



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Κωνσταντίνου Β. Ψιλλού

**Υπολογισμός σημείου τήξης του καθαρού κρυολίθου μέσω προσομοίωσης
μοριακής δυναμικής**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ

Αθήνα 2022

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Κωνσταντίνου Β. Ψιλλού

**Υπολογισμός σημείου τήξης του καθαρού κρυολίθου μέσω προσομοίωσης
μοριακής δυναμικής**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ανθιμος Ξενίδης, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Σπυρίδων Παπαευθυμίου, Αν. Καθηγητής

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής

Αθήνα 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Άνθιμου Ξενίδη του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ, τον οποίο και θέλω να ευχαριστήσω βαθύτητα για την πολύτιμη βοήθεια και ιδιαίτερα για το αμέριστο ενδιαφέρον που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα Κωνσταντίνο Μπέτση για την βοήθεια που μου παρείχε στα πλαίσια των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Δρ. Κωνσταντίνο Καραλή για την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγηση του στα πρώτα μου βήματα στην Μοριακή Δυναμική. Χωρίς την συνδρομή του, η επιτυχής ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας δεν θα ήταν εφικτή. Τον ευχαριστώ για την άψογη συνεργασία καθώς και για τις συμβουλευτικές συζητήσεις όσον αφορά την συνέχιση της ακαδημαϊκής μου εκπαίδευσης.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Σπύρο Παπαευθυμίου και τον Καθηγητή κ. Δημήτρη Πάνια, για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και τον χρόνο που διέθεσαν για να μελετήσουν και να προτείνουν τρόπους για τη βελτίωση της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την κατανόηση και την στήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις αποτελούν πλέον ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα εργαλεία στη σύγχρονη επιστήμη. Είναι γεγονός πως ελάχιστες από τις εξισώσεις που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή του φυσικού κόσμου λύνονται αναλυτικά. Ακόμα και οι φαινομενικά απλές εξισώσεις της Νευτώνειας Μηχανικής δεν δίνουν αναλυτική λύση για στοιχειώδη προβλήματα όπως αυτό των τριών σωματιδίων. Έτσι, μέσω των υπολογιστικών προσομοιώσεων παρέχεται η δυνατότητα επίλυσης των εξισώσεων που περιγράφουν τα επιμέρους στοιχεία ενός συστήματος αριθμητικά, σε εξαιρετικά μικρό χρονικό διάστημα, εκεί όπου η αναλυτική επίλυση δεν κατέστη δυνατή.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η μέθοδος προσομοίωσης της Μοριακής Δυναμικής και συγκεκριμένα αναλύεται η εφαρμογή της στο άλας κρυσταλλικού (Na₃AlF₆). Όσον αφορά την μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής, χρησιμοποιείται κατά κόρον για τη διερεύνηση της δομής στερεών, υγρών αλλά και αερίων. Μέσω του υπολογισμού των δυνάμεων που ασκούν τα άτομα σε ένα μοριακό σύστημα, αναλύεται η κίνηση τους. Έχοντας συγκεντρώσει αρκετές πληροφορίες για την κίνηση των μεμονωμένων ατόμων, είναι δυνατό να συμπυκνωθούν όλες οι πληροφορίες χρησιμοποιώντας την μέθοδο της Στατιστικής Μηχανικής για να προβλεφθεί η δομή, η θερμοδυναμική και οι ιδιότητες μεταφοράς του προς μελέτη συστήματος.

Το άλας κρυσταλλικού (Na₃AlF₆) εμφανίζει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον μιας και συμμετέχει στην ηλεκτρολυτική διαδικασία παραγωγής του αλουμινίου μειώνοντας σημαντικά το σημείο τήξης του. Είναι γνωστό, πως το οξείδιο του αλουμινίου τήκεται πάνω από τους 2000°C, ενώ με την προσθήκη κρυσταλλικού στην παραγωγική διαδικασία το σημείο τήξης μειώνεται σημαντικά γύρω στους 970°C, επιφέροντας έτσι μια εξαιρετική μείωση κατανάλωσης ενέργειας κατά την ηλεκτρόλυση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μέσω του προγραμματιστικού σε περιβάλλον LAMMPS με στόχο τον

προσδιορισμό του σημείου τήξης του καθαρού κρυολίθου και την πρόβλεψη της δομής τόσο του κρυστάλλου όσο και του τήγματος Na_3AlF_6 . Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 1000K-1500K ακολουθώντας βήμα 10K, έχοντας ως σκοπό τον υπολογισμό της πυκνότητας για κάθε θερμοκρασία. Έτσι, μέσω απεικόνισης της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία με την βοήθεια διαγράμματος, παρατηρήθηκε αλλαγή στην κλίση του γραφήματος που προσδιορίζεται ως το σημείο μετάβασης από την στερεά στην υγρή φάση. Η τιμή υπολογίστηκε $T_m=1280\text{K}$ και ανταποκρίνεται στην πειραματική τιμή $T_m=1284\text{K}$. Τέλος, όσον αφορά την δομή του κρυστάλλου όσο και του τήγματος, φάνηκε πως το κυρίαρχο σύμπλοκο σε μικρές ακτίνες αποκοπής είναι το AlF_6^{3-} με χαρακτηριστική οκταεδρική δομή, ενώ μερικά από τα ιόντα F^- δρουν ως γέφυρες συνένωσης ιόντων Al^{3+} .

Λέξεις Κλειδιά : Υπολογιστικές Προσομοιώσεις, Μοριακή Δυναμική, Άλας Na_3AlF_6 , Σημείο Τήξης

Abstract

Computational Simulations have been one of the most widely-used tools in Science. It is a fact that very few of the equations which have been developed to describe the natural world can be resolved explicitly. Even the equations of the Newton Engineering, which are seemingly simple, cannot give an analytical solution to fundamental problems such as that of the three particles. Therefore, using calculating comparisons, equations describing numerically each one of the elements of a system can be resolved in a very short time when an analytical resolution could not be applied.

In this dissertation, the method of Molecular Dynamics simulation method is presented and, more specifically, its implementation on cryolite (Na_3AlF_6) is analyzed. As far as the method of Molecular Dynamics is concerned, it is mainly used in examining the structure of solid, liquid as well as gas particles. Calculating the forces that the atoms exert on a molecular system, their movement can be analyzed. Having collected sufficient information about the movement of individual atoms, it is very possible that using the method of Statistics Engineering all this information can be used to foresee the structure, thermodynamics and qualities of the specific system to be studied.

Cryolite is technologically interesting as it participates in the electrolytic procedure of aluminium production decreasing significantly its point of melting. It is well-known that the aluminium oxide melts at over 200C while by adding cryolite in the whole procedure, melting decreases at about 970C, thus resulting to a significant decrease of energy consumption during the electrolysis process.

Within the present dissertation, simulations of Molecular Dynamics were realized through the programming environment of LAMMPS, aiming at defining the melting point of pure cryolite as well as anticipating the structure of both the crystal and the melting part Na_3AlF_6 . The simulations were realized at a temperature range of 1000K – 1500K, following step 10K and aiming at calculating the density for each temperature. Thus, using a diagram to depict the density in connection to the temperature, a change is observed in the turn/decline of the graph, which is defined as the point of transition

from the solid to the liquid stage. The rate/percentage was estimated at $T_m=1280\text{K}$ and it responds to the experimental rate of $T_m=1284\text{K}$. Finally, as far as the structure of the crystal and of the melting element is concerned, it was clear that the dominant complex in small cutting rays is AlF_6^{3-} , which has a very typical octahedral structure while some of the F ions play the role of bridges for Al^{3+} ions.

Key Words : Computation Simulations, Molecular Dynamics, Na_3AlF_6 , Melting Point

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Abstract	iv
Περιεχόμενα	vi
Λίστα Εικόνων - Διαγραμμάτων	ix
Λίστα Πινάκων	xii
1. Εισαγωγή στο Αλουμίνιο	1
1.1 Γενικά για το Αλουμίνιο	1
1.2 Ιστορία του Αλουμινίου	1
1.3 Ιδιότητες του Αλουμινίου	4
1.4 Χρήσεις του Αλουμινίου	4
1.4.1 Δόμηση.....	5
1.4.2 Συσκευασία.....	6
1.4.3 Μεταφορές.....	6
1.4.4 Φωτοβολταϊκά.....	7
1.4.5 Μεταφορά Θερμότητας και Ηλεκτρικής Ενέργειας.....	8
1.4.6 Εξοπλισμός για Σπίτια, Γραφεία, Διασκέδαση	8
1.4.7 Παγκόσμια Παραγωγή Αλουμινίου.....	9
1.5 Πρόβλεψη Αύξησης της Παραγωγής Αλουμινίου τα Επόμενα Χρόνια	11
1.6 Ανάλυση της Παγκόσμιας Κατανάλωσης Αλουμινίου	11
2. Παραγωγική Διαδικασία Αλουμινίου	13
2.1 Μέθοδος Hall-Herout	13
2.2 Προσθήκη Κρυολίθου για την Παραγωγή Αλουμινίου	13
2.3 Ηλεκτρικό Ρεύμα για την Παραγωγή του Αλουμινίου	14
2.4 Λεκάνη Ηλεκτρόλυσης	15
2.5 Αντιδράσεις Ηλεκτρόλυσης	16
2.5.1 Χημικές Αντιδράσεις Εντός του Λουτρού	16

2.5.2	Οξείδωση του Άνθρακα	18
2.5.3	Οξείδωση Αλουμινίου.....	18
2.6	Προσθήκη Αλουμίνιας	18
2.7	Ανοδικό Φαινόμενο ή Καύση	19
2.8	Κάθοδος	20
2.9	Άνοδοι Άνθρακα	21
2.10	Περιβαλλοντικό Αποτύπωμα και Ενεργειακή Απόδοση	22
3.	Εισαγωγή στην Μοριακή Δυναμική.....	27
3.1	Γενικά Περί Προσομοιώσεων	27
3.2	Multi-Scale Simulations (Προσομοιώσεις Πολλαπλής Κλίμακας)	28
3.3	Μοριακές Προσομοιώσεις (Molecular Simulations)	29
3.4	Εισαγωγικές Έννοιες Στατιστικής Μηχανικής	31
3.5	Θεωρία Εργοδικότητας	33
3.6	Ιστορική Ανασκόπηση της Πορείας των Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής	34
3.7	Εισαγωγή στην Μοριακή Δυναμική.....	35
3.8	Καθορισμός των Παραμέτρων Προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής	38
3.8.1	Αρχική Απεικόνιση.....	38
3.8.2	Ελαχιστοποίηση Ενέργειας.....	39
3.8.3	Οριακές Συνθήκες.....	40
3.8.4	Διατομικές Αλληλεπιδράσεις.....	41
3.8.5	Αλληλεπιδράσεις Μικρής Εμβέλειας (Short Range Interactions).....	41
3.8.6	Αλληλεπιδράσεις Μεγάλης Εμβέλειας (Long Range Interactions)	43
3.8.7	Cell-List & Neighbor-List	45
3.8.8	Integrator.....	46
3.8.9	Επιλογή Θερμοδυναμικού Συνόλου.....	48
3.9	Παράλληλοι Αλγόριθμοι Μοριακής Δυναμικής (MD).....	52
3.10	Εκτίμηση Ιδιοτήτων μέσω Μοριακής Δυναμικής (MD).....	54
3.10.1	Εκτίμηση της Πυκνότητας.....	54
3.10.2	Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής-Radial Distribution Function (RDF).....	55
3.10.3	Εκτίμηση της Διάχυσης	57
4.	Μελέτες Κρυολίθου μέσω Μοριακής Δυναμικής	58
4.1	Εισαγωγικά Στοιχεία	58

4.2	Κρυσταλλική Δομή και Δομή Τήγματος Na_3AlF_6	59
4.2.1	Δομή Φάσης α	59
4.2.2	Δομή Φάσης β	61
4.2.3	Υγρή Φάση	63
4.3	Φαινομενικό Ιξώδες και Θερμική Αγωγιμότητα Τήγματος NaF-AlF_3	65
4.4	Επίδραση Ηλεκτρικού Πεδίου στην Δομή και τις Ιδιότητες του NaF-AlF_3 ..	69
5.	Μεθοδολογία-Χαρακτηρισμός Αποτελεσμάτων-Συμπεράσματα	73
5.1	Εισαγωγή.....	73
5.2	Περιβάλλον Προσομοίωσης LAMMPS.....	73
5.3	Δυναμικό	75
5.4	Μεθοδολογία	75
5.5	Εύρεση Σημείου Τήξης	77
5.6	Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής (RDF).....	78
5.7	Αριθμός Συνδιάταξης CN (Coordination Number).....	82
6.	Συμπεράσματα.....	85
	Βιβλιογραφία	87

Λίστα Εικόνων - Διαγραμμάτων

Εικόνα 1. Το αλουμίνιο βρίσκεται στην IIIA ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 13	1
Εικόνα 2. Η πρώτη εγκατάσταση βιομηχανικής παραγωγής Η.Π.Α	3
Εικόνα 3. Ηλεκτρολυτική κυψέλη κατά τη διάρκεια της αναγωγής.....	3
Εικόνα 4. Εξωτερική επικάλυψη κτιρίου από αλουμίνιο.....	5
Εικόνα 5. Συστήματα υαλοπετασμάτων από αλουμίνιο	5
Εικόνα 6. Κουτάκια αναψυκτικών και μπίρας από αλουμίνιο.....	6
Εικόνα 7. Φαρμακευτικές Ταμπλέτες	6
Εικόνα 8. Ανταλλακτικά Αυτοκινήτου	7
Εικόνα 9. Βάση στήριξης φωτοβολταϊκών πάνελ.....	7
Εικόνα 10. Εναέριες γραμμές ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσης κατασκευασμένες από αλουμίνιο	8
Εικόνα 11. Διακοσμητικά τοίχου από αλουμίνιο.....	9
Εικόνα 12. Κατσαρόλες αλουμινίου	9
Εικόνα 13. Παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου για το 2016 (εκατομμύρια τόνοι)	10
Εικόνα 14. Διακύμανση των τιμών του αλουμινίου κατά τα έτη 2010-2017	11
Εικόνα 15. Σειρά δραστηριότητας στοιχείων.....	14
Εικόνα 16. Αντιδράσεις εντός του λουτρού ηλεκτρόλυσης.....	17
Εικόνα 17. Κατανάλωση ενέργειας πρωτόχυτου αλουμινίου.....	23
Εικόνα 18. Πρόβλεψη εκπομπών CO ₂ τα επόμενα χρόνια	24
Εικόνα 19. Μορφές ενέργειας που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου.....	24
Εικόνα 20. Πρόβλεψη του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της παραγωγής πρωτόχυτου αλουμινίου.....	26
Εικόνα 21. Υπερυπολογιστής Blue Gene/P της IBM, στο Argonne National Laboratory	28
Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση των προσομοιώσεων πολλαπλής κλίμακας σύμφωνα με τις κλίμακες μήκους και χρόνου	29
Εικόνα 23. Συσχέτιση πειράματος, θεωρίας και προσομοίωσης	30
Εικόνα 24. Δεδομένα και αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων	31
Εικόνα 25. Συνεισφορές για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων	35

Εικόνα 26. Σχηματική αναπαράσταση των συνοριακών συνθηκών στις 2 διαστάσεις	40
Εικόνα 27. Τυπικά παραδείγματα όρων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων	42
Εικόνα 28. Δισδιάστατη απεικόνιση του cell-list του σωματιδίου P στο κελί C.....	45
Εικόνα 29. Σφαίρα Neighbor-List.....	46
Εικόνα 30. Διαχωρισμός του κελιού και κατανομή των ατομιστικών μονάδων σε P διαθέσιμους επεξεργαστές με τον αλγόριθμο διαχωρισμού χώρου.....	53
Εικόνα 31 Σφαιρικός φλοιός γύρω από το κεντρικό άτομο i.....	55
Εικόνα 32. Τυπική διαδικασία κατασκευής RDF	57
Εικόνα 33. Σχηματική αναπαράσταση φυσικού κρυολίθου	58
Εικόνα 34. Δομικές Λεπτομέρειες Κρυολίθου χαμηλής θερμοκρασίας.....	60
Εικόνα 35. Κυριότερες δομές στο τήγμα του κρυολίθου : (a) AlF_4^- , (b) AlF_5^{2-} , (c) AlF_6^{3-}	64
Εικόνα 36. Στιγμιότυπο από το τήγμα κρυολίθου σε θερμοκρασία $T=1300\text{K}$	65
Εικόνα 37. Στιγμιότυπο της δομής του τήματος καθαρού κρυολίθου :(α) χωρίς την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (b) υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου	70
Διάγραμμα 1. Παγκόσμια κατανάλωση και παραγωγή αλουμινίου από το 2010-2016.....	12
Διάγραμμα 2. Παγκόσμια κατανάλωση αλουμινίου ανά τομέα	12
Διάγραμμα 3. Ροή βημάτων τυπικής διαδικασίας για την παραγωγή τροχιάς	36
Διάγραμμα 4. RDF Al-F σε $T=300\text{K}$ (μαύρο) $T=850\text{K}$ (κόκκινο) και $T=1300\text{K}$ (πράσινο).....	61
Διάγραμμα 5. RDF Na(1)-F και Na(2)-F σε $T=300\text{K}$	61
Διάγραμμα 6. Τυπικό διάγραμμα V-T	63
Διάγραμμα 7. Το ιξώδες του τήματος κρυολίθου σε συνάρτηση του CR σε $T=1305\text{K}$	68
Διάγραμμα 8. RDF καθαρού κρυολίθου ($\text{CR}=3$).....	71
Διάγραμμα 9. Κατανομή των ιόντων F- με διαφορετικά CR	71
Διάγραμμα 10. Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία	77
Διάγραμμα 11. Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία	78
Διάγραμμα 13. RDF Al-Al σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$	78
Διάγραμμα 13. RDF ζεύγους Al-F σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$	79
Διάγραμμα 14. RDF ζεύγους Al-Na σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$	80
Διάγραμμα 15. RDF ζεύγους F-F σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$	81

Διάγραμμα 16. RDF ζεύγους Na-Na σε T=1000K, T=1250K και T=1500K.....	81
Διάγραμμα 17. RDF ζεύγους Na-F σε T=1000K, T=1250K και T=1500K.....	82
Διάγραμμα 18. Αριθμός συνδιάταξης ζεύγους Al-F σε T=1000K, T=1250K και T=1500K.....	83
Διάγραμμα 19. Αριθμός συνδιάταξης ζεύγους Na-F σε T=1000K, T=1250K και T=1500K.....	83

Λίστα Πινάκων

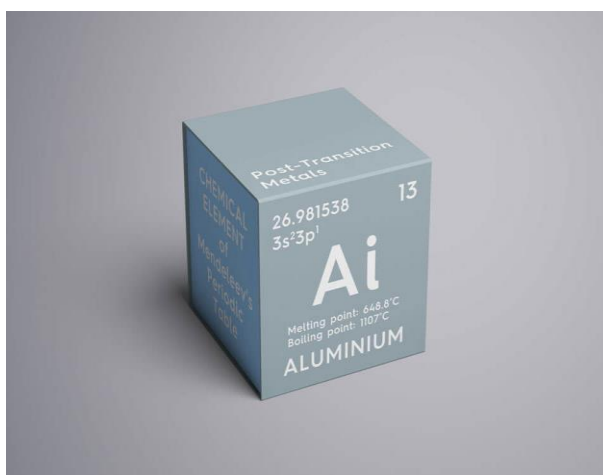
Πίνακας 1. Ιδιότητες Καθαρού Αλουμινίου	4
Πίνακας 2. Παράμετροι του δυναμικού Buckingham	67
Πίνακας 3. Τα δεδομένα του συστήματος προσομοίωσης σε $T=1305\text{K}$ και $P=0.101\text{ MPa}$	67
Πίνακας 4. Η κατανομή των συστατικών AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} και ο μέσος αριθμός συνδιάταξης και μήκος δεσμού των ιόντων Al-F σε διαφορετικό CR.	68
Πίνακας 5. Ο αριθμός των ατόμων σε κάθε κουτί προσομοίωσης σε $T=1283\text{K}$ και $P=1\text{ atm}$	70
Πίνακας 6. Αριθμός συνδιάταξης CN των διάφορων ζευγών ιόντων του άλατος Na_3AlF_6	84

1

Εισαγωγή στο Αλουμίνιο

1.1 Γενικά για το Αλουμίνιο

Το αργίλιο ή αλουμίνιο είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Al και ατομικό αριθμό 13. Αποτελεί ένα αργυρόλευκο μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα IIIA του περιοδικού πίνακα μαζί με το στοιχείο Βόριο. Είναι το πιο άφθονο μεταλλικό στοιχείο στον φλοιό της Γης [1] (8.1% του στερεού φλοιού της Γης) και συνολικά το τρίτο (3^ο) πιο άφθονο στοιχείο στον πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Εξαιτίας της μεγάλης χημικής του συγγένειας με το οξυγόνο, το αλουμίνιο δεν εμφανίζεται στην φύση στην καθαρή στοιχειακή του κατάσταση [1], αλλά αντίθετα βρίσκεται ενωμένο σε πάνω από 270 διαφορετικά ορυκτά.



Εικόνα 1. Το αλουμίνιο βρίσκεται στην IIIA ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 13

1.2 Ιστορία του Αλουμινίου

Αν και το αλουμίνιο δεν έγινε γνωστό παρά μόνο στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, παρόλα αυτά χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα με την μορφή του αργίλου σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή αγγείων, άλατα περιέχοντα αλουμίνιο για βαφές και φαρμακευτικά παρασκευάσματα. Οι αρχαίοι Κινέζοι, οι Αιγύπτιοι, οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι,

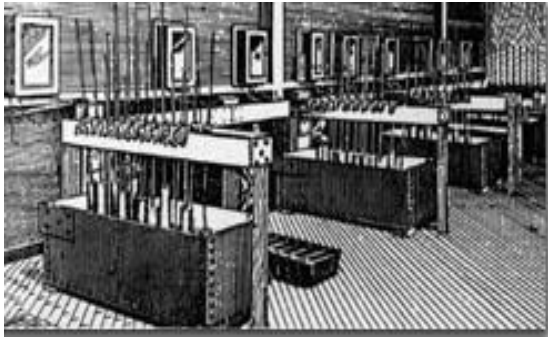
χρησιμοποίησαν το αλουμίνιο στις φυσικές του ενώσεις, χωρίς κατά πάσα πιθανότητα να έχουν πλήρη γνώση της ύπαρξης ενός μετάλλου που έδινε τις ειδικές αυτές ιδιότητες στις δημιουργίες τους [2].

