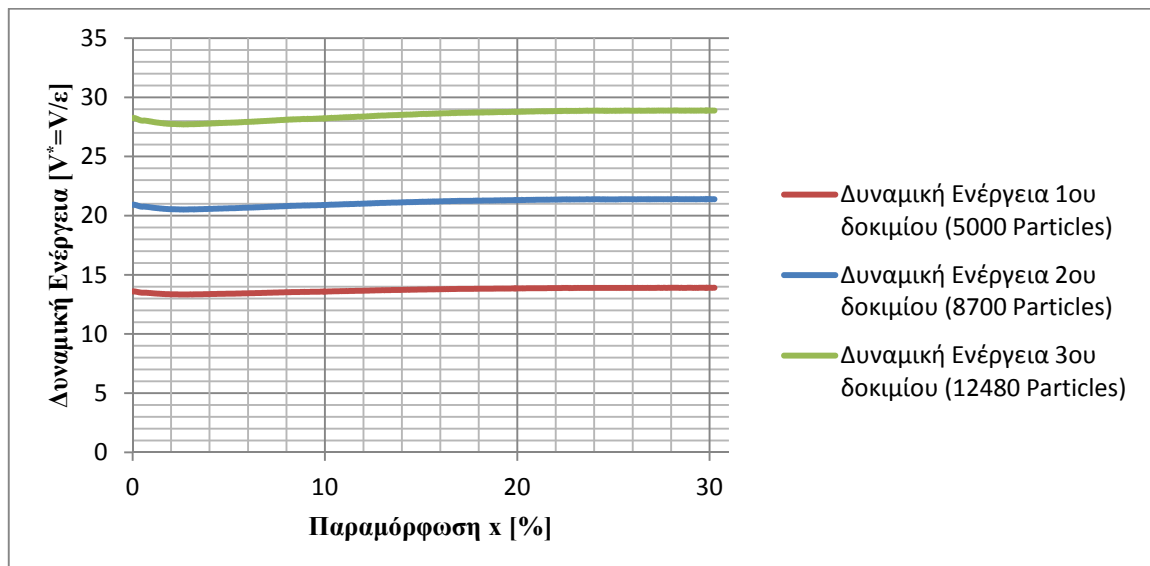
Εικόνα 6.27 Σύγκριση του μοντέλου των Weingarten & Selinger με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής

Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα της ολικής, κινητικής και δυναμικής ενέργεια με σχέση με τη παραμόρφωση και για τα τρία δοκίμια:



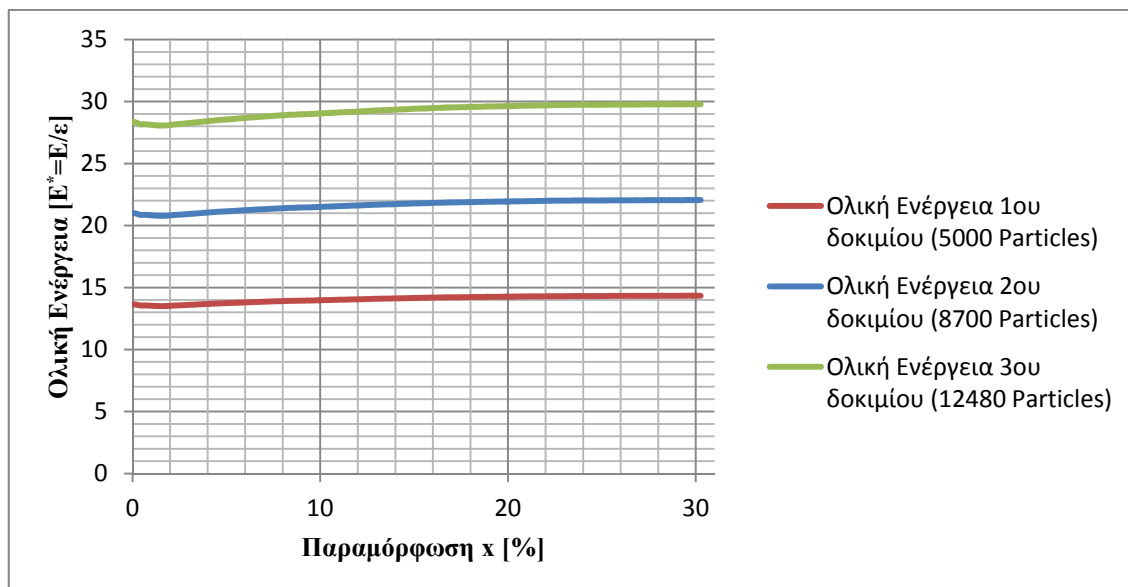
Εικόνα 6.28 Κινητική Ενέργεια 1^ο, 2^ο και 3^ο δοκιμίου

Όπως είναι λογικό η κινητική ενέργεια διατηρεί πολύ χαμηλές τιμές και ισορροπεί μετά από περίπου 400 βήματα πράγμα που οφείλεται στα θερμοστατικά άτομα τα οποία εμποδίζουν την αύξηση της θερμοκρασίας ως συνέπεια την αύξηση της κινητικής ενέργειας. Σε αντίθεση, η δυναμική ενέργεια με εξαίρεση τα 400 πρώτα βήματα στα οποία το σύστημα προσπαθεί να ισορροπήσει, ανεβαίνει. Αυτό γίνεται επειδή τα άτομα μεταξύ τους έρχονται πιο κοντά (κλείνουν τα κενά) εξαιτίας, της θλίψης που επιβάλλουμε, με αποτέλεσμα η απόσταση και ως συνέπεια οι απωστικές δυνάμεις να γίνονται πιο μεγάλες.



Εικόνα 6.29 Δυναμική Ενέργεια 1^ο, 2^ο και 3^ο δοκιμίου

Οπότε η συνολική ενέργεια που είναι $E = K + V$ θα αυξάνεται συνεχώς επειδή αυξάνεται και η δυναμική ενέργεια



Εικόνα 6.30 Ολική Ενέργεια 1^ο, 2^ο και 3^ο δοκιμίου

7 Συμπεράσματα – Δυνατότητες Αλγορίθμου

7.1 Συμπεράσματα

Η μοριακή δυναμική μέθοδος μας βοηθάει να κατανοήσουμε καλύτερα τη συμπεριφορά ενός υλικού εξετάζοντας τη συμπεριφορά του σε μικροσκοπικό επίπεδο ώστε να αποφανθούμε για κάποιους από τους θεμελιώδεις μακροσκοπικούς μηχανισμούς που επιδεικνύει κυρίως στη πλαστική περιοχή όπου οι σύγχρονες θεωρίες του συνεχούς μέσου δεν μας παρέχουν αυτή τη δυνατότητα. Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αναπτύχθηκε αλγόριθμος σε γλώσσα προγραμματισμού Matlab, επιλέγοντας το κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT), ώστε να διερευνήσουμε τη μηχανική συμπεριφορά δοκιμίων σε θλίψη.

Στη πρώτη εφαρμογή εξετάστηκε η συμπεριφορά του πυρήνα μολύβδου ενός ελαστομεταλλικού εφέρδανου (LRB) υπό θλιπτικό φορτίο και συγκεκριμένη θερμοκρασία. Παρατηρήθηκε ότι το όριο και η παραμόρφωση διαρροής εξαρτώνται από τη ταχύτητα φόρτισης καθώς επίσης, από το προσανατολισμό της κρυσταλλικής δομής και τη θερμοκρασία κατά την οποία γίνεται η προσομοίωση.

Η ταχύτητα των άκαμπτων τοίχων επιλέχθηκε αρκετά μεγάλη ώστε να αντιστοιχεί σε κρουστικό φορτίο πράγμα που οδηγεί σε αύξηση του ορίου διαρροής του υλικού. Διαπιστώθηκε ότι ο προσανατολισμός της κρυσταλλικής δομής επιδρά στην αντοχή του δοκιμίου και συγκεκριμένα για το (111) τείνει να την αυξήσει. Η δύναμη δρα στο επίπεδο (111) που αποτελεί σύστημα ολίσθησης για το εδροκεντρωμένο κυβικό (FCC). Δηλαδή οι γραμμοταξίες (dislocations) κινούνται με μεγαλύτερη ευκολία σε αυτό το επίπεδο και παρατηρείται ότι η πλαστική παραμόρφωση συμβαίνει με ολίσθηση σε γωνία $\pm 60^\circ$.

Οι κρύσταλλοι μπορούν να γίνουν ανθεκτικότεροι (π.χ. strain-hardening), με μεγαλύτερη αντοχή, εισάγοντας τους κάποιες ατέλειες. Καθώς ο αριθμός των ατελειών αυξάνεται, η κίνηση τους παρεμποδίζεται επομένως ενισχύεται το υλικό, δηλαδή παρατηρείται μία σκλήρυνση (hardening).