Το 1761 προτάθηκε για πρώτη φορά στην Ιστορία το όνομα «alume» από τον de Morveau, ως βάση του «*alum*», δηλαδή του μετάλλου που δεν υπήρχε ακόμα στην καθαρή του μορφή. Αργότερα, το 1807, ο Sir Humphrey Davy πρότεινε το όνομα «*aluminium*» για το μέταλλο, αν και λίγο αργότερα συμφώνησε με το όνομα «*aluminum*», όρος που χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για το αλουμίνιο στην Βόρειο Αμερική.

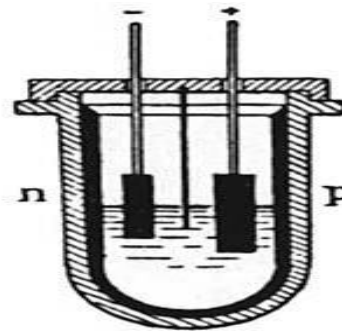
Το όνομα «*aluminium*» καθιερώθηκε λίγο αργότερα για να μην διαφέρει το όνομα του νέου μετάλλου από τα άλλα καθιερωμένα ονόματα των φυσικών στοιχείων που έχουν κατάληξη σε «*-ium*».

Το 1825, ο Hans Christian Oersted ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρήγαγε καθαρό αλουμίνιο με την χρήση χλωριδίου του αλουμινίου (AlCl_3) και αμάλγαμα ποτάσας, ένα κράμα δηλαδή ποτάσας και ψευδαργύρου. Ο Oersted ανεβάζοντας την θερμοκρασία του μίγματος, σε κατάσταση χαμηλής πίεσης, πέτυχε την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και έτσι έμεινε μόνο του το αλουμίνιο. Με αυτόν τον τρόπο, γεννήθηκε το μέταλλο που άλλαξε την ιστορία και οδήγησε τον άνθρωπο στο φεγγάρι, δίνοντάς του παράλληλα την δυνατότητα να μπορεί να εκσφενδονίζει πυραύλους μαζικής καταστροφής κατά του εαυτού του.

Τέλος, το 1886 εφευρέθηκε ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από τους Paul Louis Toussaint Heroult και Charles Martin Hall, η μέθοδος παραγωγής υγρού αλουμινίου μέσω ηλεκτρολυτικής αναγωγής της αλουμίνας (Al_2O_3) εντός κρυολιθικού λουτρού. Η μέθοδος Hall-Heroult είναι η μόνο μέθοδος που χρησιμοποιείται βιομηχανικά μέχρι και σήμερα για την παραγωγή αλουμινίου [2].



Εικόνα 2. Η πρώτη εγκατάσταση βιομηχανικής παραγωγής Η.Π.Α



Εικόνα 3. Ηλεκτρολυτική κυψέλη κατά τη διάρκεια της αναγωγής

Εξέλιξη της παραγωγής του μετάλλου από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα με μια γρήγορη ματιά :

1808 : Ο βρετανός Davy ανακαλύπτει την ύπαρξη του μετάλλου

1821 : Ο P. Berthier ανακαλύπτει κοντά στο χωριό Les Baux στην Γαλλία μια σκληρή, κοκκινωπή ουσία που περιέχει 52% αλουμίνιο και την ονομάζει βωξίτη.

1825 : Ο δανός Hans Christian Oersted παράγει μικρή ποσότητα αλουμινίου, χρησιμοποιώντας διάλυμα ποτάσας.

1827 : Ο γερμανός Friedrich Wohler ανακοίνωσε την ανακάλυψη του για την παραγωγή αλουμινίου, μέσω της αντίδρασης ποτάσας με άνυδρο χλωρίδιο του αλουμινίου

1854 : Ο γάλλος Henri Saite-Claire Deville βελτιώνει την μέθοδο του Wohler και παράγει βιομηχανικά αλουμίνιο, για πρώτη φορά στην ιστορία. Η τιμή του μετάλλου ξεπερνά αυτή του χρυσού και της πλατίνας.

1855 : Μια ράβδος αλουμινίου εκτίθεται στην Διεθνή Έκθεση των Παρισίων μαζί με άλλα πολύτιμα μέταλλα.

1886 : Ο γάλλος Paul Louis Toussaint Heroult και ο αμερικανός Charles Martin Hall, εφευρίσκουν τη μέθοδο παραγωγής αλουμινίου, μέσω ηλεκτρόλυσης διαλύματος αλουμίνας.

1888 : Οι πρώτες εταιρείες παραγωγής αλουμινίου γεννήθηκαν στη Γαλλία, την Ελβετία και τις ΗΠΑ.

1889 : Ο αυστριακός Friedrich Bayer, εφευρίσκει τη μέθοδο παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων αλουμίνας από τον βωξίτη.

1900 : Η ετήσια παραγωγή αλουμινίου σπάει κάθε ρεκόρ, φτάνοντας του 8 τόνους σε ετήσια βάση.

1.3 Ιδιότητες του Αλουμινίου

Το αλουμίνιο είναι ένα ελαφρύ αργυρόλευκο μέταλλο με ατομικό βάρος 26.9815 που κρυσταλλώνεται σε κυβική εδροκεντρωμένη δομή, χαρακτηρίζεται από σημείο τήξης στους 660°C και έχει ειδικό βάρος $2.7 \frac{kg}{m^3}$.

Είναι εξαιρετικός αγωγός του ηλεκτρισμού, ενώ είναι μη μαγνητικό, μη αναφλέξιμο και μη τοξικό. Επιπλέον, είναι και καλός αγωγός της θερμότητας, μπορεί να ανακυκλωθεί, να μορφοποιηθεί, να χυτευτεί και να κατεργαστεί εύκολα [3].

Η αντοχή του εξαρτάται από την καθαρότητα του. Έτσι, το καθαρό αλουμίνιο σε ποσοστό 99,996% έχει αντοχή εφελκυσμού περίπου 49 MPa, η οποία μπορεί να φτάσει τα 700 MPa μετά από κραμάτωση και κατάλληλη θερμική επεξεργασία. Το μέτρο ελαστικότητας του (70.000MPa) είναι 3 φορές χαμηλότερο από εκείνο του σιδήρου. Έτσι, σε δεδομένη κατάσταση φόρτισης, μια κατασκευή από αλουμίνιο παρουσιάζει 3 φορές μεγαλύτερη ελαστική επιμήκυνση απ' ό,τι μια σιδερένια [3]. Τέλος, ένας συγκεκριμένος όγκος αλουμινίου, ζυγίζει περίπου το 1/3 της ίδιας μάζας από σίδηρο.

Πίνακας 1. Ιδιότητες Καθαρού Αλουμινίου

Ατομικό Βάρος	26,9815
Πυκνότητα (20°C)	2,6898 gr/cm ³
Σημείο Τήξης	660°C
Ηλεκτρική Αντίσταση (20°C)	2,69 μΩcm
Μέτρο Ελαστικότητας (E)	68,3 GPa
Μέτρο Στρέψης (G)	25,5 GPa
Συντελεστής Poisson	0,34

1.4 Χρήσεις του Αλουμινίου

Το αλουμίνιο βρίσκει ευρεία χρήση λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του όπως το χαμηλό του βάρος, η υψηλή αντοχή του στη διάβρωση, η

λειτουργικότητα του, η χαμηλή τοξικότητα του, η ευπλαστότητα του καθώς επίσης και η ενεργειακή αποδοτικότητα του σε συνδυασμό με το γεγονός ότι ανακυκλώνεται [4].

Έτσι λόγω του παραπάνω συνδυασμού των ιδιοτήτων του και των οικολογικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει, οι χρήσεις του αλουμινίου αυξάνονται συνεχώς. Το αλουμίνιο είναι από τα βασικά υλικά σε διάφορους τομείς εφαρμογών όπως η δόμηση, η συσκευασία, οι μεταφορές, τα καλώδια κ.λπ.

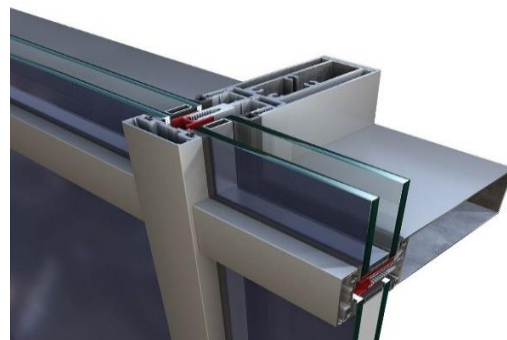
1.4.1 Δόμηση

Το αλουμίνιο είναι το υλικό που μπορεί να ανταποκριθεί σε κάθε αρχιτεκτονική ιδέα και απαίτηση, τόσο από πλευράς μηχανικών αντοχών, όσο και από πλευράς ηχομόνωσης και θερμομόνωσης. Με την ανοδίωση ή την βαφή του, ικανοποιούνται οι όποιες διακοσμητικές απαιτήσεις και αυξάνεται η αντοχή του στις καιρικές συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα [4]. Τέλος, αποτελεί υλικό που ανακυκλώνεται πλήρως με 95% εξοικονόμηση ενέργειας και απαιτεί ελάχιστο κόστος συντήρησης. Οι χρήσεις του στην δόμηση φαίνονται παρακάτω.

- Αρχιτεκτονικά συστήματα για πόρτες και παράθυρα
- Συστήματα υαλοπετασμάτων
- Συστήματα σκίασης, ρολά και περσίδες
- Γκαραζόπορτες
- Κάγκελα
- Εξωτερικές Επικαλύψεις Κτιρίων
- Εξαρτήματα
- Αίθρια
- Ψευδοροφές, δάπεδα



Εικόνα 4. Εξωτερική επικάλυψη κτιρίου από αλουμίνιο



Εικόνα 5. Συστήματα υαλοπετασμάτων από αλουμίνιο

1.4.2 Συσκευασία

Το αλουμίνιο που χρησιμοποιείται στην συσκευασία προέρχεται από την βιομηχανία της έλασης που παράγει πλατέα προϊόντα σε διάφορα πάχη για διάφορες χρήσεις. Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται στην συσκευασία λόγω ιδιοτήτων του όπως το ότι είναι αδιαπέραστο από μικροοργανισμούς και φως, έχει μεγάλη αντοχή στην διάβρωση, έχει ευκολία κατεργασίας και δυνατότητα διάθεσης σε διάφορα πάχη, διαθέτει υψηλή θερμική αγωγιμότητα και είναι πλήρως ανακυκλώσιμο [4]. Παρακάτω φαίνονται οι τομείς που χρησιμοποιούν αλουμίνιο για την συσκευασία των προϊόντων τους.

- Τρόφιμα-προϊόντα γάλακτος, γλυκά, καφές, τσάι, παιδικές τροφές κ.ά.
- Ποτά-μπύρα, αναψυκτικά, χυμοί κ.ά.
- Καπνός
- Τροφές Οικιακών Ζώων
- Φάρμακα-ταμπλέτες, αλοιφές κ.ά.
- Καλλυντικά-σωληνάκια για οδοντόπαστες, αρωματικά μαντήλια, σαμπουάν κ.ά.
- Βιομηχανικά αγαθά-κόλλες, μελάνια, χημικά κ.ά.



Εικόνα 6. Κουτάκια αναψυκτικών και μπίρας από αλουμίνιο

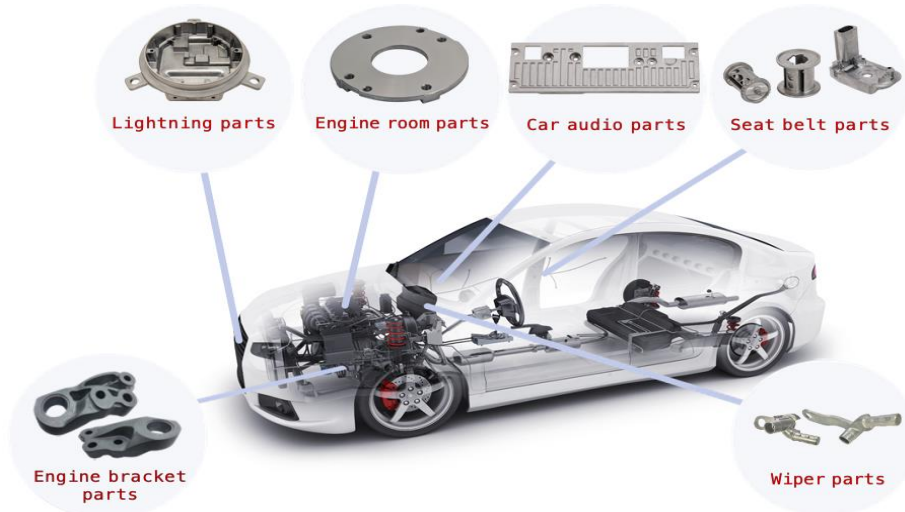


Εικόνα 7. Φαρμακευτικές Ταμπλέτες

1.4.3 Μεταφορές

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως σε αυτοκίνητα, φορτηγά, πλοία, λεωφορεία, τρένα, μετρό, αεροσκάφη και ποδήλατα. Η αυτοκινητοβιομηχανία, συγκεκριμένα, δίνει ιδιαίτερη βαρύτητα στην προσεκτική επιλογή των ελαφρών υλικών και στο

βέλτιστο σχεδιασμό εξαρτημάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μειώσεις στην κατανάλωση των καυσίμων και στις εκπομπές αερίων και αύξηση στην ασφάλεια των επιβατών. Αυτό σημαίνει την μαζική αύξηση στην χρήση του αλουμινίου στην αυτοκινητοβιομηχανία. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως στους δρόμους της Ευρώπης κυκλοφορούν πλέον λεωφορεία από αλουμίνιο [4]. Το μεγάλο πλεονέκτημα ενός αστικού λεωφορείου από αλουμίνιο είναι το βάρος του (600 κιλά ελαφρύτερο από τα παραδοσιακά λεωφορεία).



Εικόνα 8. Ανταλλακτικά Αυτοκινήτου

1.4.4 Φωτοβολταϊκά

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ως βάση στήριξης των φωτοβολταϊκών πλαισίων για παραγωγή και κατανάλωση καθαρής ενέργειας.



Εικόνα 9. Βάση στήριξης φωτοβολταϊκών πάνελ

1.4.5 Μεταφορά Θερμότητας και Ηλεκτρικής Ενέργειας

Οι περισσότερες εναέριες ηλεκτρικές γραμμές υψηλής τάσης και πολλές υπόγειες γραμμές είναι κατασκευασμένες από αλουμίνιο [4] και αυτό οφείλεται στις καλές ηλεκτρικές και θερμικές αγωγιμότητες των κραμάτων αλουμινίου κυρίως της σειράς 1XXX (ηλεκτρική αγωγιμότητα) και των σειρών 3XXX, 5XXX και 6XXX (θερμική αγωγιμότητα).

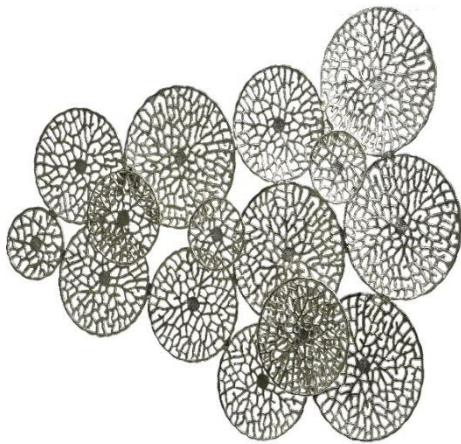


Εικόνα 10. Εναέριες γραμμές ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσης κατασκευασμένες από αλουμίνιο

1.4.6 Εξοπλισμός για Σπίτια, Γραφεία, Διασκέδαση

Η μοντέρνα εμφάνιση του σχεδιασμού του αλουμινίου, οι μηχανικές ιδιότητες, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα και η υψηλή ανακλαστικότητα είναι κάποιες από τις ιδιότητες του αλουμινίου που το καθιστά εύχρηστο για καθημερινή χρήση και βρίσκει εφαρμογή σε

- Έπιπλα
- Σκεύη και διακοσμητικά
- Εξοπλισμό Κάμπινγκ
- Άγκιστρα Αναρρίχησης
- Κατσαρόλες
- Τηγάνια
- Μαχαιροπήρουνα



Εικόνα 11. Διακοσμητικά τοίχου από αλουμίνιο



Εικόνα 12. Κατσαρόλες αλουμινίου

1.4.7 Παγκόσμια Παραγωγή Αλουμινίου

Λόγω του χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με άλλα μη σιδηρούχα μέταλλα και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του, το αλουμίνιο άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως ανταγωνιζόμενο τα προϊόντα χάλυβα και αντικαθιστώντας σε αρκετές εφαρμογές με επιτυχία άλλα στοιχεία όπως ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός. Έτσι, η παραγωγή και η κατανάλωση του αλουμινίου αυξάνεται γρήγορα σε όλον τον κόσμο.

Το 2016, η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου αυξήθηκε κατά 3,6% σε σχέση με το 2015 και ανήλθε σε 59 εκατομμύρια τόνους [5], από τους οποίους οι 37 εκατομμύρια τόνοι είναι πρωτογενές αλουμίνιο που παράγεται με την ηλεκτρολυτική μέθοδο, ενώ οι υπόλοιποι 22 εκατομμύρια τόνοι αποτελούν το δευτερογενές αλουμίνιο που προέρχεται από την επεξεργασία απορριμμάτων κατά την πρωτογενή παραγωγή, από χρησιμοποιημένα προϊόντα αλουμινίου, από ρινίσματα μηχανικής κατεργασίας και από σκωρίες που παράγονται κατά τη διαδικασία της τήξης του αλουμινίου.

Η Ιαπωνία εγκατέλειψε εντελώς την παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου και «εστίασε» στην παραγωγή δευτερογενούς αλουμινίου, ενώ οι Η.Π.Α. κατέχουν επί του παρόντος τους μεγαλύτερους όγκους δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου [5]. Η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου για το 2016 ανά περιοχή παρουσιάζεται στην [Εικόνα 13](#) και μπορεί να χωριστεί σε 2 μέρη: την Κίνα και τον Υπόλοιπο Κόσμο.



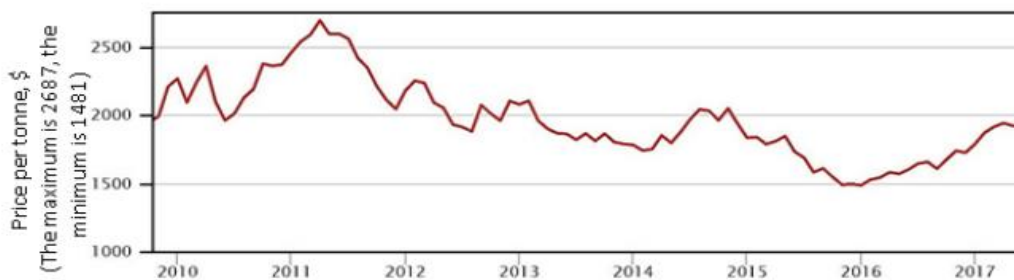
Εικόνα 13. Παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου για το 2016 (εκατομμύρια τόνοι)

Τα τελευταία 10 χρόνια, η Κίνα έχει επιδείξει απίστευτους ρυθμούς οικονομικής ανάπτυξης και έχει γίνει ο μεγαλύτερος παραγωγός αλουμινίου. Σύμφωνα με το Διεθνές Ινστιτούτο Αλουμινίου και το CRU GROUP¹, η παγκόσμια παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου εξαιρουμένης της Κίνας, το 2016 αυξήθηκε κατά 2,2% φτάνοντας έτσι τους 26,7 εκατομμύρια τόνους, ενώ η παραγωγή αλουμινίου στην Κίνα το 2016 αυξήθηκε κατά 5,5% φτάνοντας τους 32,3 εκατομμύρια τόνους, ως αποτέλεσμα της δημιουργίας νέων εγκαταστάσεων [5]. Εν συνεχεία, οι αμέσως επόμενοι μεγαλύτεροι παραγωγοί αλουμινίου, μετά την Κίνα, είναι οι Η.Π.Α. και οι Ευρωπαϊκές Χώρες, όπου η ζήτηση είναι ιστορικά υψηλή λόγω του υψηλού επιπέδου τεχνικής και βιομηχανικής ανάπτυξης τους. Τέλος, σημαντικά αναπτυσσόμενες στην παραγωγή αλουμινίου εμφανίζονται να είναι και οι χώρες στην Νοτιοανατολική Ασία, καθώς έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα του μειωμένου κόστους ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή του.

¹ Η CRU Group είναι μια ιδιωτική εταιρεία που εστιάζει στις παγκόσμιες αγορές εξόρυξης, μετάλλων και λιπασμάτων. Παρέχει συμβουλευτικές υπηρεσίες, ανάλυση αγοράς, επιχειρηματική ανάλυση, ειδήσεις, υπηρεσίες δεδομένων και συνεδριών

1.5 Πρόβλεψη Αύξησης της Παραγωγής Αλουμινίου τα Επόμενα Χρόνια

Μελλοντικά σχέδια ανάπτυξης πολλών εταιρειών που παράγουν αλουμίνιο προβλέπουν αύξηση της παραγωγής τα επόμενα χρόνια. Πιο συγκεκριμένα, η Ινδία αναμένεται να σταματήσει την εξαγωγή αλουμίνιας και την επεξεργασία της και να στραφεί στην αύξηση της παραγωγής αλουμινίου από 460 χιλιάδες τόνους σε 2 εκατομμύρια τόνους [5]. Ακόμα, η Norse Hydro Corporation, στις εγκαταστάσεις που έχει στο Grevenbroich και Neuss στην Γερμανία αυξάνει την παραγωγή των προϊόντων έλασης αλουμινίου αυτοκινήτων από 50 σε 200 χιλιάδες τόνους και εισάγει την ανακύκλωση χρησιμοποιημένων δοχείων αλουμινίου, στην παραγωγική της διαδικασία, σε 50 χιλιάδες τόνους ετησίως [5]. Τέλος, η τιμή του αλουμινίου, στο Χρηματιστήριο Μετάλλων του Λονδίνου τον Φεβρουάριο το 2017, ανήλθε σε 1905\$ ανά τόνο εξαιτίας του ελλείματος του μετάλλου στην αγορά. Στην [Εικόνα 14](#), φαίνεται η διακύμανση των τιμών του αλουμινίου από το έτος 2010 έως και 2017.

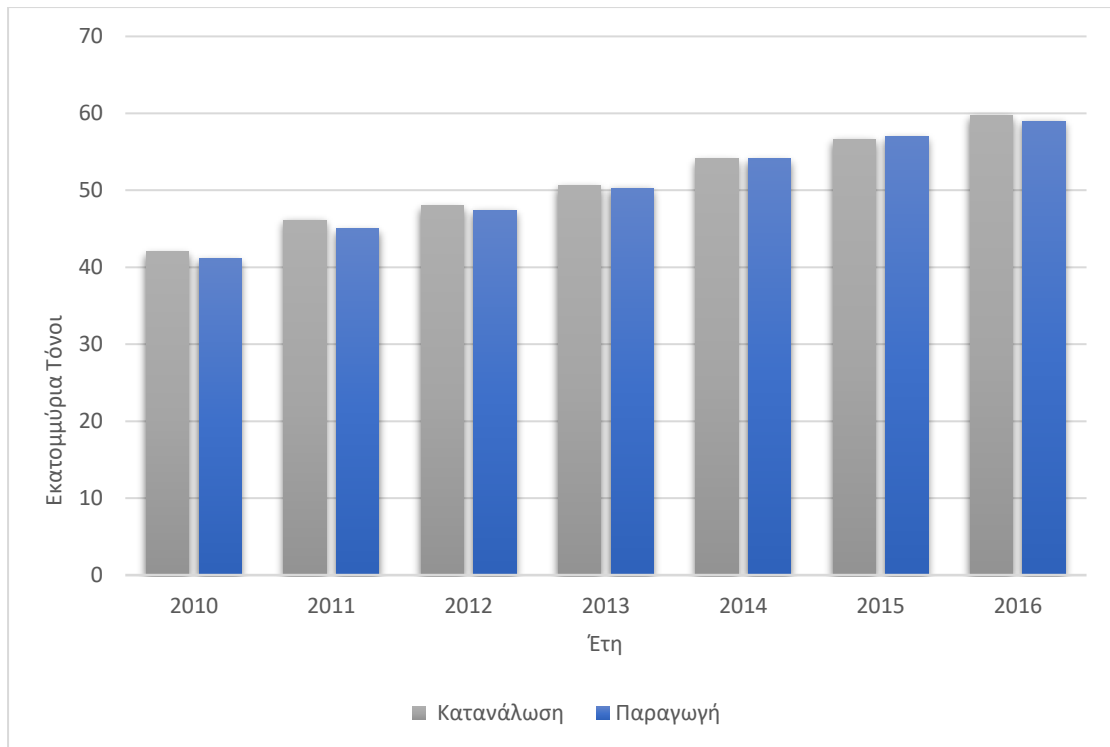


Εικόνα 14. Διακύμανση των τιμών του αλουμινίου κατά τα έτη 2010-2017

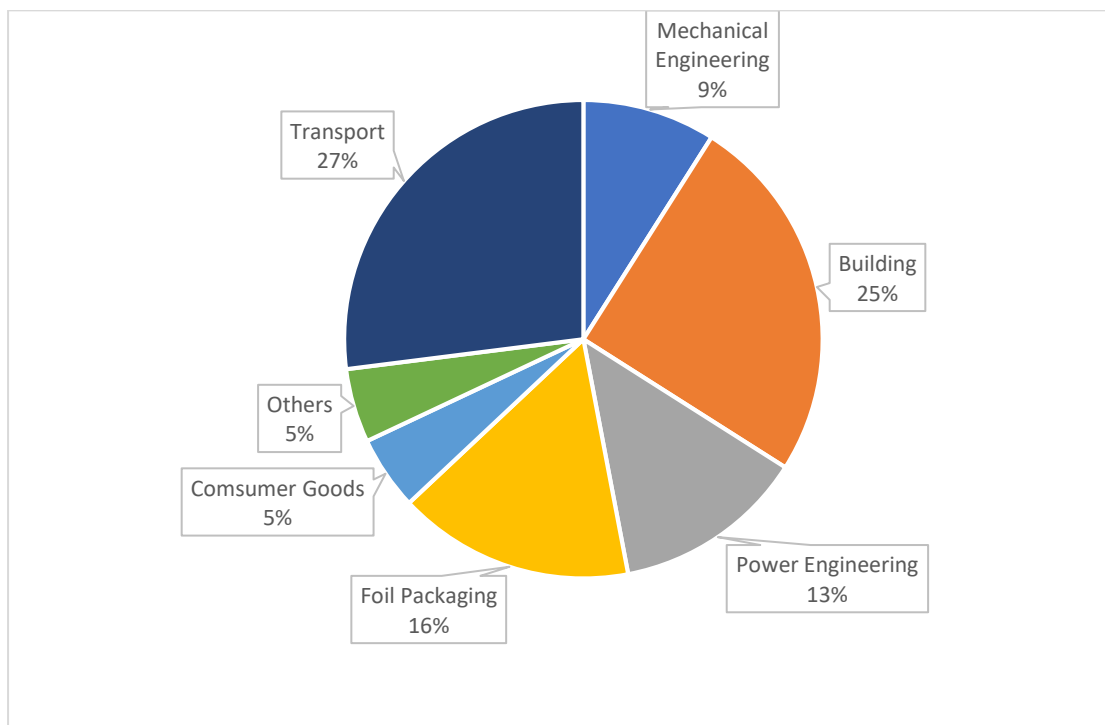
1.6 Ανάλυση της Παγκόσμιας Κατανάλωσης Αλουμινίου

Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις έως το 2017, η ικανότητα της παγκόσμιας αγοράς αλουμινίου θα μπορούσε να αυξηθεί σε σχεδόν 64 εκατομμύρια τόνους, το 2018 έως και 66 εκατομμύρια τόνους, ενώ το 2023 έως και 78 εκατομμύρια τόνους [5]. Η ζήτηση για αλουμίνιο προέρχεται από την κατασκευαστική βιομηχανία (>4 εκατομμύρια τόνοι), τις μεταφορές (>2 εκατομμύρια τόνοι), τις βιομηχανίες συσκευασίας (>1 εκατομμύρια τόνοι) κ.ά. Υψηλή κατανάλωση αλουμινίου παρατηρείται επί του παρόντος σε χώρες με εξαιρετικά αναπτυγμένη αυτοκινητοβιομηχανία όπως είναι η Γερμανία και η Νότιος Κορέα, όπου το επίπεδο κατά κεφαλήν κατανάλωσης υπερβαίνει τα 26 kg αλουμινίου ετησίως.

1. Εισαγωγή στο Αλουμίνιο



Διάγραμμα 1. Παγκόσμια κατανάλωση και παραγωγή αλουμινίου από το 2010-2016



Διάγραμμα 2. Παγκόσμια κατανάλωση αλουμινίου ανά τομέα

2

Παραγωγική Διαδικασία Αλουμινίου

2.1 Μέθοδος Hall-Herout

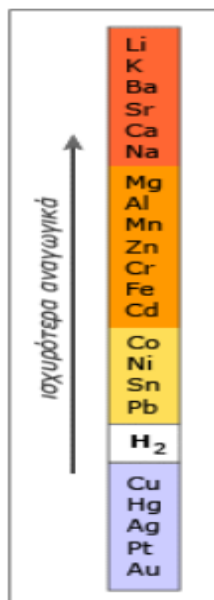
Η μέθοδος παραγωγής αλουμινίου από αλουμίνα μέσω ηλεκτρόλυσης, επινοήθηκε το 1886 ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από τους Charles Hall και Paul Herout, προς τιμήν των οποίων και η μέθοδος ονομάστηκε Hall-Herout. Η συγκεκριμένη μέθοδος συνίσταται ουσιαστικά στην αναγωγή της αλουμίνας (Al_2O_3) σε αλουμίνιο, χάρη στην προσφορά σημαντικής ποσότητας ενέργειας υπό μορφή ηλεκτρικού ρεύματος [6]. Αν και αρκετές άλλες μέθοδοι δοκιμάστηκαν και προσπάθησαν να αντικαταστήσουν την μέθοδο Hall-Herout, αυτή αποτελεί σήμερα την μοναδική μέθοδο παραγωγής αλουμινίου σε βιομηχανικό επίπεδο.

2.2 Προσθήκη Κρυολίθου για την Παραγωγή Αλουμινίου

Λόγω του γεγονότος ότι το αλουμίνιο δεν μπορεί να παραχθεί μέσω κάποιας υδατικής ηλεκτρολυτικής διαδικασίας (εξαιτίας του υδρογόνου που είναι ηλεκτροχημικά πιο ευγενές από το αλουμίνιο) [1], η παραγωγή του πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρολυτικής διάσπασης της αλουμίνας (Al_2O_3) μέσα σε τηγμένο «κρυολιθικό λουτρό» με τυπική σύσταση $3NaF \cdot AlF_3$ (περίπου 80%), CaF_2 (4-5%), AlF_3 (11-12%), Al_2O_3 (2-4%) και άλλα φθοριούχα (1,5%) [1].

Τα κύρια συστατικά του λουτρού είναι ισχυρότερα αναγωγικά από το αλουμίνιο όπως φαίνεται και στην [Εικόνα 14](#), με αποτέλεσμα να παραμένουν στο λουτρό ενώ το αλουμίνιο ανάγεται. Τέλος, λόγω της χρήσης των φθοριούχων ενώσεων επιτυγχάνεται μείωση της θερμοκρασίας αναγωγής του αλουμινίου και κατ' επέκταση μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού, αφού υπό κανονικές συνθήκες η αναγωγή του

αλουμινίου μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2273K (ενώ με χρήση φθοριούχων ενώσεων η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού κελιού μειώνεται σε 1213-1223K) [6]. Ιδιαίτερη προσοχή, ωστόσο, θα πρέπει να δίνεται στις προσθήκες, προκειμένου να μην περιέχουν στοιχεία τα οποία ηλεκτρολύονται ευκολότερα από το αλουμίνιο και συνεπώς οδηγούν σε μόλυνση του μετάλλου.



Εικόνα 15. Σειρά δραστηκότητας στοιχείων

2.3 Ηλεκτρικό Ρεύμα για την Παραγωγή του Αλουμινίου

Η διάλυση της αλουμίνιας και εν γένει οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση, πραγματοποιούνται χάρη στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τα ηλεκτρολυτικά κελιά (λεκάνες). Σύμφωνα με τον νόμο του Faraday, η ποσότητα του παραγόμενου μετάλλου εξαρτάται από την ποσότητα του ρεύματος που διαπερνά την λεκάνη. Με μια πιο απλοϊκή προσέγγιση, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το κατιόν αλουμινίου (Al^{3+}) χρειάζεται τρία ηλεκτρόνια προκειμένου να γίνει ουδέτερο και να αποτεθεί στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, επομένως, η ποσότητα του αλουμινίου που θα αποτεθεί εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παρέχονται στο κύκλωμα, δηλαδή από την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την λεκάνη.

Η απόδοση του ηλεκτρικού ρεύματος στο κελί της ηλεκτρόλυσης, είναι πάντοτε μικρότερη από την θεωρητική προβλεπόμενη, είτε λόγω παράλληλων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, είτε λόγω της επανοξειδωσης του αλουμινίου είτε και λόγω της ηλεκτρόλυσης των ακαθαρσιών των πρώτων υλών π.χ. σίδηρος και πυρίτιο.

Επιπλέον, καλύτερη απόδοση ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και λόγω αυτού γίνονται και οι όποιες προσθήκες στο λουτρό (κυρίως AlF_3).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στη μάζα του λουτρού, οφείλεται στα οξυφθοριούχα ιόντα (AlOF_5^{4-} , AlOF_3^{2-} , $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$, $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$) τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση διάλυσης της αλουμίνας εντός του λουτρού [1]. Τα ιόντα αυτά εκτός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εξασφαλίζουν, συνδράμουν ταυτόχρονα στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στον αρνητικό και τον θετικό πόλο του κελιού. (κάθοδος και άνοδος αντίστοιχα).

2.4 Λεκάνη Ηλεκτρόλυσης

Η λεκάνη ηλεκτρόλυσης αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια :

- ο Την άνοδο που καίγεται από το οξυγόνο και παράγεται CO_2
- ο Την κάθοδο όπου επικάθεται το ρευστό αλουμίνιο

Κατασκευαστικά, μια λεκάνη ηλεκτρόλυσης, αποτελείται στον πυθμένα της από το μεταλλικό της περίβλημα, μια ζώνη πυριτικού τσιμέντου, μονωτικά και πυρίμαχα τούβλα καθώς και μπλόκα των καθόδων πάνω στα οποία αποτίθεται το τηγμένο μέταλλο λόγω διαφοράς ειδικού βάρους από το λουτρό [7].

Τα καθοδικά μπλόκα είναι από άνθρακα και στην κάτω πλευρά φέρουν σιδερένια ράβδο για την απαγωγή του ρεύματος προς την επόμενη λεκάνη και τοποθετούνται πάνω από τις επιστρώσεις των τούβλων του δαπέδου [7]. Αυτά αποτελούν τον πυθμένα της λεκάνης όπου επικάθεται το ρευστό αλουμίνιο και είναι το αρνητικό (-) μέρος της λεκάνης. Για την καλύτερη προστασία των τούβλων και των κενών που υπάρχουν, χρησιμοποιείται ανθρακοπολτός (μπρασκάς).

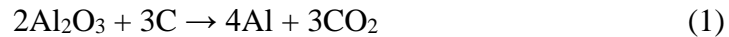
Το ανοδικό σύστημα που είναι και το θετικό (+) μέρος της λεκάνης, αποτελείται από το πλαίσιο, τις ανόδους και τους σφικτήρες των ανόδων.

Στην υπερδομή της λεκάνης που αποτελείται από χαλύβδινα δοκάρια, είναι εγκατεστημένο το σύστημα τροφοδοσίας με αλουμίνα και φθοριούχα προϊόντα, σωλήνες πεπιεσμένου αέρα και τα διάφορα ηλεκτρονικά και ηλεκτρολογικά ερμάρια.

Για την προστασία του περιβάλλοντος υπάρχουν τα δυο σκέπαστρα της λεκάνης που δεν επιτρέπουν τα αέρια να εξέρχονται, αλλά συλλέγονται με αγωγούς και κατευθύνονται προς τις εγκαταστάσεις προστασίας περιβάλλοντος (captation) [7].

2.5 Αντιδράσεις Ηλεκτρόλυσης

Για να διαχωριστεί το αλουμίνιο (Al) από το μόριο της αλουμίνας και να αποτεθεί εν συνεχεία στην κάθοδο πραγματοποιείται η παρακάτω συνολική αντίδραση.



Κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία, τα ιόντα Al^{3+} της αλουμίνας ανάγονται σε Al στην κάθοδο. Ο άνθρακας που συμμετέχει στην αντίδραση, καταναλώνεται από τις ανόδους της λεκάνης. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την παραγωγή 1.000 κιλών αλουμινίου απαιτούνται περίπου 1.920 κιλά αλουμίνας και ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας της τάξεων των 13.300 kWh ενώ επιπλέον καταναλώνονται 420 κιλά ανόδων [6].

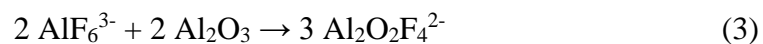
Κατά την κατανάλωση του άνθρακα παράγονται αέρια όπως CO_2 (αντίδραση 1), CO αλλά και φθοριανθρακούχα αέρια. Το μονοξείδιο του άνθρακα, παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση 2, η οποία πραγματοποιείται κατά την επανοξείδωση του παραγόμενου αλουμινίου σε συνθήκες έντονης ανάδευσης, όπου το μέταλλο έρχεται σε επαφή με τον άνθρακα των ανόδων.



2.5.1 Χημικές Αντιδράσεις Εντός του Λουτρού

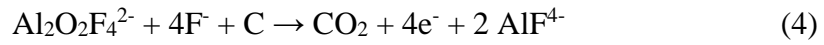
Κατά το πρώτο στάδιο, όπως ονομάζεται, το λουτρό το οποίο αποτελείται από κρυστάλλο $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ και από περίσσεια AlF_3 , διασπάται ολοκληρωτικά στα ιόντα AlF_6^{3-} , AlF_5^{2-} , AlF_4^- , Na^+ και F^- .

Σε δεύτερο στάδιο, τα μόρια της αλουμίνας που εισάγονται στο λουτρό διασπώνται και δίδονται επίσης σε ιόντα.



Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό στάδιο, το οποίο επιτρέπει στην συνέχεια στα διάφορα ιόντα να αντιδράσουν με τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα ηλεκτρόδια. Πολλά σύμπλοκα ιόντα σχηματίζονται από αυτή την αντίδραση όπως $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$, $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$ τα οποία ονομάζονται οξυφθοριούχα ιόντα.

Κατά το τρίτο στάδιο τα ιόντα με τη βοήθεια του άνθρακα των ανόδων, αντιδρούν με τα ιόντα φθορίου που έχουν προκύψει από τη διάσπαση του λουτρού, σύμφωνα με την αντίδραση



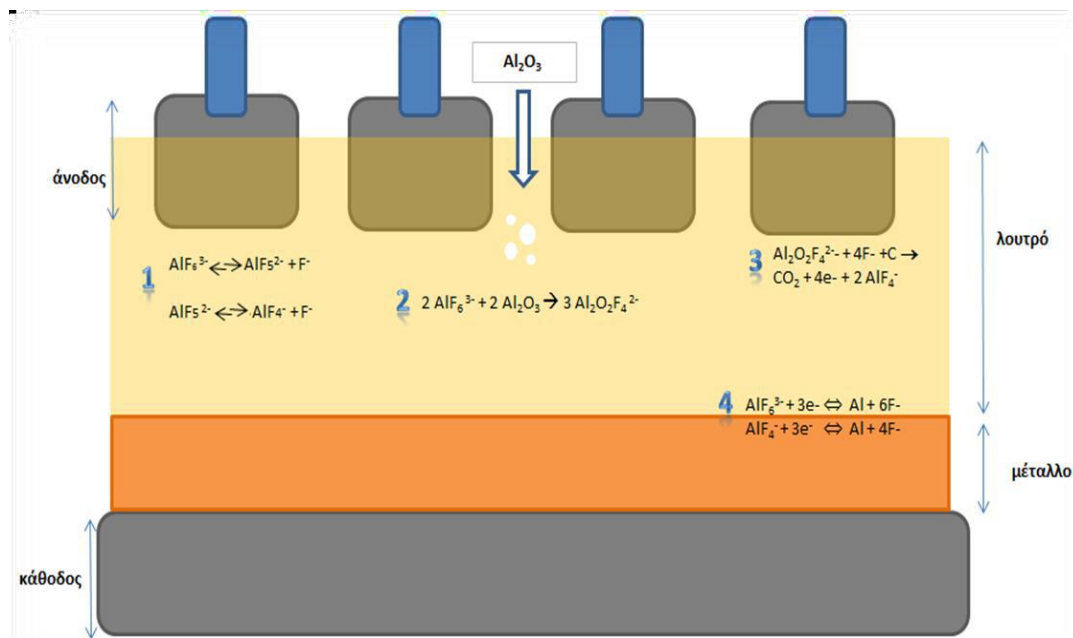
Εξαιτίας της αντίδρασης 4, η συγκέντρωση οξυφθοριούχων ιόντων κοντά στην άνοδο μειώνεται.

Στην συνέχεια, στο τέταρτο κατά σειρά στάδιο, τα προϊόντα των προηγούμενων αντιδράσεων, αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της καθόδου όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχηματίζοντας έτσι καθαρό αλουμίνιο το οποίο εναποτίθεται στην κάθοδο δημιουργώντας στρώμα ρευστού μετάλλου. Η αντίδραση γίνεται στην επιφάνεια του στρώματος υγρού μετάλλου.

Στην [Εικόνα 16](#), φαίνονται τα διάφορα στάδια χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μέσα στο λουτρό.



Εικόνα 16. Αντιδράσεις εντός του λουτρού ηλεκτρόλυσης

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην επάρκεια της αλουμίνιας εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Πιο συγκεκριμένα, η κατανάλωση αλουμίνιας πρέπει να αντισταθμίζεται από ελεγχόμενη προσθήκη της στο λουτρό, και αυτό διότι εάν η

περιεκτικότητα της αλουμίνας μειωθεί κάτω από το όριο του 1,5%, δεν θα επαρκεί για τον σχηματισμό οξυφθοριούχων ενώσεων [6].

2.5.2 Οξείδωση του Άνθρακα

Η οξείδωση του άνθρακα συμβαίνει στο πρώτο στάδιο κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση παραγωγής του αλουμινίου (αντίδραση 1) αλλά και κατά την παρασιτική οξείδωση αυτού με παραγωγή διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα.



2.5.3 Οξείδωση Αλουμινίου

Η οξείδωση του αλουμινίου, είναι αποτέλεσμα της μη εύρυθμης λειτουργίας της λεκάνης, αφού το ήδη παραγόμενο αλουμίνιο επανοξειδώνεται και παράγεται αλουμίνα. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της απόδοσης Faraday, σύμφωνα με την αντίδραση (2) που περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο.



Δεύτερη περίπτωση επανοξειδωσης του αλουμινίου, συμβαίνει κατά τη διάρκεια χύτευσης αυτού και μεταφορά του από τον κάδο χύτευσης στον κάδο μεταφοράς, σύμφωνα με την αντίδραση.