Σύμφωνα με τις κλασσικές θεωρίες ελαστικότητας και πλαστικότητας, η θλίψη ενός δοκιμίου από συγκεκριμένο υλικό με συγκεκριμένη ονομαστική αντοχή εξελίσσεται ανεξάρτητα από το μέγεθος. Στη πραγματικότητα όμως, εξαιτίας της επίδρασης του μεγέθους του, και παρά την ίδια πυκνότητα στη δομή του το μεγαλύτερο δοκίμιο θα διαρρεύσει σε μικρότερη τάση απ' ότι το μικρότερο.

Πειράματα σε μονοκρυσταλλικά υλικά (Fleck 1994, Ma και Clarke 1995, Nix και Gao 1998, Stolken και Evans 1998) έχουν δείξει ότι το όριο διαρροής μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων για δοκίμια μέχρι κάποια μικρόμετρα, κρατώντας πάντα τις αναλογίες του δοκιμίου x και y σταθερές

Στη δεύτερη εφαρμογή εξετάστηκε η επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη πλαστική περιοχή (size effects in plasticity) ενός κρυσταλλικού υλικού δύο διαστάσεων υπό θλιπτικό φορτίο. Επειδή τα 3 δοκίμια που εξετάστηκαν δεν περιέχουν καθόλου αρχικές ατέλειες (γραμμοταξίες – dislocation sources) όλες οι γραμμοταξίες συμβαίνουν στο σύνορο ανάμεσα στο δοκίμιο και τους άκαμπτους τοίχους και κυρίως στις τέσσερις γωνίες. Παρατηρείται επίσης, μία τάση να διαχωρίζονται

το ένα από το άλλο και να προσπαθούν να ξεφύγουν από τις ελεύθερες επιφάνειες (ελεύθερες συνοριακές συνθήκες πάνω και κάτω). Διαφορετικές συνοριακές συνθήκες στους ακραίους τοίχους και τυχαία διασπορά ατελειών στο εσωτερικό του δοκιμίου εμφανίζει διόγκωση στο μέσον [32].

Παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων για 3 διαφορετικά δοκίμια και κατόπιν παρουσιάζεται εξετάζεται η επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στη τάση διαρροής. Τέλος τα αποτελέσματα ελέγχονται με το μοντέλο των **N. Scott Weingarten και R.L.B. Selinger 2011**, που χρησιμοποίησαν παρόμοια δεδομένα προσομοίωσης κάνοντας χρήση της μεθόδου Monte Carlo. Η συσχέτιση των δύο μεθόδων είναι αρκετά καλή και αποδεικνύεται ότι υπάρχει επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου στο όριο διαρροής καθώς επίσης και στη μορφή της καμπύλης τάσεων παραμορφώσεων στη πλαστική περιοχή και με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής. Οι τυχόν αποκλίσεις οφείλονται στον πολύ μικρότερο αριθμό ατόμων, το περιορισμένο μέγεθος του δείγματος καθώς επίσης και το μικρότερο αριθμό βημάτων που δώσαμε στη προσομοίωση.

7.2 Δυνατότητες αλγορίθμου

Η μοριακή δυναμική και ο αλγόριθμος που αναπτύχθηκε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προβλήματα που αφορούν:

- Εκτίμηση του μέτρου ελαστικότητας, παραμορφώσεις και εντατική κατάσταση κατά x και y , λόγου Poisson, ορίου διαρροής και ορίου θραύσης.
- Θλίψη δοκιμίων δύο ή και τριών διαστάσεων οποιοδήποτε υλικού ακόμη και εδαφών (π.χ. για τη πρόβλεψη καθιζήσεων). Στη παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιήθηκε ανάλυση σε τρεις διαστάσεις λόγω του πολύ μεγάλου υπολογιστικού φόρτου που απαιτείται εξαιτίας του πολύ μεγάλου αριθμού ατόμων. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολυκρυσταλλικές δομές υλικών χρησιμοποιώντας κάποιο μοντέλο (π.χ. το μοντέλο του Potts και εξαρτάται από το υλικό θέλουμε να εξετάσουμε)
- Κρούση μεταξύ δύο σωμάτων. Για τη περίπτωση που οι ταχύτητες π.χ. στους άκαμπτους τοίχους ήταν αρκετά υψηλές τότε το φαινόμενο τείνει να γίνει κρουστικό.
- Επίδραση της ταχύτητας φόρτιση και της θερμοκρασίας στις καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων και πώς αυτά τα μεγέθη επηρεάζουν τη πλαστική περιοχή.
- Επίδραση του προσανατολισμού της κρυσταλλικής διαμόρφωσης π.χ. (111) ή (110) ή (100). Τα στερεογραφικά τρίγωνα δείχνουν πώς επηρεάζεται η αντοχή ενός υλικού σε σχέση με το προσανατολισμό. [31]
- Επίδραση της κρυσταλλικής διαμόρφωσης π.χ. εδροκεντρωμένο, χωροκεντρωμένο κυβικό ή εξαγωνικό καθώς επίσης και της ατομικής απόστασης που υπάρχει σε μία μοναδιαία κυψελίδα (βλ. Πίνακας 2.1, Πίνακας 2.2 και Πίνακας 2.3)
- Επίδραση των ατελειών που περιέχει το δοκίμιο μας και πώς αυτές επιδρούν στην αντοχή τους
- Επίσης υπάρχει δυνατότητα για εξαγωγή αποτελεσμάτων και σε άλλα στατιστικά σύνολα όπως μικροκανονικό (NVE) ή σύνολο Gibb's (NPT). Για τη περίπτωση του NPT είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν επιπλέον βαροστάτες.

8 Βιβλιογραφία

- [1] **Kirchner H. O., Kubin L.P., and Pontikis V., 1996** *Computer Simulation in Material Science*, NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers, Τόμ. 308.
- [2] **Büyükköztürk O., Buehler M.J., Lau D., Tuakta C., 2011** *Structural solution using molecular dynamics: Fundamentals and a case study*, International Journal of Solids and Structures, Τόμ. 48, σσ. 2131-2140.
- [3] **Ercolessi, F., 1997** A Molecular Dynamics Primer.
<http://www.emba.uvm.edu/~gmirchan/classes/EE274/Images/Articles/MD%20Primer.pdf>.
[Ηλεκτρονικό]
- [4] **Χαϊδεμενόπουλος, Γ.Ν., 2014** Η δομή των μετάλλων. http://papers.uth.gr/ekp_yliko/Ch2f.pdf.
[Ηλεκτρονικό]
- [5] **Φουρλάρης, Γ., 2014** *Τεχνολογικά Υλικά*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [6] https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/metallic_structures.htm.
[Ηλεκτρονικό] 2014.
- [7] Crystal Structure.
<http://www.physics.rutgers.edu/ugrad/389/materials%20crystal%20structure.pdf>. [Ηλεκτρονικό] 2014.
- [8] **Παπαδημητρίου, Γ., 1989** *Γενική Μεταλλογνωσία*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [9] http://www.cleanroom.byu.edu/EW_orientation.phtml. [Ηλεκτρονικό] 2014.
- [10] http://81.161.252.57/ipci/courses/technology/index_59.htm. [Ηλεκτρονικό] 2014.
- [11] **Bacon, D. Hull and D.J., 2011** *Introduction to dislocations*. Butterworth Heinemann, 978-0-08-096672-4.
- [12] **Jaeger, H. and Sanders, J.V., 1968** *Surface Structure of Defects in Crystals*. Hokkaido University : Journal of the Research institute for Catalysis, Τόμ. 16, σσ. 287-303.
- [13] <http://www.insula.com.au/>. [Ηλεκτρονικό] 2014.
- [14] **Morris, J.W., 2014** Defects in Crystals.
<http://www.mse.berkeley.edu/groups/morris/MSE205/Extras/defects.pdf>. [Ηλεκτρονικό]
- [15] <http://web.nchu.edu.tw/>. [Ηλεκτρονικό]