2.6 Προσθήκη Αλουμίνας

Η αλουμίνα αποτελεί την «σπουδαιότερη» πρώτη ύλη που τροφοδοτείται εντός της λεκάνης ηλεκτρόλυσης, με συνεχή ή σχεδόν συνεχή τρόπο, με την βοήθεια ειδικών αυτόματων «point feeders». Η αλουμίνα, παρέχεται από έναν κάδο ή χοάνη, και έτσι 2 έως 5 ογκομετρικοί τροφοδότες προσθέτουν διαδοχικά 1 έως 2 kg αλουμίνας κάθε 1 με 2 λεπτά [1]. Είναι σημαντικό, η αλουμίνα που προστίθεται να διαλύεται και να αναμιγνύεται γρήγορα εντός του λουτρού έτσι ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός «λάσπης». Η λάσπη είναι αδιάλυτη λάσπη και για λόγους πυκνότητας παραμένει κυρίως κάτω από το μεταλλικό μαξιλάρι και εν συνεχεία είναι δύσκολο να απομακρυνθεί. Εξίσου σημαντικό, είναι η περιεκτικότητας της αλουμίνας όπως είχε

αναφερθεί και προηγουμένως να είναι μεγαλύτερη από 1,5% και ιδανικά μεταξύ 2- 4% [1], διότι μια πολύ χαμηλή συγκέντρωση αλουμίνιας που προκαλείται από ανεπαρκή ποσότητα προστιθέμενης αλουμίνιας, μπορεί να οδηγήσει στο ανοδικό φαινόμενο, που περιγράφεται παρακάτω, το οποίο διαταράσσει την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης προκαλώντας πολύ υψηλή τάση στα κελία (30 έως 50V). Εκτός, από τον κύριο ρόλο της αλουμίνιας για την αποτροπή του ανοδικού φαινομένου, αυτή επιτελεί και άλλες σημαντικές λειτουργίες μέσα στο λουτρό ηλεκτρόλυσης. Αρχικά, στην κορυφή του λουτρού σχηματίζεται μια θερμική μονωτική «κρούστα», που μαζί με την κορυφή των ανόδων στη συνέχεια καλύπτεται με σκόνη αλουμίνιας, η οποία διατηρεί τη θερμότητα ενεργώντας ως θερμικός μονωτής [1]. Τέλος, ο τρίτος σημαντικός ρόλος της αλουμίνιας στην διαδικασία είναι να συμβάλλει στην μείωση των εκπομπών από το λουτρό με καθαρισμό αερίων της ανόδου με την μέθοδο «ξηρού καθαρισμού». Προκειμένου να προστατευθεί το περιβάλλον, η σκόνη αλουμίνιας χρησιμοποιείται για την προσρόφηση του αερίου υδροφθορίου, όπως επίσης και για την παγίδευση άλλων ατμών, οι οποίοι είναι κυρίως αέριο NaAlF_4 [1].

2.7 Ανοδικό Φαινόμενο ή Καύση

Κατά τη λειτουργία της λεκάνης ηλεκτρόλυσης δημιουργείται ένα φαινόμενο που ονομάζεται «ανοδικό φαινόμενο ή καύση». Το συγκεκριμένο φαινόμενο εμφανίζεται όταν η περιεκτικότητα της διαλυμένης αλουμίνιας στο λουτρό ελαττώνεται στα όρια περίπου του 1,5% και εκδηλώνεται με την αύξηση της τάσης της λεκάνης που μπορεί να φτάσει έως και 50 V [7].

Σε αυτή τη χαμηλή περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνια, τα ιόντα του οξυγόνου δεν υπάρχουν σε αρκετή ποσότητα μέσα στο λουτρό με αποτέλεσμα να γίνονται διάφορες αντιδράσεις με τα φθοριούχα προϊόντα και να παράγονται αέρια τα οποία συσσωρεύονται κάτω από τις ανόδους που προοδευτικά καλύπτουν όλη την κάτω επιφάνεια των ανόδων καθιστώντας έτσι δύσκολη την διέλευση του ρεύματος προς την κάθοδο. Η ανοδική πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει και η τάση αυξάνεται συνεχώς μέχρι να προσεγγίσει μια τιμή, πολλές φορές και 40V, που θα είναι αρκετή για να διαπεράσει το μονωτικό στρώμα αερίου.

Η καύση δεν πρέπει να παραμείνει επί μακρόν χωρίς καμία επέμβαση, γιατί υπάρχει υπερβολική κατανάλωση σε ρεύμα και ακόμη κίνδυνος να τρυπήσει η λεκάνη σε κάποιο σημείο της με αποτέλεσμα την ανεπιθύμητη ροή μετάλλου και λουτρού [7].

Η αντιμετώπιση του ανοδικού φαινομένου επιτυγχάνεται με την ανακίνηση του λουτρού που δημιουργείται από το αυτόματο ανεβοκατέβασμα του ανοδικού πλαισίου από ειδικό πρόγραμμα του M/Y, απελευθερώνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο το μονωτικό αέριο. Επίσης ξεκινά αυτόματα και μια τροφοδοσία της λεκάνης με αλουμίνα με σκοπό την αύξηση της περιεκτικότητας της αλουμίνας στο λουτρό μεταξύ 2-4%. Έτσι, η λεκάνη επανέρχεται πάλι στην κανονική της λειτουργίας.

2.8 Κάθοδος

Η κάθοδος στην διαδικασία Hall-Heroult είναι συνήθως ένα στερεό υλικό άνθρακα, με αρνητικό φορτίο πάνω στο οποίο συλλέγεται το λιωμένο αλουμίνιο. Τα προψημένα μπλοκ άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί από τη δεκαετία του 1920, συμπεριλαμβανομένων πολλών βελτιώσεων στην ηλεκτρική επαφή μεταξύ των ράβδων συλλέκτη ρεύματος και του μπλοκ άνθρακα [8]. Μετά την ανάπτυξη των κυψελών αλουμινίου, οι κάθοδοι άνθρακα έχουν βελτιωθεί ως προς τον σχεδιασμό και τα υλικά κατασκευής.

Ο Sorlie και ο Oye αρχικά ταξινομήσαν τα υλικά της καθόδου άνθρακα σε τέσσερις βασικές κατηγορίες :

- Γραφίτοποιημένα μπλοκ καθόδων
- Ημίγραφίτισμένα μπλοκ καθόδων
- Ημιγραφίτικα μπλοκ καθόδων
- Άμορφα μπλοκ καθόδων

Στις γραφίτοποιημένες καθόδους ολόκληρο το μπλοκ αποτελείται από γραφίτοποίησιμα υλικά που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 3273K ενώ η θερμική επεξεργασία στους 2573K οδηγεί στις ημιγραφίτιστικές καθόδους [8]. Η γραφίτοποίηση των αδρανών και το ψήσιμο του μπλοκ στους 1473K παράγει ημιγραφίτικες καθόδους, ενώ το ψήσιμο μόνο του μπλοκ καθόδου οδηγεί στον άμορφο τύπο. Το 2010, οι Sorlie

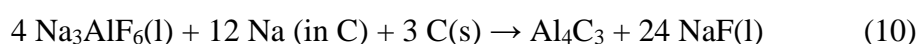
και Oye αναθεώρησαν την ταξινόμηση τους λόγω της κακής χρήσης ημιγραφιτικών καθόδων και πρότειναν την τροποποιημένη έκδοση της ταξινόμησης των καθόδων ως

- Γραφίτοποιημένα μπλοκ καθόδων
- Γραφίτικά μπλοκ καθόδων
- Άμορφα μπλοκ καθόδων

Στα σύγχρονα κελία ηλεκτρόλυσης, η φθορά της καθόδου είναι ο κύριος καθοριστικός παράγοντας για τη διάρκεια ζωής του κελιού, συνήθως έως και 2.000 ημέρες [8]. Διάφοροι μηχανισμοί όπως π.χ. ο σχηματισμός καρβιδίου του αλουμινίου, τοπική πυκνότητα ρεύματος και κατανομή θερμοκρασίας, μπορεί να επηρεάσουν τη συνολική διάρκεια ζωής.

Καθώς οι ράβδοι καθόδου συνδέονται στο πλάι της κυψέλης, μεταφέρεται περισσότερο ρεύμα κατά μήκος της πλευρικής ακμής της καθόδου άνθρακα σε επαφή με το λουτρό αλουμινίου, επηρεάζοντας ιδιαίτερα τη θερμοκρασία λόγω της θέρμανσης Joule, καθώς το ρεύμα προτιμά τη διαδρομή ελάχιστης συνολικής αντίστασης.

Δεδομένου ότι το αλουμίνιο διαβρέχει τον άνθρακα ελάχιστα, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για το λουτρό, υπάρχει πάντα ένα λεπτό στρώμα λουτρού μεταξύ της καθόδου άνθρακα και του «μαξιλαριού» αλουμινίου. Αν και η θερμοδυναμική είναι ευνοϊκή για μια αντίδραση μεταξύ αλουμινίου και άνθρακα, η ύπαρξη του λουτρού επιταχύνει αυτή την αντίδραση. Αν και έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για τη φθορά της καθόδου, φαίνεται πιθανών πως το Na παίζει σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό φθοράς, καθώς ο σχηματισμός καρβιδίου λαμβάνει χώρα κυρίως με την παρουσία του λουτρού. Στην πραγματικότητα, ούτε το καθαρό αλουμίνιο ούτε το καθαρό λουτρό δίνουν γρήγορο σχηματισμό καρβιδίου. Ωστόσο, το λουτρό σε επαφή με αλουμίνιο σχηματίζει κάποιο Na και το Na αυτό διαχέεται εύκολα μέσω της καθόδου άνθρακα και μπορεί να διευκολύνει την αντίδραση μεταξύ λουτρού και άνθρακα [4] σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση.



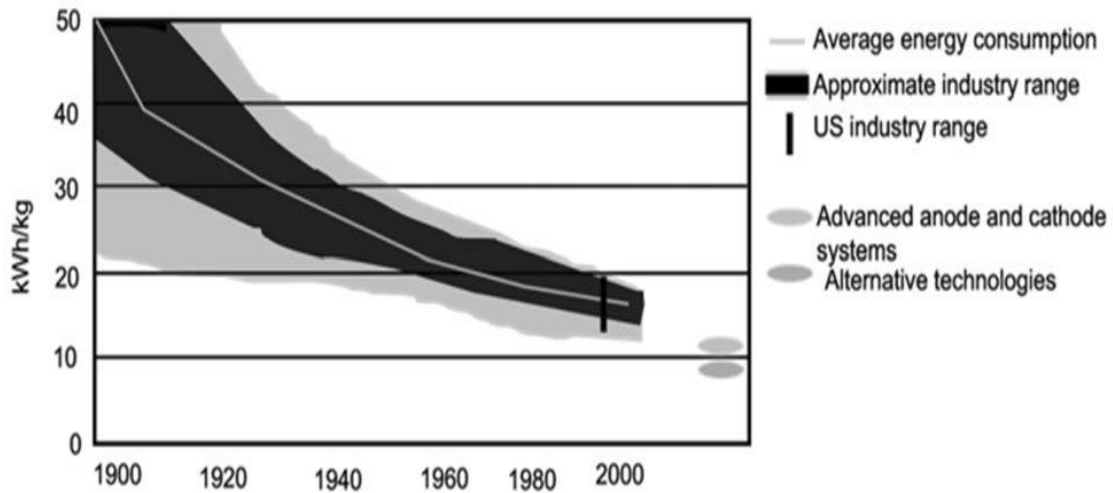
2.9 Άνοδοι Άνθρακα

Οι άνοδοι άνθρακα καταναλώνονται κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο για την κυψέλη ηλεκτρόλυσης στην μέθοδο Hall-Heroult. Οι άνοδοι Soderberg και οι προσημμένες άνοδοι είναι οι δύο κύριες κατηγορίες

στην βιομηχανία του αλουμινίου. Στις ανόδους Soderberg, τα υλικά με βάση τον άνθρακα (π.χ. οπτόνθρακας πετρελαίου) συνθλίβονται, υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία, ταξινομούνται και εν συνεχεία αναμιγνύονται σε πίσσα λιθανθρακόπισσας και φορτώνονται σε ένα κέλυφος [8]. Το κέλυφος τοποθετείται στην κορυφή του κελιού ηλεκτρόλυσης και η άνοδος ψήνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της. Από την άλλη πλευρά, οι προψημένες άνοδοι κατασκευάζονται σε ξεχωριστή μονάδα πριν τοποθετηθούν στο κελί ηλεκτρόλυσης και αντικαθίστανται μετά από περίπου 25-28 ημέρες, απαιτώντας πολύπλοκα logistics. Γενικά οι προψημένες άνοδοι έχουν το πλεονέκτημα, της υψηλότερης ποιότητας, προσφέροντας έτσι καλύτερη «σταθερότητα» και απόδοση των κελιών ηλεκτρόλυσης.

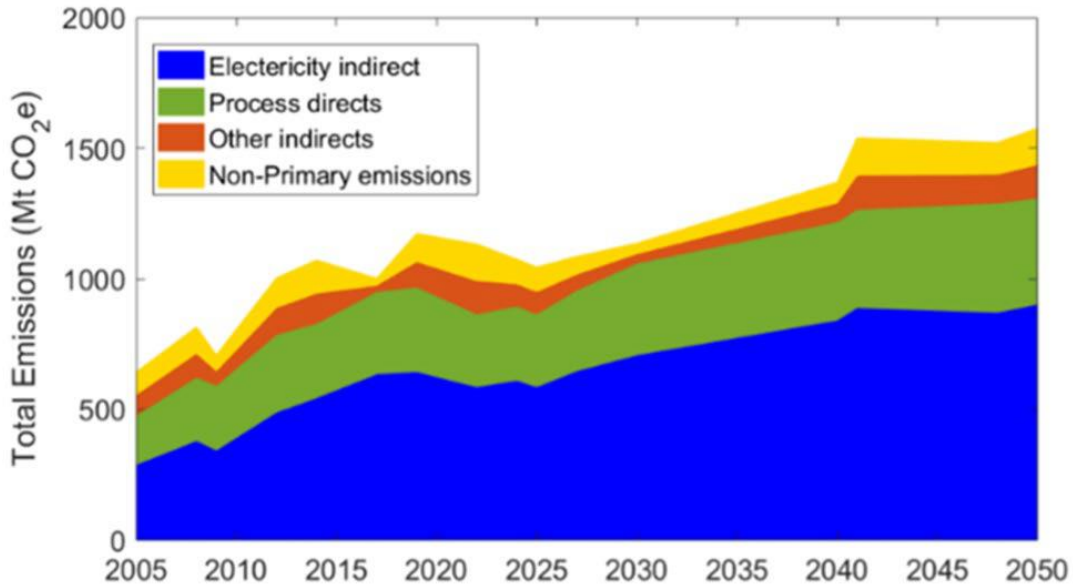
2.10 Περιβαλλοντικό Αποτύπωμα και Ενεργειακή Απόδοση

Αν και το αλουμίνιο θεωρείται ο σημαιοφόρος των πράσινων τεχνολογιών, ιδίως λόγω της χαμηλής πυκνότητας του που επιτρέπει την ελάφρυνση των υποδομών και των μεταφορών, η διαδικασία παραγωγής του απέχει πολύ από το να είναι φιλική προς το περιβάλλον. Η τεχνολογία παραγωγής του είναι πλέον πάνω από 100 χρόνια παλιά και η παραγωγή αλουμινίου έχει αυξηθεί πάνω από 100 φορές τα τελευταία 50 χρόνια [8]. Η διαδικασία, ωστόσο, δεν έχει αλλάξει ριζικά. Κάθε χρόνο, η διαδικασία παραγωγής αλουμίνιας παράγει 150 εκατομμύρια τόνους καταλοίπων βωξίτη, τα οποία διατίθενται στο περιβάλλον. Για την ηλεκτρόλυση της αλουμίνιας, ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται αναλώσιμοι άνοδοι και κάθοδοι άνθρακα. Η κατανάλωση ανόδου είναι η κύρια πηγή εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου (GHG) όταν χρησιμοποιείται υδροηλεκτρική ενέργεια για ηλεκτρόλυση. Όταν η ηλεκτρική ενέργεια με βάση τα ορυκτά χρησιμοποιείται για ηλεκτρόλυση, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα είναι σημαντικά υψηλότερο. Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η ενεργειακή απόδοση και το περιβάλλον βρίσκονται στη λίστα με τις υψηλότερες προτεραιότητες του κλάδου. Κατά τον περασμένο αιώνα, η βιομηχανία έχει σημειώσει τεράστια πρόοδο στην μείωση της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας όπως φαίνεται στην [Εικόνα 17](#) ακολουθεί.

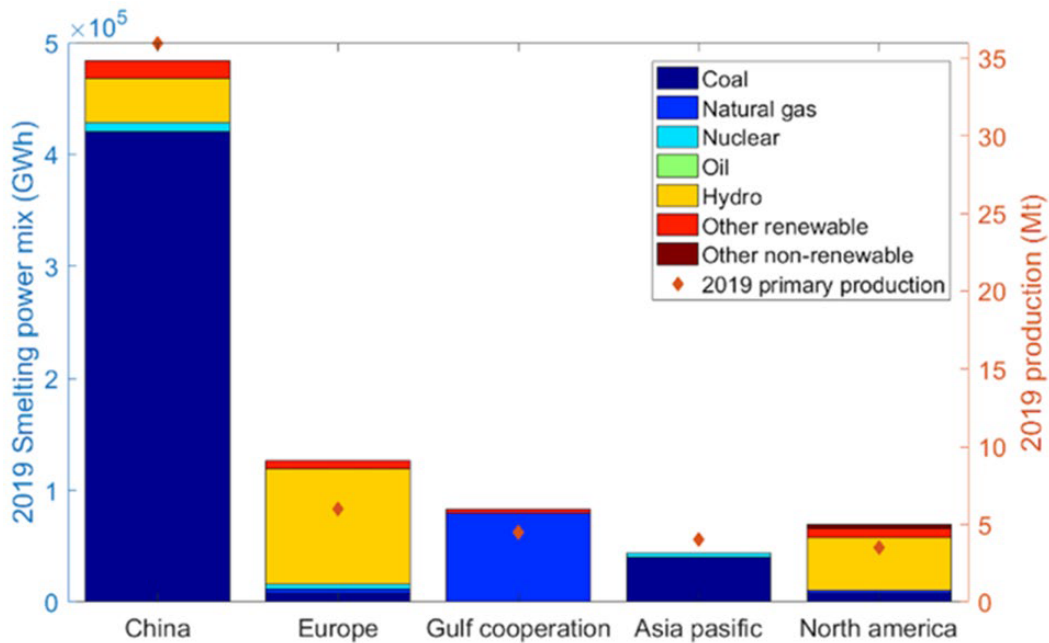


Εικόνα 17. Κατανάλωση ενέργειας πρωτόχυτου αλουμινίου

Στην [Εικόνα 18](#) που ακολουθεί φαίνεται το μερίδιο διαφορετικών τομέων της αλυσίδας παραγωγής αλουμινίου στις συνολικές εκπομπές CO₂, που προβλέπεται μέχρι το 2050. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι οι εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με την ηλεκτρική ενέργεια θα παραμείνουν ο κύριος συντελεστής στις συνολικές εκπομπές. Η πλειοψηφία (σχεδόν τα δύο τρίτα) των συνολικών αερίων της βιομηχανίας του αλουμινίου είναι έμμεσες εκπομπές που σχετίζονται με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, δηλαδή εκπομπές που παράγονται από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως, οι συνολικές εκπομπές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πηγή ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται σε διάφορα μέρη του πλανήτη [8]. Από την [Εικόνα 18](#) αποκαλύπτεται ότι η κυρίαρχη πηγή ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία αλουμινίου στην Κίνα και στην Ασία (από την πλευρά του Ειρηνικού) είναι ο άνθρακας, στην Μέση Ανατολή είναι το φυσικό αέριο και στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη είναι η υδροηλεκτρική ενέργεια.



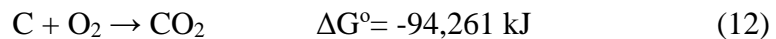
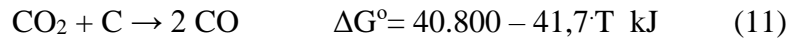
Εικόνα 18. Πρόβλεψη εκπομπών CO₂ τα επόμενα χρόνια



Εικόνα 19. Μορφές ενέργειας που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου

Ένα σημαντικό μέρος των άμεσων εκπομπών που σχετίζονται με την ίδια την διαδικασία παραγωγής του αλουμινίου είναι η κατανάλωση ανόδου άνθρακα. Η άνοδος καταναλώνεται ηλεκτροχημικά, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα. Καταναλώνεται επίσης μέσω καύσης αέρα και σκόνης καθώς και από τις δευτερεύουσες αντιδράσεις, δηλαδή την αντίδραση Boudouard [8]. Σημειώνεται, ότι το ξεσκόνισμα είναι η αποκόλληση σωματιδίων άνθρακα από την άνοδο, που

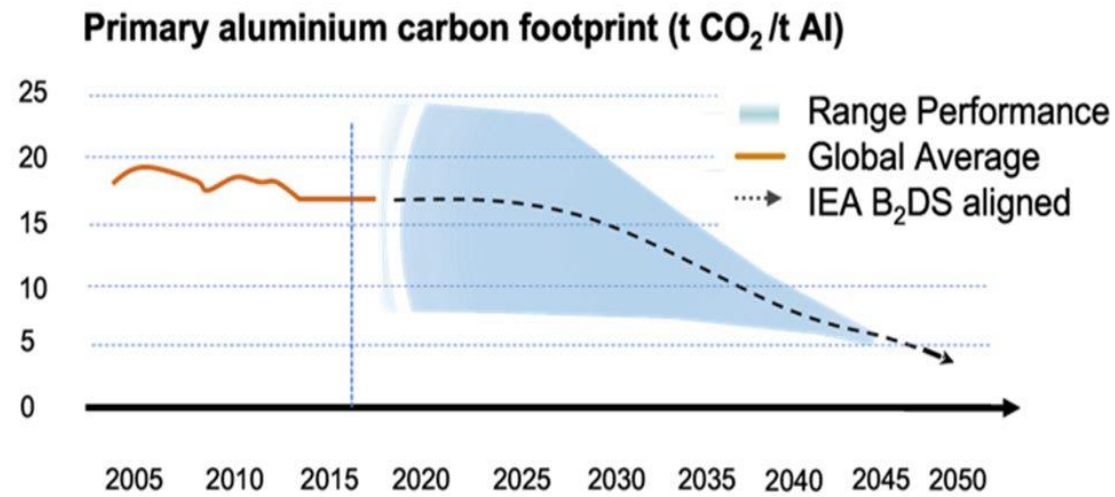
προκαλείται από μια προτιμώμενη οξείδωση της ανόδου. Οι φυσαλίδες αερίου CO₂ ενώνονται μεταξύ τους και δημιουργούν ένα στρώμα φυσαλίδων κάτω από την επιφάνεια της ανόδου. Αυτό το CO₂ διαχέεται μέσω της ανόδου υπό την υδροστατική πίεση και αντιδρά χημικά με την άνοδο παράγοντας CO. Το παραγόμενο CO αντιπροσωπεύει σχεδόν το 7% της συνολικής μάζας του CO₂ [8]. Η καύση αέρα συμβαίνει στην επιφάνεια άνθρακα πάνω από τον ηλεκτρολύτη όπου η άνοδος δεν είναι βυθισμένη στον ηλεκτρολύτη και έρχεται σε επαφή με τον αέρα.



Η θεωρητική κατανάλωση άνθρακα είναι 0,33 kg/ kg αλουμινίου ενώ λόγω των προαναφερθέντων παράλληλων αντιδράσεων, η πραγματική κατανάλωση ανόδου είναι μεγαλύτερη από 0,4 kg/kg αλουμινίου για προψημένες ανόδους [8]. Καταβάλλονται πολυάριθμες προσπάθειες από τη βιομηχανία για τη μείωση της υπερκατανάλωσης άνθρακα. Μεταξύ αυτών είναι η προστασία της ανόδου καλύπτοντάς την με κρυόλιθο και αλουμίνα, χρησιμοποιώντας επιβραδυντικά αντίδρασης όπως το ντόπινγκ βορίου για τον μετριάσμο των αντιδράσεων αέρα και CO₂, και βελτιστοποίηση της διαδικασίας κατασκευής ανόδου για αύξηση της πυκνότητας και της ομοιογένειας των ανόδων. Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της πυκνότητας της ανόδου μειώνει την υπερκατανάλωση άνθρακα [8]. Οι άνοδοι υψηλής πυκνότητας μπορούν επίσης να συμβάλουν στη μείωση της ειδικής αντίστασης της ανόδου, αυξάνοντας έτσι την ενεργειακή απόδοση της διεργασίας.

Διαφορετικές στρατηγικές υιοθετούνται από τη βιομηχανία για τη μείωση του συνολικού περιβαλλοντικού αποτυπώματος της διαδικασίας. Το πρώτο είναι να μειωθούν οι έμμεσες εκπομπές αυξάνοντας το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ηλεκτρικής ενέργειας. Η ανάπτυξη των υδροηλεκτρικών σταθμών μειώνεται παγκοσμίως, αλλά οι ηλιακοί και αιολικοί σταθμοί αυξάνονται σημαντικά σε ορισμένες περιοχές. Η πυρηνική ενέργεια είναι μια άλλη πηγή ενέργειας, καθώς είναι μια αξιόπιστη τεχνολογία με χαμηλές εκπομπές, αλλά η αποθήκευση των πυρηνικών αποβλήτων και η πιθανότητα καταστροφικών ατυχημάτων αποτελούν σημαντικές ανησυχίες. Η δεύτερη στρατηγική είναι να μειωθούν οι άμεσες εκπομπές διεργασιών. Από αυτή την άποψη, η αύξηση της ενεργειακής απόδοσης της διαδικασίας τήξης έχει μεγάλη σημασία. Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, μέσω

του καλύτερου και αποτελεσματικού σχεδιασμού κυψελών, χάρη στα ισχυρά εργαλεία προσομοίωσης. Γίνονται επίσης προσπάθειες για την αντικατάσταση της πίσσας οπτάνθρακα και λιθανθρακόπισσας με βάση το πετρέλαιο με πηγές άνθρακα που βασίζονται στη βιομάζα και σύνθεση ανόδου. Η τεχνολογία αδρανούς ανόδου, που βρίσκεται στο στάδιο της εμπορευματοποίησης, είναι επίσης μια άλλη σημαντική πρωτοποριακή τεχνολογία. Εάν είναι επιτυχείς, αυτές οι νέες τεχνολογίες θα μειώσουν σημαντικά τις άμεσες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) της διαδικασίας [8].



Εικόνα 20. Πρόβλεψη του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της παραγωγής πρωτόχυτου αλουμινίου

3

Εισαγωγή στην Μοριακή Δυναμική

3.1 Γενικά Περί Προσομοιώσεων

Οι προσομοιώσεις αποτελούν ένα ισχυρό εργαλείο, που επιτρέπει την άνετη και σχετικά μικρού κόστους μελέτη της συμπεριφοράς μιας διεργασίας [9]. Οι αρκετές δεκαετίες συνεχούς ανάπτυξης του κλάδου της πληροφορικής έχουν αλλάξει ριζικά τον τρόπο προσέγγισης των επιστημονικών προβλημάτων. Έτσι, οι υπολογιστικές προσομοιώσεις έχουν εξελιχθεί ως ο τρίτος πυλώνας της επιστήμης που γεφυρώνει το χάσμα ανάμεσα στους δύο παραδοσιακούς τρόπους προσέγγισης προβλημάτων, την θεωρία και το πείραμα [10]. Γενικά η προσομοίωση σε υπολογιστή αποτελεί μια διαδικασία μαθηματικής μοντελοποίησης, που στοχεύει στην μελέτη της συμπεριφοράς ενός συστήματος, χωρίς στην πραγματικότητα να εκτελούνται πειράματα. Αποτελεί πλέον πολύτιμο εργαλείο για τη μαθηματική μοντελοποίηση πολλών φυσικών συστημάτων στην φυσική, την αστροφυσική, την κλιματολογία, τη χημεία, τη βιολογία, την επιστήμη υλικών κ.ά. Μέσω της προσομοίωσης μοριακής δυναμικής επιτυγχάνεται η δυναμική μελέτη των μηχανισμών κίνησης των σωματιδίων ενός συστήματος σε ατομική κλίμακα ώστε να ληφθούν δεδομένα για την μακροσκοπική συμπεριφορά του συστήματος αυτού [9]. Στόχος της κάθε προσομοίωσης είναι :

- Να περιγράψει η συμπεριφορά ενός συστήματος
- Να διευρυνθούν οι ιδιότητες ενός υποθετικού συστήματος
- Να σχεδιαστεί ένα καλύτερο σύστημα από το ήδη υπάρχον

Για την μελέτη αυτών των πολύπλοκων συστημάτων που χρειάζονται αυξημένη υπολογιστική ισχύς (high-performance computing, HPC) χρησιμοποιούνται συστοιχίες

ηλεκτρονικών υπολογιστών (Clusters). Οι «Υπερυπολογιστές» ή αλλιώς «Clusters» είναι υπολογιστικά συστήματα που αξιοποιούνται σε επιστημονικές εφαρμογές οι οποίες απαιτούν την εκτέλεση πολλών εκατομμυρίων μαθηματικών πράξεων ή την επεξεργασία μεγάλου όγκου δεδομένων. Λόγω αυτών των απαιτήσεων τέτοιου είδους προβλήματα είτε θα χρειαζόνταν απαγορευτικά μεγάλο χρόνο για να ολοκληρωθούν σε έναν απλό υπολογιστή γραφείου είτε λόγω περιορισμένων πόρων (π.χ. κεντρική μνήμη, αποθηκευτικός χώρος) δεν θα ήταν εφικτό να πραγματοποιηθούν καθόλου. Οι υπερυπολογιστές ξεπερνούν τους περιορισμούς αυτούς χρησιμοποιώντας εξειδικευμένα software προκειμένου να εκμεταλλευτούν ταυτόχρονα την υπολογιστική ισχύ από πολλαπλές μονάδες. Ένας υπερυπολογιστής σήμερα είναι στην πραγματικότητα ένα σύστημα από εκατοντάδες ή και χιλιάδες υπολογιστές (στους οποίους αναφερόμαστε συνήθως ως «κόμβους») που επικοινωνούν μεταξύ τους χρησιμοποιώντας ένα πολύ γρήγορο δίκτυο και οι οποίοι συνεργατικά μπορούν να επιλύουν προβλήματα με μεγάλη ταχύτητα [11].

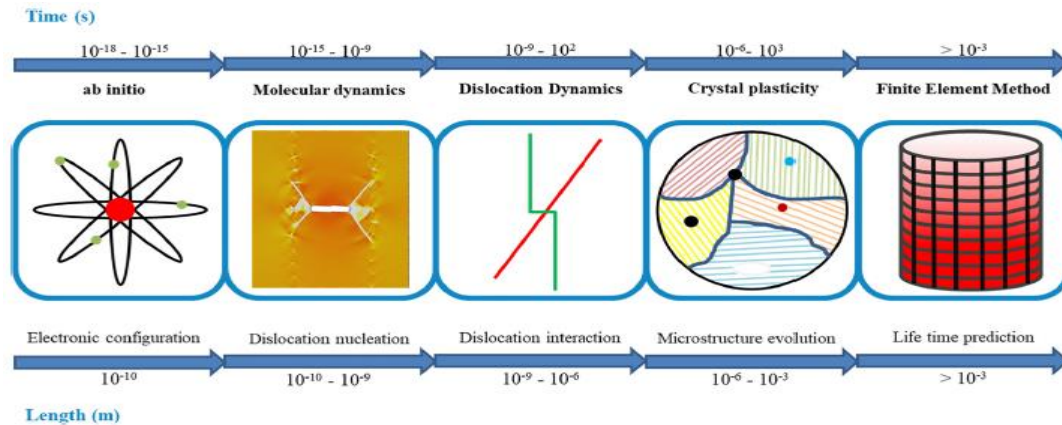


Εικόνα 21. Υπερυπολογιστής Blue Gene/P της IBM, στο Argonne National Laboratory

3.2 Multi-Scale Simulations (Προσομοιώσεις Πολλαπλής Κλίμακας)

Οι υπολογιστικές τεχνικές πολλαπλής κλίμακας στοχεύουν στην επίλυση προβλημάτων σε διαφορετικές κλίμακες μήκους και χρόνου. Η χρονική κλίμακα κυμαίνεται από femtoseconds έως χρόνια ενώ η κλίμακα μήκους κυμαίνεται από νανόμετρα έως μέτρα. Σε αυτές τις προσομοιώσεις, η κλίμακα χρόνου και μήκους αποτελούν τις ανεξάρτητες μεταβλητές, ενώ ιδιότητες των υλικών όπως το μέτρο

ελαστικότητας, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η αντοχή κλπ. αποτελούν τις εξαρτημένες μεταβλητές. Μαθηματικά μοντέλα ή ένα σύνολο εξισώσεων διαμορφώνονται για να συσχετίσουν τις εξαρτημένες με τις ανεξάρτητες μεταβλητές ώστε να μοντελοποιηθεί το σύστημα κατάλληλα [12]. Παρακάτω φαίνεται μια εικόνα που απεικονίζει την ροή των υπολογιστικών τεχνικών σε σχέση με τις κλίμακες χρόνου και μήκους.



Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση των προσομοιώσεων πολλαπλής κλίμακας σύμφωνα με τις κλίμακες μήκους και χρόνου

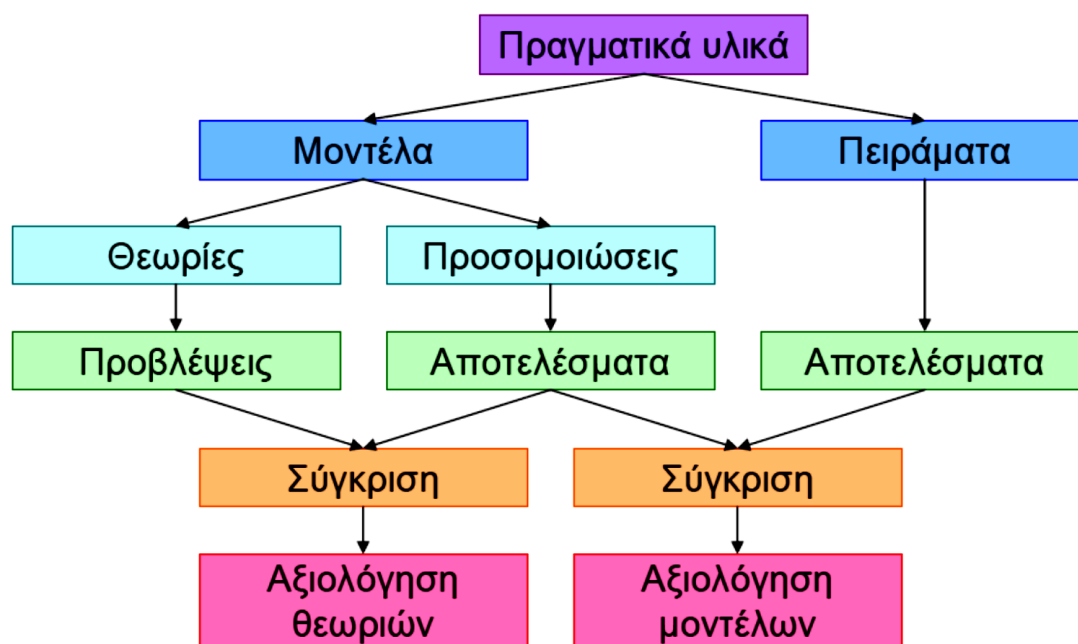
Να σημειωθεί πως δεν υπάρχει ένα μόνο μοντέλο ή τεχνική που να μπορεί να επιλύσει προβλήματα σε όλες τις κλίμακες χρόνου και μήκους. Κάθε υπολογιστική τεχνική επικεντρώνεται στην επίλυση προβλημάτων εντός συγκεκριμένης κλίμακας, ενώ το αποτέλεσμα μιας τεχνικής προσομοίωσης μπορεί να τροφοδοτηθεί στο μοντέλο επίλυσης της επόμενης κλίμακας ώστε να προκύψει μια «ευρεία» εικόνα του προβλήματος [12].

3.3 Μοριακές Προσομοιώσεις (Molecular Simulations)

Η ανάπτυξη των μοριακών προσομοιώσεων, αποτέλεσε επακόλουθο της ραγδαίας ανάπτυξης των υπολογιστών. Ένας από τους λόγους που γνώρισαν μεγάλη αποδοχή από την ερευνητική κοινότητα είναι η δυνατότητα που παρέχουν στην πρόβλεψη ενός πλήθους ιδιοτήτων, όπως θερμοδυναμικές, ηλεκτρικές, μηχανικές [13].

Η μοριακή προσομοίωση βασίζεται στις αρχές της στατιστικής μηχανικής αποτελώντας γέφυρα μεταξύ των μικροσκοπικών λεπτομερειών ενός συστήματος και των μακροσκοπικών ιδιοτήτων που μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά. Τα αποτελέσματα που εξάγονται είναι αναγκαίο να είναι άμεσα συγκρίσιμα με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις, για να θεωρηθούν οι παραδοχές της θεωρίας και

το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση της προσομοίωσης ορθό [14].



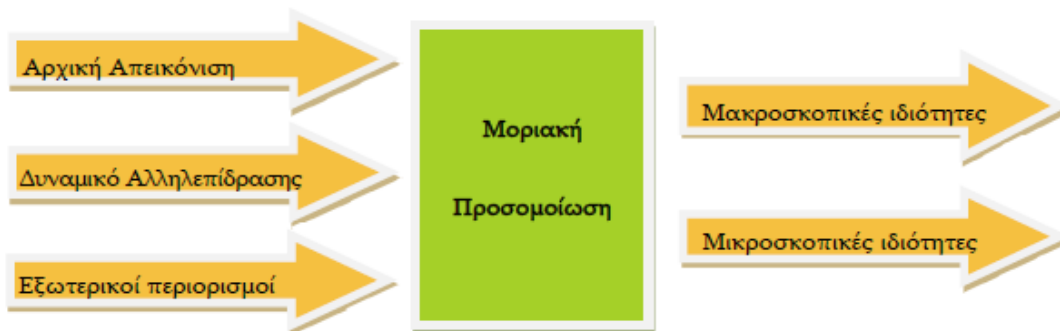
Εικόνα 23. Συσχέτιση πειράματος, θεωρίας και προσομοίωσης

Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές μοριακών προσομοιώσεων είναι η Μοριακή Δυναμική (MD) και η Monte Carlo. Αυτό που αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο είναι ότι η Μοριακή Δυναμική επιτρέπει να παρακολουθείται η χρονική εξέλιξη του συστήματος επιτρέποντας τον υπολογισμό και των δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος [13].

Για την εκκίνηση μιας μοριακής προσομοίωσης, θα πρέπει αρχικά να παρέχονται οι παρακάτω πληροφορίες.

- Χημική σύσταση του προς μελέτη συστήματος
- Στερεοδιάταξη των ατόμων/μορίων στο κελί προσομοίωσης
- Παράμετροι Δυναμικού
- Trajectory file (μετά από κάθε τρέξιμο)

Το αποτέλεσμα της προσομοίωσης είναι η μελέτη της συμπεριφοράς ενός συστήματος τόσο σε μικροσκοπικό όσο και σε μακροσκοπικό επίπεδο [13].



Εικόνα 24. Δεδομένα και αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων

3.4 Εισαγωγικές Έννοιες Στατιστικής Μηχανικής

Για να μπορέσει η μοντελοποίηση κάποιου συστήματος να προσεγγίσει ρεαλιστικές ιδιότητες και μηχανισμούς, πρέπει να είναι γνωστοί οι νόμοι της φυσικής που το περιγράφουν. Για τη μελέτη στο ατομικό επίπεδο, πρέπει να ορίσουμε την φάση των ατόμων/μορίων, αφού στην κλασική μοριακή δυναμική δεν υπάρχει η δυνατότητα μελέτης αντιδράσεων (σπάσιμο/δημιουργία δεσμών). Έτσι, ξεκινώντας από το υπερσύνολο των νόμων της κβαντομηχανικής για τη κίνηση των σωματιδίων και κάνοντας κάποιες παραδοχές καταλήγουμε στο υποσύνολο, την κλασική μηχανική και στις εξισώσεις κίνησης του Newton [15].

Περνώντας όμως στην κβαντομηχανική, η γνώση όλων των αρχικών συνθηκών δεν είναι εφικτή λόγω της αρχής της απροσδιοριστίας. Σύμφωνα με αυτήν, σε ένα κβαντικό σωματίδιο με διαστάσεις της τάξης \AA , δεν μπορεί να προσδιοριστεί ταυτόχρονα και με ακρίβεια η θέση του σωματιδίου και η ταχύτητα του. Αυτό που μπορεί να καθοριστεί, αν για παράδειγμα, είναι γνωστή η ορμή του σωματιδίου, είναι η πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο σε μια συγκεκριμένη θέση και όχι η ακριβής θέση του [15].

Ο χώρος των φάσεων ενός συστήματος N μορίων είναι ένας χώρος $6N$ διαστάσεων από τον οποίο λαμβάνουν τιμές οι θέσεις και οι ορμές όλων των σωματιδίων του συστήματος. Επίσης, μπορούμε να διακρίνουμε δύο χώρους μικρότερης διαστατικότητας από το χώρο των φάσεων. Ο χώρος $3N$ διαστάσεων από τον οποίο παίρνουν τιμές οι γενικευμένες συντεταγμένες του συστήματος $\mathbf{q} \equiv (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ και λέγεται χώρος απεικονίσεων ή χώρος θέσεων (configuration space). Παρομοίως μπορεί να οριστεί ο χώρος ορμών (momentum space) από τον οποίο παίρνουν τιμές οι γενικευμένες ορμές $\mathbf{p} \equiv (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$.

Κάθε σημείο του χώρου φάσεων $\mathbf{X} \equiv (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ αντιστοιχεί σε μία και μόνο μικροκατάσταση. Με την πάροδο του χρόνου η μικροκατάσταση του συστήματος μεταβάλλεται, διαγράφοντας έτσι μια τροχιά που περιγράφει πλήρως τη χρονική εξέλιξη του συστήματος.

Ένα στατιστικό σύνολο αντιστοιχεί σε ένα πολύ μεγάλο σύνολο σημείων $\mathbf{X} \equiv (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ στον χώρο των φάσεων. Σε μια συγκεκριμένη στιγμή t , αυτό το σύνολο σημείων κατανέμεται με ένα συγκεκριμένο τρόπο. Αυτή η κατανομή μπορεί να χαρακτηριστεί ποσοτικά από την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\mathbf{X}, t)$ του συνόλου και είναι πλήρως καθορισμένη από αυτή.

Στην περίπτωση του θερμοδυναμικού συνόλου NPT η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση

$$\rho(q, p, V) = \frac{1}{Q(N, P, T)} \exp(-\beta H(q, p, V) + PV) \quad (11)$$

Όπου $Q(N, P, T)$ είναι η ισοθερμοκρασιακή-ισοβαρής συνάρτηση διαμερισμού, η οποία περιγράφεται από την παρακάτω σχέση

$$Q_{NPT}(N, P, T) = \frac{1}{h^{3N} N! V_0} \int dV \int \exp(-\beta H(q, p; V) + PV) d^{3N} p d^{3N} q \quad (12)$$

Το V_0 αναπαριστά μια ποσότητα με μονάδες όγκου που εισέρχεται στην εξίσωση ώστε να την καταστήσει αδιάστατη και $\beta = 1/k_B T$.