- [16] **Indacochea, J.E., 2014** Dislocation and Plastic Deformation.
<http://www.uic.edu/classes/cemm/cemm470/CEMM%20470%20Dislocations%20&%20Plastic%20Deformation.pdf>. [Ηλεκτρονικό]
- [17] **Zhigilei, L., 2014** Introduction to Atomistic Simulations.
<http://people.virginia.edu/~lz2n/mse627/notes/Boundary.pdf>. [Ηλεκτρονικό]
- [18] **Martini, A., 2014** Short Course on Molecular Dynamics Simulation.
https://nanohub.org/resources/7573/download/Martini_L1_Introduction.pdf. [Ηλεκτρονικό]
- [19] **Rapaport, D.C., 2004** *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2nd Edition, Cambridge University Press, 978-0-511-19448-1.
- [20] **Elimelech M., Gregory J., Jia X. and Williams R.A., 1995** *Particle Deposition and Aggregation*, Butterworth Heinemann, 978-0-7506-7024-1.
- [21] **Zhao, Y., 2014** Brief Introduction to the Thermostats.
<http://www.math.ucsd.edu/~ylzhao/ResearchNotes/ResearchNote007Thermostat.pdf>.
 [Ηλεκτρονικό]
- [22] **Verlet, L., 1967** *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Physical Review, Τόμ. 159, σσ. 98-103.
- [23] **Haile, J.M., 1992** *Molecular Dynamic Simulation*, Wiley-Interscience, 978-0471184393.
- [24] **Hoover G., Ciccotti G., 1986** *Molecular Dynamic Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, Elsevier Science Publishing Company, 978-0444870339.
- [25] **Jabbarzadeh, A. and Tanner, J., 2006** *Molecular Dynamics Simulation and its Application to Nano-Rheology*, Rheology Reviews, σσ. 165-216.
- [26] <http://structurae.net/products-services/lastolrb-lead-rubber-bearing>. [Ηλεκτρονικό] 2014.
- [27] **Goodno, J and Gere, M., 2012** *Mechanics of Materials*, Cengage Learning, 978-1111577735.
- [28] **Y., Tamarin., 2002** *Atlas of stress - strain curves*, ASM International, 978-0871707390.
- [29] **Griebel M., Knapek S. and Zumbusch G., 2007** *Numerical Simulation in Molecular Dynamics: Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications*, Springer, 978-3642057769.
- [30] **Tsai, D.H., 1978** *The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics*, The Journal of Chemical Physics, Τόμ. 70, σσ. 1375-1382.
- [31] **Salehinia, I. and Bahr, D.F., 2013** *Crystal orientation effect on dislocation nucleation and multiplication in FCC single crystal under uniaxial loading*, International Journal of Plasticity, Τόμ. 52, σσ. 133-146.

- [32] **Weingarten, N.C. and Selinger, R., 2011** *Atomistic simulation studies of size effects in plasticity: compression of single- and polydomain crystals in two dimensions*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Τόμ. 19, σσ. 1-10.
- [33] **Greer, J.R. and Nix, W.D., 2006** *Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation*, The American Physical Society, Τόμ. 79, σσ. 2454101-2454106.
- [34] **Greer, J.R. Oliver, W. Nix, W., 2005** *Size dependence of mechanical properties of gold at the sub-micron scale*, Applied Physics A - Material Science & Processing, Τόμ. 53, σσ. 1821-1830.
- [35] **Fleck, N.A. Muller, G.M. Ashby, M.F. and Hutchinson, J.W., 1993** *Strain gradient plasticity: Theory and experiment*, Acta Materialia, Τόμ. 42, σσ. 475-487.
- [36] **Qing, M. and Clarke, D., 1995** *Size dependent hardness of silver single crystals*, Journal of Materials Research Society, Τόμ. 10, σσ. 853-863.
- [37] **Nix, W.D. and Gao, H., 1998** *Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Τόμ. 46, σσ. 411-425.
- [38] **Aifantis, E.C., 1998** *Strain gradient interpretation of size effects*, International Journal of Fracture, Τόμ. 95, σσ. 299-314.
- [39] **Weingarten, N.C. and Selinger, R., 2007** *Size effects and dislocation patterning in two-dimensional bending*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Τόμ. 55, σσ. 1182-1195.
- [40] **Gao, H. Huang, Y. Nix, W.D. and Hutchinson, J.W., 1998** *Mechanism - based strain gradient plasticity I. Theory*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Τόμ. 47, σσ. 1239-1263.
- [41] **Gao, H. and Yonngang, H., 2012** *Geometrically necessary dislocation and size-dependent plasticity*, Scripta Materialia, Τόμ. 48, σσ. 113-118.
- [42] **Rezvanian, O. Zikry, M.A. and Rajendran, A.M., 2007** *Statistically stored, geometrically necessary and grain boundary dislocation densities: microstructural representation and modelling*, Proceedings of the royal society, Τόμ. 463, σσ. 2832-2853.