Αν τώρα γίνει προσπάθεια περιγραφής ενός συστήματος N σωματιδίων σύμφωνα με την κλασική στατιστική μηχανική τότε η ολική ενέργεια θα δίνεται από τη Χαμιλτονιανή H , η οποία εκφράζεται ως το άθροισμα της ολικής κινητικής ενέργειας K με την ολική δυναμική ενέργεια U του συστήματος. Επίσης εκφράζεται ως συνάρτηση των γενικευμένων θέσεων $\mathbf{q} \equiv (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ και γενικευμένων ορμών $\mathbf{p} \equiv (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$, του συστήματος των N σωματιδίων ως εξής.

$$H(q, p) = K(p) + V(q) \quad (13)$$

ή

$$H(r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (14)$$

Στην παραπάνω εξίσωση ως m_i ορίζεται η μάζα του σωματιδίου και οι γενικευμένες συντεταγμένες \mathbf{q} αντιστοιχούν στο σύνολο των καρτεσιανών συντεταγμένων \mathbf{r} των ατόμων του συστήματος. Επιπροσθέτως, όπως φαίνεται παραπάνω, η κινητική

ενέργεια K δίνεται από τον πρώτο όρο στο δεξί μέλος της και είναι πάντοτε γνωστή, ενώ από την άλλη μεριά ο δεύτερος όρος εκφράζει την δυναμική ενέργεια U . Πιο αναλυτικά στην περίπτωση πάλι που εξετάζεται ένα σύστημα N ατόμων, η δυναμική ενέργεια περιγράφεται από το άθροισμα επιμέρους όρων που εξαρτώνται από τις συντεταγμένες ατόμων, ζευγών ατόμων, τριάδων ατόμων κτλ.

$$U(q) = \sum_i u_i(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (15)$$

Στην παραπάνω εξίσωση ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου στο σύστημα και οι υπόλοιποι περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων. Ο πιο σημαντικός είναι ο δεύτερος όρος, ο οποίος περιγράφει το δυναμικό αλληλεπίδρασης ζευγών, ενώ ο τρίτος όρος δεν είναι αμελητέος όταν αναφερόμαστε σε πυκνά συστήματα. Όμως καθώς το υπολογιστικό του κόστος είναι μεγάλο σπάνια λαμβάνεται υπόψη. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί, ότι οι αλληλεπιδράσεις τριάδων μορίων εμπεριέχονται έμμεσα μέσω ενός «αποτελεσματικού» δυναμικού ζευγών. Ως αποτέλεσμα αυτής της προσέγγισης είναι πως το δυναμικό ζευγών μπορεί να εξαρτάται από την πυκνότητα ή τη θερμοκρασία ως προς κάποια πειραματικά δεδομένα, γεγονός που δεν συμβαίνει αν δεν εφαρμόσουμε αυτό το ψευδό-δυναμικό [13].

3.5 Θεωρία Εργοδικότητας

Η Μοριακή Δυναμική αποτελεί μια διαδεδομένη κατηγορία υπολογιστικών προσομοιώσεων που χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς της επιστήμης και περιλαμβάνει δύο γενικές μορφές, τα συστήματα σε ισορροπία και τα συστήματα εκτός ισορροπίας. Η αξιοπιστία της Μοριακής Δυναμικής απορρέει από το εργοδικό θεώρημα που εισήγαγε ο Boltzmann. Τα περισσότερα συστήματα με ρεαλιστικά δυναμικά φαίνεται να συμπεριφέρονται εργοδικά σε δύο ή περισσότερες διαστάσεις [16]. Με βάση τη θεωρία της εργοδικότητας, η μέση τιμή ενός φυσικού μεγέθους A , ενός απομονωμένου συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία, ως προς το χρόνο, \bar{A} , είναι ίση με το στατιστικό μέσο της $\langle A \rangle_\Sigma$ δηλαδή, τη μέση τιμή του A , όλων των σημείων στο χώρο των φάσεων [15].

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A dt = \langle A \rangle_\Sigma \quad (16)$$

Η θεωρία βασίζεται στην υπόθεση ότι η πιθανότητα μια τροχιά του συστήματος να περάσει από μια περιοχή είναι ίδια για όλες τις περιοχές. Έχοντας στην αρχή μια

καθορισμένη επιφάνεια και τις θέσεις ενός αριθμού σωματιδίων που βρίσκονται σε αυτή και κινούνται με συγκεκριμένη ταχύτητα τότε, όσο περνάει ο χρόνος, οποιαδήποτε τροχιά του συστήματος θα περάσει από όλες τις πιθανές περιοχές της επιφάνειας, έτσι ώστε όταν τελικά το σύστημα φτάσει σε ισορροπία, η τροχιά του συστήματος να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια. Στις προσομοιώσεις βρίσκουμε τη μέση τιμή μιας ιδιότητας όλων των ατόμων/μορίων της προσομοίωσης σε κάποιο πεπερασμένο χρόνο [15].

3.6 Ιστορική Ανασκόπηση της Πορείας των Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής

Οι πρώτες μελέτες που χρησιμοποίησαν τεχνικές προσομοίωσης μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκαν το 1957 από τον B.J. Alder και τον T.E. Wainright, οι οποίοι προσομοίωσαν τις μεταβολές φάσης ενός συστήματος σκληρών σφαιρών. Η γενική μέθοδος, ωστόσο, παρουσιάστηκε δύο χρόνια αργότερα. Σε αυτήν την πρώιμη προσομοίωση, η οποία εκτελέστηκε από ένα IBM-704, μέχρι και 500 σωματίδια μπορούσαν να προσομοιωθούν, για τα οποία 500 συγκρούσεις ανά ώρα μπορούσαν να υπολογιστούν. Λαμβάνοντας υπόψιν 200.000 συγκρούσεις για την μελέτη, αυτές οι προσομοιώσεις διήρκησαν περισσότερο από δύο εβδομάδες [17].

Η πρώτη προσομοίωση μοριακής δυναμικής που εφαρμόστηκε σε άτομα που αλληλοεπιδρούν μέσω ενός συνεχούς δυναμικού πραγματοποιήθηκε από τον A.Rahman το 1964. Ένα μοντέλο για το Αργό προσομοιώθηκε λαμβάνοντας υπόψιν όχι μόνον τις δυαδικές συγκρούσεις αλλά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων διαμορφώθηκαν μέσω του εμπειρικού δυναμικού Lennard-Jones, ενώ οι εξισώσεις κίνησης ενσωματώθηκαν με ένα σύστημα πεπερασμένων διαφορών. Η συγκεκριμένη μελέτη, αποτελεί τον σπόρο για την ανάπτυξη των δυναμικών υπολογισμών καθώς αποτέλεσε την πρώτη μελέτη στην οποία χρησιμοποιήθηκε ακριβής μέθοδος για τον υπολογισμό των δυναμικών ποσοτήτων όπως ο συντελεστής μεταφοράς και διάχυσης για ένα ρεαλιστικό σύστημα. Τέλος, οι υπολογισμοί έλαβαν χώρα για 864 σωματίδια από έναν CDC 3600, που χρειάστηκε περισσότερες από τρεις εβδομάδες για να δώσει αποτελέσματα [17].

Με την ανάπτυξη ταχύτερων και μεγαλύτερων μαζικών παράλληλων αρχιτεκτονικών, ο προσβάσιμος χρόνος και οι κλίμακες αυξήθηκαν. Έτσι, στην περίπτωση προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής αποδείχτηκε από τον J.Roth το 1999 πως υπάρχει

η δυνατότητα προσομοίωσης περισσότερων από $5 \cdot 10^9$ σωματιδίων, που αντιστοιχούν σε κλίμακα αρκετών χιλιάδων Å. Αυτό ήταν δυνατόν μέσω του βελτιστοποιημένου προγράμματος IMD, το οποίο χρησιμοποιούσε 512 κόμβους με μνήμη 256 MB ο καθένας [17].



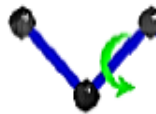
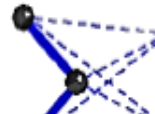
Στις μέρες μας, οι κλασσικές μέθοδοι μοριακής δυναμικής εφαρμόζονται σε μια τεράστια κατηγορία προβλημάτων όπως π.χ. ιδιότητες υγρών, ελαττώματα σε στερεά, επιφανειακές ιδιότητες, βιομόρια κ.ά. Πολλοί κώδικες προσομοίωσης για μοριακή δυναμική έχουν αναπτυχθεί και έχουν την δυνατότητα να τρέξουν σε παράλληλους υπολογιστές (HPC) όπως π.χ. GROMACS, Amber/ Sander, CHARMM, NAMD, NWCHEM και LAMMPS.

3.7 Εισαγωγή στην Μοριακή Δυναμική

Η βασική αρχή της μεθόδου Μοριακής Δυναμικής είναι ο καθορισμός μιας συνάρτησης δυναμικής ενέργειας $U(r)$ μέσω της οποίας πραγματοποιείται ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας του συστήματος προσομοίωσης, σαν συνάρτηση των συντεταγμένων των ατόμων N που το απαρτίζουν. Η $U(r)$ αποτελείται από ένα σύνολο συνεισφορών, καθεμία από τις οποίες προέρχεται από κάποιο είδος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων [9]. Μέσω της συνάρτησης αυτής, υπολογίζεται στην συνέχεια η δύναμη που ασκείται σε καθένα από τα άτομα με την βοήθεια της σχέσης 17.

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (17)$$

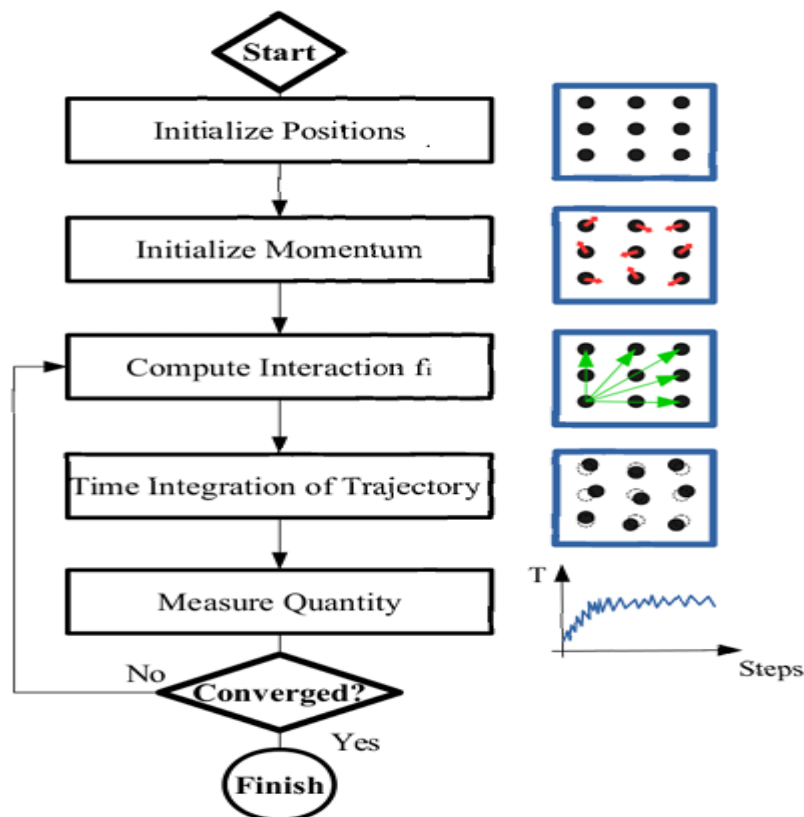
Παρακάτω στην [Εικόνα 25](#) φαίνονται οι συνήθεις συνεισφορές που λαμβάνουν χώρα για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που ανήκουν στα υπό μελέτη μόρια.

<u>Ενεργειακός όρος</u>	<i>Ταλάντωση δεσμών</i>	<i>Ταλάντωση γωνιών</i>	<i>Στρέψη δίεδρων γωνιών</i>	<i>Van Der Waals, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις</i>
<u>Σχηματική αναπαράσταση</u>				

Εικόνα 25. Συνεισφορές για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων

Συνεπώς, για να καταστούν πρακτικά εφαρμόσιμες οι ατομικές μελέτες προσομοίωσης, απαιτείται ένα κλασικό ή ήμι-κλασικό δυναμικό (U), από το οποίο μπορούν να υπολογιστούν οι διατομικές δυνάμεις. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας κατάλληλης εμπειρικής συνάρτησης ενέργειας δυναμικού, η οποία ικανοποιεί διάφορα αυστηρά κριτήρια για τις ιδιότητες του υλικού. Για παράδειγμα, στα μέταλλα χρησιμοποιούνται συχνά τα δυναμικά ζεύγους σωμάτων (pairwise potentials) όπως είναι τα δυναμικά Morse ή Lennard-Jones [9].

Η βασική ιδέα πίσω από την Μοριακή Δυναμική είναι ότι αφού κάθε υλικό/ουσία δημιουργείται από στοιχειώδη σωματίδια, εάν καθορίσουμε τις βασικές δυναμικές παραμέτρους των σωματιδίων αυτών, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε τις μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών/ουσιών με στατιστικές μεθόδους [9]. Συνεπώς, η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής αποτελεί μια επαναληπτική διαδικασία όπου μοντελοποιεί την δυναμική συμπεριφορά των σωματιδίων εφαρμόζοντας του νόμους της κλασικής μηχανικής. Η προσομοίωση προχωράει σε timesteps (1-2 femtoseconds), όπου το καθένα αναλύεται σε 2 φάσεις, υπολογισμός δυνάμεων και ενημέρωση κίνησης [10].



Διάγραμμα 3. Ροή βημάτων τυπικής διαδικασίας για την παραγωγή τροχιάς

Από το [Διάγραμμα 3](#) φαίνεται πως η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής αποτελεί μια ντετερμινιστική τεχνική [9], αφού δεδομένου ενός συνόλου συντεταγμένων και ταχυτήτων των ατόμων καθώς και του τύπου των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, η μετέπειτα χρονική εξέλιξη του συστήματος είναι ουσιαστικά προδιαγεγραμμένη. Ένας μοναδικός παράγοντας τυχαιότητας εισέρχεται στην μέθοδο, που είναι η αρχική κατανομή των ταχυτήτων και των θέσεων των ατόμων.

Ακόμα να τονιστεί πως οι μελέτες Κλασικής Μοριακής Δυναμικής εστιάζονται σε συστήματα αποτελούμενα από ένα μεγάλο αριθμό σωματιδίων, όπου η κίνηση των πυρήνων τους υπακούει του νόμους της κλασικής μηχανικής. Αυτή είναι μια εξαιρετικά καλή προσέγγιση για ένα μεγάλο εύρος υλικών. Όσον αφορά το μέγεθος των συστημάτων που μπορούν να προσομοιωθούν με χρήση Μοριακής Δυναμικής, αυτό κυμαίνεται για ρευστά έως και 200.000 μόρια, ενώ για στερεά από 10 έως 100 εκατομμύρια άτομα, ανάλογα με τον απαιτούμενο χρόνο προσομοίωσης [9].

Γενικά, για οποιαδήποτε προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν 3 βασικές απαιτήσεις [17] :

- Όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, απαιτείται ένα μοντέλο (εμπειρικό δυναμικό) για την περιγραφή της αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του συστήματος (άτομα, μόρια, επιφάνειες κλπ.).
- Απαιτείται ένας integrator (ολοκληρωτής), ο οποίος «διαδίδει» τις θέσεις και τις ταχύτητες των σωματιδίων από χρόνο t σε $t + \Delta t$. Θα πρέπει, το timestep Δt να επιλέγεται έτσι ώστε να εξασφαλίζει την σταθερότητα του integrator (π.χ. δεν πρέπει να υπάρχει αλλαγή στην συνολική ενέργεια του συστήματος).
- Απαιτείται η επιλογή ενός στατιστικού συνόλου, όπου ελέγχονται θερμοδυναμικά μεγέθη όπως η πίεση, η θερμοκρασία ή ο αριθμός των σωματιδίων. Τα τρία κύρια στατιστικά θερμοδυναμικά σύνολο είναι το NVE, NVT και NPT.

Με την ύπαρξη των παραπάνω απαιτήσεων ορίζεται ουσιαστικά μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Έτσι, έχοντας αυτό το εργαλείο στα χέρια, είναι δυνατόν να ληφθούν αποτελέσματα με μεγάλη αριθμητική ακρίβεια. Τα αποτελέσματα είναι σωστά σε σχέση με το μοντέλο που εισέρχεται στην προσομοίωση και θα πρέπει να δοκιμαστούν έναντι θεωρητικών και πειραματικών προβλέψεων. Στην περίπτωση, που τα αποτελέσματα είναι ασυμβίβαστα με θεωρητικές προβλέψεις ή με τις πραγματικές

ιδιότητες του προς μελέτη συστήματος, το μοντέλο εισόδου θα πρέπει να βελτιωθεί. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται προσαρμοστική βελτίωση [17] και οδηγεί στο τέλος στην προσέγγιση ενός μοντέλου που ανταποκρίνεται σε αποτελέσματα που αναμένονται μέσω πειραμάτων ή βιβλιογραφίας.

3.8 Καθορισμός των Παραμέτρων Προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής

3.8.1 Αρχική Απεικόνιση

Αρχικά πρέπει να είναι γνωστές οι θέσεις και οι ταχύτητες όλων των σωματιδίων του συστήματος. Για να πραγματοποιηθεί αυτό χρησιμοποιείται ένα μοντέλο το οποίο ταιριάζει με τη γεωμετρία των ατόμων, τα είδη και τις μορφές των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους.

Το μοντέλο που θα επιλεγεί εξαρτάται από το πρόβλημα προς επίλυση αλλά και από το είδος των ιδιοτήτων που θα πρέπει να υπολογιστούν μέσα από τις προσομοιώσεις. Σε περίπτωση που το πρόβλημα αφορά πολυμερικό σύστημα τότε η αναπαράσταση των μακρομορίων γίνεται είτε μέσω λεπτομερών ατομιστικών μοντέλων είτε μέσω μεσοσκοπικών. Τα ατομιστικά μοντέλα εμπεριέχουν πληροφορίες και για τη γεωμετρία καθώς και τη δομή των μονομερών. Αντίθετα τα μεσοσκοπικά παραλείπουν πληροφορίες σχετικά με τη χημική δομή του πολυμερούς και χρησιμοποιούν απλούστερες εκφράσεις περιγραφής αλληλεπιδράσεων [18].

Υπάρχουν δύο είδη ατομιστικών μοντέλων για τον υπολογισμό του συνολικού δυναμικού.

- ο Το μοντέλο ενοποιημένων ατόμων (united atom model, UA) στο οποίο μια ομάδα ατόμων θεωρείται ως ένα μοναδικό αλληλοεπιδρών κέντρο με αποτέλεσμα η αλυσίδα να αποτελείται μόνο από μια αλληλουχία όμοιων ομάδων. Σε αυτό το μοντέλο υπάρχει μόνο ένα είδος διαμοριακής μη δεσμικής αλληλεπίδρασης. Το κύριο πλεονέκτημα του μοντέλου αυτού είναι η σημαντική μείωση των βαθμών ελευθερίας που απαιτούνται για την περιγραφή του συστήματος χωρίς να υπάρχει παράληψη πληροφοριών της δομής του πολυμερούς.

- ο Το μοντέλο διακριτών τιμών (explicit atom model ,EA) στο οποίο κάθε άτομα θεωρείται ως ανεξάρτητο, σφαιρικό κέντρο αλληλεπίδρασης και συνεπώς όλα τα κέντρα λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του συνολικού δυναμικού.

Η επιλογή του μοντέλου που θα χρησιμοποιηθεί γίνεται βάση του συστήματος που εξετάζεται αλλά και από την μέθοδο προσομοίωσης. Η χρήση του μοντέλου ενοποιημένων σφαιρών (UA) είναι απλούστερη στην εφαρμογή της και πιο γρήγορη αφού μειώνεται ο αριθμός των αλληλοεπιδρώντων κέντρων. Η χρήση, από την άλλη, του μοντέλου διακριτών τιμών (EA) αν και είναι αρκετά πιο αργή λόγω μεγάλων υπολογιστικών απαιτήσεων ειδικά στα πολυμερή, παρέχει ιδιαίτερα ακριβείς προβλέψεις σε όλο το εύρος των στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος.

3.8.2 Ελαχιστοποίηση Ενέργειας

Συνήθως όταν σχεδιαστεί το μοριακό σύστημα, κάποια άτομα είναι πολύ κοντά μεταξύ τους και η συνολική ενέργεια τείνει να είναι πολύ μεγάλη, οπότε το σύστημα προσομοίωσης δύναται να χάσει την αξιοπιστία του κατά τη διάρκεια της μοριακής δυναμικής, οπότε η αφαίρεση της επιπλέον ενέργειας είναι αναγκαία [19]. Για να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια, οι συντεταγμένες των ατόμων διαμορφώνονται έως ότου να βρεθεί σε ισχύ κάποιο κριτήριο έχοντας τη συνάρτηση της ολικής δυναμικής ενέργειας σαν την αντικειμενική συνάρτηση του συστήματος για την ελαχιστοποίηση της.

$$E(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum E_{pair}(r_i, r_j) + \sum E_{angle}(r_i, r_j, r_k) + \sum E_{dihedral}(r_i, r_j, r_k, r_l) + \sum E_{improper}(r_i, r_j, r_k, r_l) \quad (18)$$

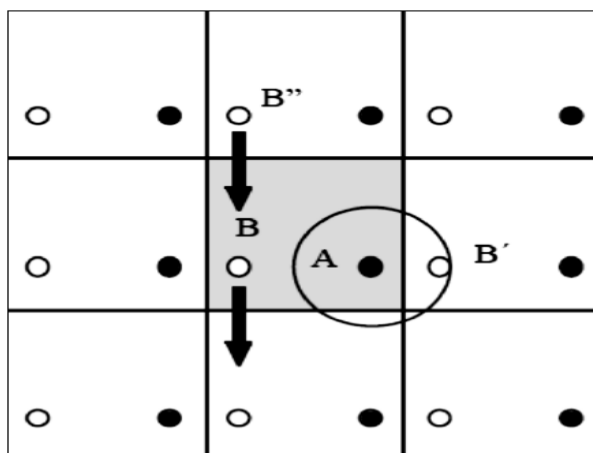
Όπου ο 1^{ος} όρος είναι το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων Van der Waals, ο 2^{ος}, 3^{ος}, 4^{ος} και 5^{ος} οι εκτάσεις δεσμών, στρέψεις γωνιών, διεδρίες και improper γωνίες.

Ορίζεται η ολική ενέργεια e_{tot} , η ολική δύναμη f_{tot} , ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων $maxiter$ και ο μέγιστος αριθμός υπολογισμών δυνάμεων και ενέργειας $maxeval$. Η διαδικασία της ελαχιστοποίησης ολοκληρώνεται όταν η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ δύο επαναλήψεων είναι μικρότερη από το e_{tol} , η συνολική δύναμη του συστήματος είναι μικρότερη από f_{tol} ή η διαδικασία της ελαχιστοποίησης έχει υπερβεί το $maxiter$ ή $maxeval$ [19].

3.8.3 Οριακές Συνθήκες

Μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής αποτελείται από έναν πεπερασμένο αριθμό μορίων τα οποία τοποθετούνται σε μια αρχική διαμόρφωση στον τρισδιάστατο χώρο (συνήθως) [9]. Έτσι, οι οριακές συνθήκες παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην Μοριακή Δυναμική, δεδομένου ότι καθορίζουν το περιβάλλον του συστήματος προσομοίωσης. Μια συνηθισμένη πρακτική είναι η χρήση περιοδικής οριακής συνθήκης (periodic boundary condition), κατά την οποία αντί να θέτουμε ένα συγκεκριμένο όριο, θεωρούμε ότι το ίδιο το «κουτί» προσομοίωσης ή κάθε μονάδα κελιού αντιγράφεται στα όρια της κάθε διάστασης [10]. Με αυτήν την παραδοχή κάθε σωματίδιο στο σύστημα αλληλοεπιδρά όχι μόνο με τα σωματίδια εντός του καθορισμένου κουτιού προσομοίωσης, αλλά και με τα σωματίδια στα αναπαραγόμενα αντίγραφα και έτσι επιτρέπεται σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής να εκτελεστεί χρησιμοποιώντας έναν σχετικά μικρό αριθμό σωματιδίων με τέτοιο τρόπο, ώστε στα σωματίδια να ασκούνται δυνάμεις σαν να ήταν σε ένα ρεαλιστικό σύστημα [10].

Πιο συγκεκριμένα, από την [Εικόνα 26](#) για δύο διαστάσεις, παρατηρούμε πως με την χρήση της περιοδικής οριακής συνθήκης, το άτομο A αλληλοεπιδρά με την κοντινότερη εικόνα του ατόμου B, δηλαδή το B', αλλά όχι με το άτομο B, μιας και βρίσκεται έξω από μια χαρακτηριστική ακτίνα αποκοπής των αλληλεπιδράσεων (θα αναλυθεί παρακάτω). Όταν το άτομο B μετακινείται έξω από το αρχικό γκρι κουτί όπως φαίνεται και από το βέλος, η περιοδική εικόνα του το B'' εισέρχεται στο κουτί της προσομοίωσης. Συνεπώς γίνεται φανερό πως ενώ προσομοιώνουμε ένα πεπερασμένο σύνολο ατόμων μέσα στο αρχικό γκρι κουτί, στην ουσία είναι σαν να προσομοιώνουμε την συμπεριφορά ενός «άπειρου» συστήματος που καταλαμβάνει όλο τον χώρο.



Εικόνα 26. Σχηματική αναπαράσταση των συνοριακών συνθηκών στις 2 διαστάσεις

3.8.4 Διατομικές Αλληλεπιδράσεις

Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις αποτελούν τον κορμό οποιασδήποτε προσομοίωσης σε ατομικό επίπεδο, καθώς αυτές είναι που «αποφασίζουν» τι θα συμβεί σε οποιοδήποτε φυσικό φαινόμενο. Έτσι, η επιλογή κατάλληλης συνάρτησης δυναμικού, που εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις αυτές, αποτελεί κεντρικό στοιχείο στην προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Πρώτον, διότι η δύναμη που δρα πάνω σε κάθε άτομο είναι ανάλογη της πρώτης παραγώγου της συνάρτησης δυναμικού και δεύτερον διότι η ολική ενέργεια πρέπει να παρακολουθείται προσεκτικά σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής [9]. Στον υπολογισμό των διατομικών αλληλεπιδράσεων να πρέπει να ληφθούν υπόψιν 2 σημαντικές παράμετροι :

- Αν οι αλληλεπιδράσεις αφορούν ζεύγος σωματιδίων ή αφορούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ περισσότερων σωματιδίων. Σε συστήματα χωρίς περιορισμούς, οι αλληλεπιδράσεις περιγράφονται συχνότερα ανάμεσα σε ζεύγη σωματιδίων, το οποίο είναι αρκετά απλό και μειώνει σημαντικά τον χρόνο της προσομοίωσης. Στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ περισσότερων σωματιδίων, η «καταμέτρηση» των αλληλεπιδράσεων και ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας μεταξύ των ατόμων είναι αρκετά πολύπλοκη και επιβραδύνει σημαντικά τον χρόνο εκτέλεσης της προσομοίωσης [17].
- Οι αλληλεπιδράσεις ανάλογα με την «χωρική» έκταση του δυναμικού διακρίνονται σε μικρής και μεγάλης εμβέλειας. Εάν το δυναμικό πέσει κάτω από το μηδέν γρηγορότερα από r^{-d} , όπου r είναι η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων και d η διάμετρος των σωματιδίων (σφαιρών), τότε η αλληλεπίδραση χαρακτηρίζεται ως μικρής εμβέλειας ενώ σε αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως μακράς εμβέλειας [17]. Τα παραπάνω γίνονται εύκολα κατανοητά μέσω του ολοκληρώματος που παρουσιάζεται παρακάτω

$$I = \int \frac{dr^d}{r^n} = \begin{cases} \infty & : n \leq d \\ \text{finite} & : n > d \end{cases} \quad (19)$$

π.χ. η δυναμική ενέργειας ενός σωματιδίου λαμβάνει συνεισφορές από όλα τα σωματίδια του συστήματος εάν $n \leq d$, διαφορετικά η αλληλεπίδραση πραγματοποιείται μέσα σε μια συγκεκριμένη περιοχή, η οποία συχνά έχει σχήμα σφαίρας.

3.8.5 Αλληλεπιδράσεις Μικρής Εμβέλειας (Short Range Interactions)

Οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας προσφέρουν τη δυνατότητα να ληφθούν υπόψιν

μόνο τα σωματίδια που έχουν τεθεί σε ορισμένη απόσταση για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας. Έτσι, με την χρήση μιας ακτίνας αποκοπής γνωρίζουμε μεταξύ ποιων σωματιδίων να συμπεριληφθούν ή όχι οι αλληλεπιδράσεις στους υπολογισμούς. Γενικά, μπορεί κανείς να εισάγει και διορθώσεις μεγάλης εμβέλειας ώστε να υπάρχει η δυνατότητα αντιστάθμισης της «παραμέλησης» υπολογισμών λόγω της ακτίνας αποκοπής [17]. Η συνολική δυναμική ενέργεια για αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο.

$$U = \sum_{i < j}^N u(r_{ij} | r_{ij} < R_c) + U_{lrc} \quad (20)$$

Ενώ ο διορθωτικός παράγοντας μεγάλης εμβέλειας φαίνεται παρακάτω

$$U_{lrc} = 2\pi N \rho_0 \int_{R_c}^{\infty} dr r^2 g(r) u(r) \quad (21)$$

Όπου ρ_0 είναι η πυκνότητα των σωματιδίων στο σύστημα και $g(r) = \frac{p(r)}{p_0}$ είναι η συνάρτηση της ακτινικής κατανομής. Για υπολογιστικούς λόγους, η $g(r)$ υπολογίζεται μέχρι το R_c έτσι ώστε στην πράξη θεωρείται ότι $g(r)=1$ για $r > R_c$, το οποίο καθιστά δυνατό τον υπολογισμό του διορθωτικού παράγοντα U_{lrc} με αναλυτικό τρόπο.

6-9 van der Waals		$u_f(r_f) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_f}{r_f} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_f}{r_f} \right)^6 \right)$
6-12 van der Waals		$u_f(r_f) = 4\epsilon_f \left(\left(\frac{\sigma_f}{r_f} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_f}{r_f} \right)^6 \right)$
Electrostatic		$u_f(r_f) = \frac{q_i q_j}{r_f}$
Quadratic bond-stretching		$u_{ij}^s(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - b_{ij})^2$
Morse bond-stretching		$u_{ij}(r_{ij}) = k(1 - e^{-a(r_{ij} - r_0)})^2$
Bond-bending		$u_{ij}^b(\vartheta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\vartheta_{ijk} - \vartheta_{ijk}^0)^2$
Improper dihedrals		$u_{ij}^{id}(\xi_{ijkl}) = \frac{1}{2} k_{ijkl} (\xi_{ijkl} - \xi_0)^2$
Proper dihedrals		$u_{ij}^{pd}(\varphi_{ijkl}) = k_\varphi (1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_0))$

Εικόνα 27. Τυπικά παραδείγματα όρων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων

Η πιο συνηθισμένη συνάρτηση δυναμικού μικρής εμβέλειας που χρησιμοποιείται κατά κόρων είναι το δυναμικό Lennard Jones που περιγράφεται με την σχέση 22.

$$V_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (22)$$

Η συγκεκριμένη συνάρτηση δυναμικού προσεγγίζει τις δυνάμεις Van der Waals που αποτελούν δυνάμεις έλξης ή άπωσης ανάμεσα σε ένα ζεύγος σωματιδίων που δεν είναι συνδεδεμένα. Όπως φαίνεται από την σχέση παραπάνω για τον υπολογισμό των δυνάμεων Van der Waals υπάρχουν παράμετροι που σχετίζονται με τους τύπους των σωματιδίων (π.χ. ε και σ) ενώ το r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ ενός σωματιδίου i και του σωματιδίου j . Το δυναμικό Lennard-Jones εξασθενεί γρήγορα ανάλογα με την απόσταση ενός ζεύγους σωματιδίων και συνήθως αγνοείται όταν τα δύο σωματίδια διαχωρίζονται πέρα από κάποια απόσταση αποκοπής.

Μια πλήρης αξιολόγηση των Van der Waals δυνάμεων απαιτεί την αξιολόγηση αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των ζευγών σωματιδίων στο σύστημα. Έτσι, η υπολογιστική πολυπλοκότητα είναι $O(n^2)$, όπου n είναι ο αριθμός των σωματιδίων στο σύστημα. Ένας κοινός τρόπος για να μειωθεί η πολυπλοκότητα σε $O(n)$ είναι η εφαρμογή μιας τιμής-απόστασης αποκοπής, μιας και όπως αναφέρθηκε, το δυναμικό Lennard-Jones εξασθενεί γρήγορα ανάλογα με την απόσταση [10]. Η εφαρμογή της ακτίνας-τιμής αποκοπής πραγματοποιείται με την χρήση τεχνικών όπως η μέθοδος cell-list ή neighbor-list που περιγράφονται παρακάτω.

3.8.6 Αλληλεπιδράσεις Μεγάλης Εμβέλειας (Long Range Interactions)

Στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας, όπως είναι το δυναμικό Coulomb, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των σωματιδίων στο σύστημα. Αυτό οδηγεί σε ένα $O(n^2)$ πρόβλημα, το οποίο αυξάνει σημαντικά το χρόνο εκτέλεσης της προσομοίωσης ειδικά για συστήματα με πολλά σωματίδια. Για συστήματα με ανοιχτά όρια κουτιού προσομοίωσης (π.χ. υγρά) το πρόβλημα καταλήγει σε ένα διπλό άθροισμα με όλα τα ζεύγη σωματιδίων. Αντίθετα, όταν εφαρμόζονται περιοδικές οριακές συνθήκες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν όχι μόνο τα σωματίδια στο κεντρικό κελί της προσομοίωσης αλλά και όλες οι περιοδικές εικόνες των ατόμων και έτσι προκύπτει ένα άθροισμα πλέγματος [17].

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_n' \frac{q_i q_j}{|r_{ij} - nL|} \quad (23)$$

Όπου n είναι ένα διάνυσμα πλέγματος και \sum_n' σημαίνει ότι για $n=0$ το $i \neq j$. Βέβαια, όπως είναι γνωστό ο τύπος πλέγματος αυτός είναι υπό όρους συγκλίνων, δηλαδή το αποτέλεσμα του εξαρτάται από την ακολουθία που «αξιολογεί» το άθροισμα. Το παραπάνω πρόβλημα, ξεπεράστηκε με μια μέθοδο που αναπτύχθηκε από τον Ewald. Η ιδέα ήταν να εισαγάγει ένα παράγοντα σύγκλισης στο άθροισμα, που εξαρτάται από μια παράμετρο s , που αξιολογεί το άθροισμα και βάζει το $s \rightarrow 0$ στο τέλος. Έτσι προέκυψε ο παρακάτω τύπος.

$$U(s) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_n' \frac{q_i q_j}{|r_{ij} - nL|} e^{-sn^2} \quad (24)$$

Η αξιολόγηση και ο χειρισμός αυτής της εξίσωσης προχωρά τώρα χρησιμοποιώντας τον ορισμό της Γ -function και του Jacobi imaginary transform [17]. Για συντομία, μόνο η τελική μορφή του αθροίσματος παρουσιάζεται παρακάτω.

$$U = \frac{1}{2} \left\{ \underbrace{\sum_{i,j=1}^N \sum_n \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha |r_{ij} - nL|/L)}{|r_{ij} - nL|}}_{U_{real}} + \underbrace{\frac{4\pi q_i q_j}{L^3} \sum_k \frac{1}{k^2} e^{i\mathbf{k}r_{ij}} e^{-k^2/4\alpha^2}}_{U_{reciprocal}} \right. \\ \left. + \frac{1}{L} \left[\underbrace{\sum_{n \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha n)}{|n|} + \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \alpha^2}}{\pi n^2} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}}_{U_{self}} \right] \sum_{i=1}^N q_i^2 + \underbrace{\frac{4\pi}{L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \right|^2}_{U_{surface}} \right\}$$

Η αξιολόγηση του δυναμικού χωρίζεται έτσι σε τέσσερις διαφορετικούς όρους, όπου οι λεγόμενες self και surface όροι είναι σταθερές και μπορούν να υπολογιστούν στην αρχή της προσομοίωσης. Τα πρώτα δύο αθροίσματα, ωστόσο, εξαρτώνται από την διατομική απόσταση r_{ij} , που πρέπει να υπολογίζεται σε κάθε time step. Φαίνεται ότι το άθροισμα πλέγματος είναι ουσιαστικά χωρισμένο σε ένα άθροισμα που υπολογίζεται σε real space και ένα άθροισμα που βασίζεται σε αμοιβαία διανύσματα χώρου [17].

Σε συγκεκριμένα συστήματα, όπως σε λιωμένα άλατα ή διαλύματα ηλεκτρολυτών, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των «φορτίων» προσεγγίζονται από ένα δυναμικό Coulomb, που έχει την μορφή Yukawa [17].

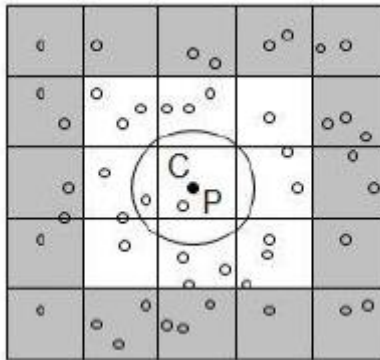
$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N q_i q_j \frac{e^{-k|r_{ij}|}}{|r_{ij}|} \quad (25)$$

Όπου η παράμετρος κ είναι το αντίστροφο του Debye length, που δίνει ένα μέτρο του screening strength του συστήματος. Εάν το $\kappa < 1/L$, τότε το δυναμικό είναι μικρής εμβέλειας και εφαρμόζεται συχνά μέθοδος ακτίνας-αποκοπής.

3.8.7 Cell-List & Neighbor-List

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, στις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας, το κάθε σωματίδιο πρέπει να αλληλεπιδρά με μερικά από τα γειτονικά σωματίδια. Αυτό, απαιτεί μια διαδικασία η οποία πρέπει να λαμβάνει υπόψιν όλα τα γειτονικά σωματίδια του κάθε σωματιδίου. Παρακάτω αναλύονται δύο αποτελεσματικές μέθοδοι που εντοπίζουν τους «γείτονες» του κάθε σωματιδίου [10].

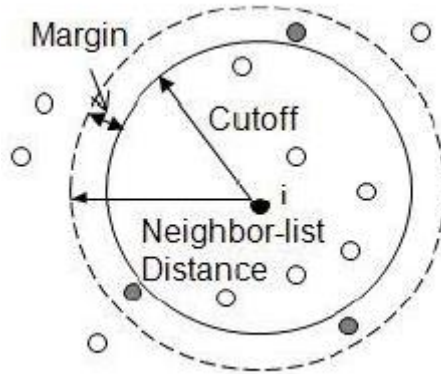
- **Cell-List:** Στην μέθοδο Cell-List το κουτί προσομοίωσης αρχικά διαχωρίζεται σε μερικά κελιά, κυβικού σχήματος. Κάθε διάσταση τυπικά επιλέγεται να είναι ελαφρά μεγαλύτερη από την απόσταση αλληλεπίδρασης αποκοπής. Εάν χρησιμοποιείται ο τρίτος νόμος του Νεύτωνα, τότε τα μισά μόνο από τα γειτονικά κελιά πρέπει να ελέγχονται. Αν η διάσταση του κελιού είναι μικρότερη από την απόσταση αποκοπής, τότε θα πρέπει να ελέγχεται μεγαλύτερος αριθμός κελιών. Με την χρήση της μεθόδου Cell-List η πολυπλοκότητα του προβλήματος από $O(n^2)$ μειώνεται σε $O(n)$.



Εικόνα 28. Δισδιάστατη απεικόνιση του cell-list του σωματιδίου P στο κελί C

- **Neighbor-List:** Στη συγκεκριμένη μέθοδο, μια λίστα των πιθανών γειτονικών σωματιδίων διατηρείται για κάθε σωματίδιο και μόνο αυτή η λίστα ελέγχεται για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων. Έτσι, ένα σωματίδιο περιλαμβάνεται στην Neighbor-List ενός άλλου σωματιδίου εάν η απόσταση μεταξύ τους είναι μικρότερη από $R_c + R_m$, όπου R_m είναι ένα μικρό περιθώριο. Το R_m επιλέγεται έτσι ώστε η Neighbor-List να περιλαμβάνει επίσης τα σωματίδια που δεν ανήκουν ακόμα στην περιοχή αποκοπής, αλλά μπορεί να

εισέλθουν σε αυτήν πριν η λίστα ενημερωθεί. Η Neighbor-List ενημερώνεται ανά ένα σταθερό χρονικό διάστημα ή όταν ο αριθμός των μετατοπίσεων των σωματιδίων υπερβαίνει μια προκαθορισμένη τιμή.



Εικόνα 29. Σφαίρα Neighbor-List

3.8.8 Integrator

Για δεδομένη συνάρτηση δυναμικού που χαρακτηρίζει το σύστημα, ο integrator είναι υπεύθυνος για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης. Οι απαιτήσεις για έναν integrator [17] είναι τρεις και φαίνονται παρακάτω.

- Ακρίβεια, με την έννοια ότι προσεγγίζει πολύ καλά την αληθινή τροχιά (αυτό μπορεί να ελεγχθεί με απλά μοντέλα τα οποία επιδέχονται αναλυτικές λύσεις)
- Σταθερότητα, με την έννοια ότι διατηρεί την ενέργεια και ότι μικρές διαταραχές δεν προκαλούν αστάθεια.
- Ισχύς, με την έννοια ότι επιτρέπει για μεγάλα χρονικά βήματα (time steps) τον υπολογισμό του συστήματος αποδοτικά.

Expansion Based Integrators

Ο απλούστερος και πιο άμεσος τρόπος για να κατασκευαστεί ένας integrator είναι με «επέκταση» των θέσεων και των ταχυτήτων μέσω μιας σειράς Taylor. Η κατηγορία των integrator που μπορούν να δημιουργηθούν με την παραπάνω τεχνική ονομάζονται Verlet-Störmer integrators. Έτσι για αρκετά μικρό time step δt το ανάπτυγμα Taylor δίνει

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\delta t^3 + \dots \quad (26)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + a(t)\delta t + \frac{1}{2}b(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}c(t)\delta t^3 + \dots \quad (27)$$

Όπου a, b, c είναι η 2^η, 3^η και 4^η παράγωγος του χρόνου. Αντίστοιχα, με τον ίδιο τρόπο το ανάπτυγμα Taylor θα μπορούσε να λειτουργήσει και για time step $\delta t \rightarrow -\delta t$ και να δώσει

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\delta t^3 \pm \dots \quad (28)$$

$$v(t - \delta t) = v(t) - a(t)\delta t + \frac{1}{2}b(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}c(t)\delta t^3 \pm \dots \quad (29)$$

Με πρόσθεση των σχέσεων 26, 28 και των σχέσεων 27, 29 προκύπτουν για τις νέες θέσεις και ταχύτητες οι παρακάτω 3ης τάξης σχέσεις.

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (30)$$

$$v(t + \delta t) = 2v(t) - v(t - \delta t) + b(t)\delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (31)$$

Το μειονέκτημα της σχέσης 31 είναι πως απαιτεί την 3^η παράγωγο των συντεταγμένων σε σχέση με τον χρόνο πράγμα που δεν υπολογίζεται συνήθως σε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, πράγμα που δημιουργεί ορισμένα πρόσθετα υπολογιστικά και αποθηκευτικά προβλήματα. Ωστόσο, το παραπάνω μειονέκτημα μπορεί να εξαλειφθεί με την αφαίρεση της σχέσης 28 από την σχέση 26, δίνοντας έτσι την σχέση 32.

$$v(t) = \frac{1}{2\delta t} (r(t + \delta t) - r(t - \delta t)) + O(\delta t^3) \quad (32)$$

Η παραπάνω σχέση είναι μιας τάξης μικρότερη από την σχέση 31 και «προβάλλει» τις ταχύτητες σε timestep t και όχι timestep $t+\delta t$. Από την στιγμή που η πληροφορία i δεν απαιτείται από την σχέση 30 ώστε να υπολογιστεί με ακρίβεια η τροχιά, μόνο η σχέση 32 μέσω της οποίας υπολογίζονται οι ταχύτητες μπορεί να υπολογιστεί και η ενέργεια του συστήματος.

Μέθοδος Verlet

Ο αλγόριθμος ολοκλήρωσης Verlet, που επινοήθηκε από τον Loup Verlet, βασίζεται και αυτός στο ανάπτυγμα Taylor.

$$x(t + h) = x(t) + h\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{x}(t) + O(h^3) \quad (33)$$

$$x(t - h) = x(t) - h\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{x}(t) + O(h^3) \quad (34)$$

Και αν προστεθούν τα δύο παραπάνω αναπτύγματα προκύπτει

$$x(t + h) = 2x(t) - x(t - h) + h^2\ddot{x}(t) + O(h^4) \quad (35)$$

Οι θέσεις για την παρούσα χρονική στιγμή και την προηγούμενη της, δηλαδή οι $x(t)$ και $x(t-h)$, είναι γνωστές και επομένως μπορούν να υπολογιστούν και οι επιταχύνσεις των ατόμων, ως συνάρτηση των συντεταγμένων τους.

Ο υπολογισμός της ταχύτητας δεν εμπλέκεται και στην επίλυση και εάν θέλουμε να υπολογίσουμε τις τιμές της, χρησιμοποιούμε την σχέση 36.

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t+h)-x(t-h)}{2h} + O(h^2) \quad (36)$$

Για την μέθοδο αυτή μπορούμε να παρατηρήσουμε δύο χαρακτηριστικά [9]. Το πρώτο είναι ότι για τον υπολογισμό της μετατόπισης από τη δύναμη δεν απαιτείται ο υπολογισμός κάποιας ενδιάμεσης μεταβλητής. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, καθώς με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγάλη ακρίβεια, αποκοπή όρων και συσσώρευση αριθμητικών σφαλμάτων που εξαλείφονται. Το δεύτερο χαρακτηριστικό που μπορούμε να διακρίνουμε και το οποίο είναι άμεση συνέπεια του πρώτου, είναι πως με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται ακρίβεια $O(\delta t^4)$.

Γενικότερα οι μέθοδοι ολοκλήρωσης που παρουσιάστηκαν, είναι χαμηλής τάξης μέθοδοι, δίνουν καλύτερα και ακριβέστερα αποτελέσματα ως προς την διατήρηση της ενέργειας σε σχέση με μεθόδους υψηλότερης τάξης. Επιπλέον, απαιτούν ελάχιστη μνήμη και χαρακτηρίζονται από υψηλότερη ευστάθεια σε σχέση με την απλή ολοκλήρωση κατά Euler.

3.8.9 Επιλογή Θερμοδυναμικού Συνόλου

Στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής υπάρχει η δυνατότητα επιλογής διαφορετικών τύπων θερμοδυναμικών συνόλων που χαρακτηρίζονται από τον έλεγχο ορισμένων θερμοδυναμικών ποσοτήτων [17]. Στην περίπτωση, που κάποιος γνωρίζει πως να υπολογίζει μια θερμοδυναμική ποσότητα όπως π.χ. θερμοκρασία ή πίεση, είναι συχνά δυνατόν να διαμορφωθεί ένας αλγόριθμος που καθορίζει την ιδιότητα αυτή σε μια επιθυμητή τιμή. Παρακάτω παρουσιάζονται 4 διαφορετικοί τύποι μηχανισμού ελέγχου.

- **Differential Control:** Η θερμοδυναμική ποσότητα καθορίζεται σε μια συγκεκριμένη τιμή και δεν συμβαίνουν διακυμάνσεις γύρω από μια μέση τιμή.
- **Proportional Control:** Οι μεταβλητές, σε συνδυασμό με την θερμοδυναμική ιδιότητα F , διορθώνονται σε κάθε time step μέσω μιας σταθερής σύζευξης προς

την καθορισμένη τιμή της ιδιότητας F . Η σταθερή σύζευξη καθορίζει την δύναμη των διακυμάνσεων γύρω από την ιδιότητα F .

- **Integral Control**: Το Hamiltonian σύστημα «επεκτείνεται» και εισάγονται μεταβλητές οι οποίες αντιπροσωπεύουν την επίδραση ενός εξωτερικού συστήματος που καθορίζει την κατάσταση στο επιθυμητό σύνολο. Ο χρόνος εξέλιξης, αυτών των μεταβλητών εξαρτάται από τις εξισώσεις κίνησης που προέρχονται από το «εκτεταμένο» Hamiltonian σύστημα.
- **Stochastic Control**: Οι τιμές των μεταβλητών που συνδυάζονται με την θερμοδυναμική ιδιότητα f πολλαπλασιάζονται σύμφωνα με τις τροποποιημένες εξισώσεις κίνησης, όπου ορισμένοι βαθμοί ελευθερίας τροποποιούνται στοχαστικά προκειμένου να δοθεί η επιθυμητή μέση τιμή της ιδιότητας f .

Microcanonical Ensemble (NVE)

Το μικροκανονικό σύνολο (NVE, σταθερός αριθμός ατόμων, όγκος και ενέργεια) μπορεί να θεωρηθεί ως η συνήθης επιλογή για την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (όπως το κανονικό σύνολο NVT για τις προσομοιώσεις Monte Carlo). Εάν δεν ληφθούν υπόψη εξωτερικές δυνάμεις που εξαρτώνται από τον χρόνο, τότε το Hamiltonian σύστημα είναι σταθερό, πράγμα που υποδηλώνει πως η δυναμική του συστήματος εξελίσσεται σε μια σταθερή ενεργειακή επιφάνεια. Έτσι, η αντίστοιχη πυκνότητα πιθανότητας στον χώρο δίνεται από τον παρακάτω τύπο.

$$\rho(q, p) = \delta(H(q, p) - E) \quad (37)$$

Ωστόσο, στις προσομοιώσεις με υπολογιστή αυτή η θεωρητική κατάσταση παραβιάζεται γενικά, λόγω περιορισμένης ακρίβειας στην ενσωμάτωση των εξισώσεων κίνησης και λόγω των σφαλμάτων στρογγυλοποίησης που προκύπτουν από την περιορισμένη ακρίβεια της αναπαράστασης αριθμού.

Canonical Ensemble (NVT)

Στο μικρό-κανονικό στατιστικό σύνολο NVE (σταθερός αριθμός ατόμων, όγκος και ενέργεια), δεν ελέγχεται η πίεση και η θερμοκρασία. Όμως οι περισσότερες ιδιότητες που υπολογίζονται για ένα σύστημα περικλείονται σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας και πίεσης [19]. Στο κανονικό στατιστικό σύνολο (canonical ensemble) ο αριθμός των ατόμων, ο συνολικός όγκος και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερά. Έχουν αναπτυχθεί αρκετοί αλγόριθμοι που δρουν ως θερμοστάτες στο σύστημα και

διατηρούν την θερμοκρασία σταθερή. Μεταξύ αυτών είναι ο Berendsen, ο Langevin και ο Nosè-Hoover.

Η βασική ιδέα είναι η εισαγωγή ενός ή περισσότερων βαθμών ελευθερίας για την περιγραφή των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του συστήματος. Κάθε επιπρόσθετος βαθμός ελευθερίας έχει τη φυσική σημασία μίας δεξαμενής με την οποία αλληλοεπιδρά το αρχικό σύστημα. Σχηματίζονται κατάλληλες εκφράσεις για την δυναμική και κινητική ενέργεια για κάθε επιπρόσθετο βαθμό ελευθερίας και στη συνέχεια εξάγονται και ολοκληρώνονται οι εξισώσεις κίνησης για το σύστημα.

Ο αλγόριθμος Nosè-Hoover αναπτύχθηκε αρχικά από το Nosè (Nosé, 1984) και βελτιώθηκε στη συνέχεια από τον Hoover (Hoover, 1985). Χρησιμοποιείται για προσομοίωση σε NVT στατιστικό σύνολο [19]. Είναι γνωστό ότι η κινητική ενέργεια εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση

$$E_{kin} = \frac{3N}{2} k_B T \quad (38)$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων, άρα η στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος θα δίνεται από την σχέση

$$T = \frac{2}{3Nk_B} E_{kin} = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i^2 \quad (39)$$

οπότε για να ελεγχθεί η ολική θερμοκρασία του συστήματος πρέπει να επηρεαστεί η κινητική ενέργεια των ατόμων.

Η ιδέα στον θερμοστάτη Nosè-Hoover είναι η εισαγωγή μιας μεταβλητής ξ που το φυσικό της νόημα είναι η τριβή και η οποία δρα ως παράγοντας κλιμάκωσης ταχυτήτων. Οπότε οι εξισώσεις κίνησης λαμβάνουν την μορφή

$$\dot{x}_i = v_i \quad (40)$$

$$m_i \dot{v}_i = F_i - \xi m_i v_i \quad (41)$$

Ο όρος $-\xi m_i v_i$ στο σωματίδιο i είναι ανάλογος της ταχύτητας του σωματιδίου. Η συνάρτηση $\xi = \xi(t)$ εξαρτάται από το χρόνο. Είναι θετική αν η ενέργεια πρέπει να αφαιρεθεί από το σύστημα και αρνητική αν πρέπει να προστεθεί. Η μεταβλητή ξ ορίζει το πόσο γρήγορα αλλάζει η θερμοκρασία του συστήματος. Ο αλγόριθμος ταχύτητας Verlet που προαναφέρθηκε μετατρέπεται στις εξισώσεις

$$x_i^{n+1} = \frac{1 - \frac{\Delta t}{2} \xi^n}{1 + \frac{\Delta t}{2} \xi^{n+1}} v_i^n + \frac{1}{1 + \frac{\Delta t}{2} \xi^{n+1}} \frac{(F_i^n - F_i^{n+1}) \Delta t}{2m_i} \quad (42)$$

και

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t \left(1 - \frac{\Delta t}{2} \xi^n\right) v_i^n + \frac{F_i^n \Delta t^2}{2m_i} \quad (43)$$

Η παράγωγος της μεταβλητής ξ είναι

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{T-T_0}{Q} \quad (44)$$

όπου T_0 η επιθυμητή θερμοκρασία και Q είναι η παράμετρος της θερμικής δεξαμενής που είναι ίση με

$$Q = \frac{t_T^2 T_0}{4\pi^2} \quad (45)$$

Η τιμή του Q επηρεάζει τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Για αριθμητικά μεγάλο Q η εναλλαγή θερμότητας μεταξύ συστήματος και δεξαμενής είναι πολύ αργή. Ενώ αντιθέτως για πολύ μικρή τιμή η δυναμική συμπεριφορά του αποκλίνει από ένα απομονωμένο σύστημα [19]. Η επιλογή της μεταβλητής εξαρτάται από την περίοδο ταλάντωσης της θερμοκρασίας t_T . Έχει διαπιστωθεί εμπειρικά, αλλά όχι πειραματικά, ότι με μία λογική εκτίμηση της Q οι εκτιμήσεις δυναμικών ιδιοτήτων συμπίπτουν με αυτές μιας προσομοίωσης *NVE*.

Isobaric-Isothermal Ensemble (NPT)

Στην ίδια λογική με την αναγκαιότητα θερμοστάτη στο σύστημα, χρειάζεται και η εισαγωγή ενός βαροστάτη. Στις συνθήκες του στατιστικού συνόλου *NPT* (σταθερός αριθμός ατόμων, πίεση και θερμοκρασία) γίνεται η μετατροπή των εξισώσεων κίνησης με τέτοιο τρόπο για να διατηρείται η πίεση σταθερή, γύρω από την τιμή, P_{ext} , που έχει οριστεί, καθώς και από την τιμή της θερμοκρασίας, T_{ext} [19]. Έχουν αναπτυχθεί ο Berendsen και ο Nosè-Hoover βαροστάτης. Για να μεταβληθεί η πίεση του συστήματος χρειάζεται να αλλάξει ο συνολικός όγκος του κουτιού προσομοίωσης. Για να συμβεί αυτό εισάγεται η μεταβλητή

$$\eta(t) = [3\eta(t)]V(t) \quad (46)$$

Όπου $V(t)$ ο στιγμιαίος όγκος του κουτιού προσομοίωσης.

Για να διατηρείται το σύστημα στη θερμοκρασία T_{ext} εισάγεται η μεταβλητή $\chi(t)$ που θα επηρεάζει τις ταχύτητες, όπως αναλύθηκε στον θερμοστάτη Nosè-Hoover και θα ισχύει ότι

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{t_T^2} \left(\frac{T}{T_{ext}} - 1 \right) \quad (47)$$

όπου T η στιγμιαία θερμοκρασία και t_T η χρονική σταθερά για τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας.

Όπως η θερμοκρασία έτσι και η πίεση θα έχει διακυμάνσεις στην τιμή της με χρονική σταθερά την t_P , και αν

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_i^N r_i f_i}{dV} \quad (48)$$

η στιγμιαία τιμή της πίεσης θα είναι

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{1}{Nk_B T_{ext} t_P^2} V(t) (P - P_{ext}) \quad (49)$$

Τελικά οι εξισώσεις κίνησης στις συνθήκες NPT με βαροστάτη-θερμοστάτη Nosè-Hoover θα είναι

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{f(t)}{m} - [x(t) - \eta(t)]u(t) \quad (50)$$

$$\frac{dr(t)}{dt} = u(t) + h(r(t) - R_0) \quad (51)$$

3.9 Παράλληλοι Αλγόριθμοι Μοριακής Δυναμικής (MD)

Ο στόχος των παράλληλων προγραμμάτων είναι διττός και αποσκοπεί τόσο στη μείωση του χρόνου επίλυσης του προβλήματος όσο και στην επίλυση ρεαλιστικών προβλημάτων που αφορούν μεγαλύτερα συστήματα τα οποία είναι πιο «κοντά» στην πραγματικότητα και τα οποία δε θα μπορούσαν να επιλυθούν από έναν μόνο υπολογιστή.

Σ' ένα σύστημα που προσομοιώνεται με Μοριακή Δυναμική ο υπολογισμός των δυνάμεων είναι ο πιο χρονοβόρος και γι' αυτό το λόγο γίνεται χρήση παράλληλων αλγορίθμων, έτσι ώστε να μπορούν να προσομοιωθούν πολύπλοκα συστήματα σ' ένα λογικό και ρεαλιστικό χρόνο. Ένας ιδανικός αλγόριθμος θα ήταν αυτός που θα δύναιτο να ισοκατανέμει τους υπολογισμούς στους διαθέσιμους επεξεργαστές, οι οποίοι εργάζονται ανεξάρτητα και επικοινωνούν ελάχιστα μεταξύ τους.

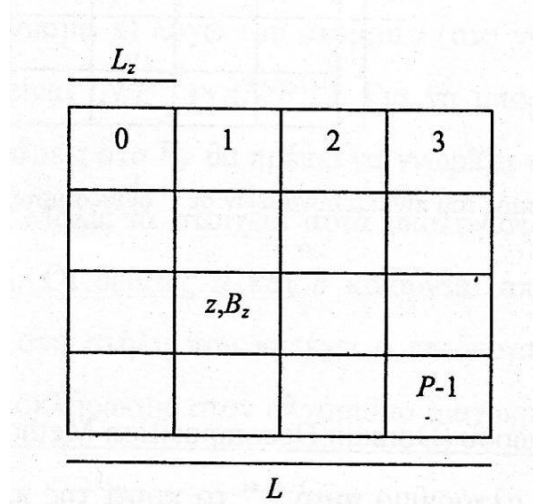
Οι βασικοί παράλληλοι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δυνάμεων στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι τρεις [18]:

- Αλγόριθμος διαχωρισμού ατόμων (atom decomposition)

- Αλγόριθμος διαχωρισμού δυνάμεων (force decomposition)
- Αλγόριθμος διαχωρισμού χώρου (domain decomposition)

Η κατανομή των ατόμων του συστήματος στους διαθέσιμους επεξεργαστές γίνεται με διαφορετικό τρόπο και με τις τρεις τεχνικές. Γι' αυτό το λόγο, οι πληροφορίες που ανταλλάσσονται μεταξύ των επεξεργαστών είναι ανόμοιες, γεγονός που επενεργεί στη συνολική αποδοτικότητα του παράλληλου προγράμματος.

Από τις τρεις τεχνικές, θα γίνει μία σύντομη περιγραφή του αλγόριθμου διαχωρισμού χώρου (Domain Decomposition Method) που χρησιμοποιείται στο υπολογιστικό πακέτο LAMMPS με το οποίο εκτελέστηκαν οι προσομοιώσεις της παρούσας εργασίας. Κατά τον αλγόριθμο αυτό, το κελί της προσομοίωσης διαμοιράζεται σε μικρότερα κελιά ανάλογα με τον αριθμό των διαθέσιμων επεξεργαστών, όπως παρουσιάζεται στην [Εικόνα 30](#). Το αποτέλεσμα είναι ο κάθε επεξεργαστής να είναι υπεύθυνος για ένα κελί με μήκος $L_z=L/P$, όπου L είναι η διάσταση του συνολικού κουτιού προσομοίωσης και P ο αριθμός των επεξεργαστών.



Εικόνα 30. Διαχωρισμός του κελιού και κατανομή των ατομιστικών μονάδων σε P διαθέσιμους επεξεργαστές με τον αλγόριθμο διαχωρισμού χώρου

Όσο περνάει ο χρόνος τα άτομα που βρίσκονται μέσα στο κελί ανανεώνονται και ανακατανέμονται στους επεξεργαστές καθώς κινούνται. Απαραίτητη είναι η γνώση των θέσεων των ατόμων των γειτονικών κελιών μόνο από κάθε επεξεργαστή, για να μπορέσουν να υπολογιστούν οι δυνάμεις.

Με αυτό τον τρόπο, μειώνεται ο βαθμός επικοινωνίας μεταξύ των επεξεργαστών. Τα βήματα ολοκλήρωσης των κλασικών εξισώσεων κίνησης είναι τα παρακάτω [13]:

- Υπολογισμός των δεσμικών και μη δεσμικών δυνάμεων των ατόμων του κελιού.
- Οι επεξεργαστές που είναι υπεύθυνοι για τα γειτονικά κελιά ανταλλάσσουν πληροφορίες σχετικά με τις υπολογιζόμενες δυνάμεις και στη συνέχεια αθροίζονται προκειμένου να υπολογιστεί η συνολική δύναμη.
- Ανανέωση των θέσεων των ατόμων, όταν ολοκληρώνεται ο υπολογισμός των δυνάμεων.
- Επικοινωνία των γειτονικών επεξεργαστών και πληροφόρηση για τις νέες θέσεις των ατόμων. Ανανέωση και των λιστών των γειτόνων.
- Τα άτομα που έχουν μετακινηθεί έξω από το κελί της προσομοίωσης αναθέτονται στον κατάλληλο επεξεργαστή με βάση τις περιοδικές συνθήκες.
- Συνεπώς, με τη χρήση του παράλληλου αλγορίθμου η προσομοίωση τελικά πραγματοποιείται σε σημαντικά λιγότερο χρόνο και σε μεγάλο αριθμό επεξεργαστών.

3.10 Εκτίμηση Ιδιοτήτων μέσω Μοριακής Δυναμικής (MD)

Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το υπολογισμό διάφορων ιδιοτήτων του συστήματος. Όπως προκύπτει από την θεωρία της εργοδικότητας (Boltzann, 1896-98), που περιεγράφηκε προηγουμένως, ο μέσος χρόνος στην μοριακή δυναμική είναι ο μέσος όρος συνόλου στη στατιστική φυσική. Έτσι, όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που μπορούν να υπολογιστούν από ένα σύνολο, μπορούν επίσης να υπολογιστούν με την μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής [20]. Μερικές από τις ιδιότητες που υπολογίζονται συνήθως είναι η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF), η πυκνότητα, η διάχυση, η εντροπία κλπ. Παρακάτω αναλύονται οι μέθοδοι υπολογισμού της πυκνότητας, της συνάρτησης ακτινικής κατανομής και της διάχυσης.

3.10.1 Εκτίμηση της Πυκνότητας

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας μέσω Μοριακής Δυναμικής είναι αρκετά απλός και αποτελεί έναν τρόπο επικύρωσης των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, μιας και οι πυκνότητες για τα περισσότερα υλικά είναι γνωστές. Η πυκνότητα ρ προσδιορίζεται σε σταθερή πίεση (ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο NPT) και προκύπτει διαιρώντας την μάζα του συστήματος m με τον μέσο όγκο $\langle V \rangle$ από όλα τα χρονικά

βήματα της προσομοίωσης [21].

$$\rho = \frac{m}{\langle V \rangle} \quad (52)$$

Από την πρώτη παράγωγο της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, είναι εφικτός ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών μετάπτωση (π.χ. θερμοκρασία τήξης).

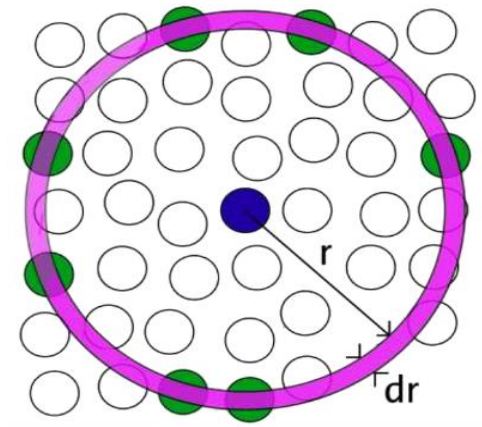
3.10.2 Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής-Radial Distribution Function (RDF)

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής RDF αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο στην Μοριακή Δυναμική, καθώς μέσω αυτής είναι δυνατός ο υπολογισμός του αριθμού συνδιάταξης CN και της κρυσταλλικότητας ενός υλικού [20].

Η συνάρτησης ακτινικής πυκνότητας (radial density function) $\rho(r)$ δείχνει την πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου σε συγκεκριμένη απόσταση και υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση

$$\rho(r) = \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (53)$$

Όπου $n_{ij}(r)$ ο αριθμός των ατόμων j τα οποία βρίσκονται σε απόσταση $r+\Delta r$ από το άτομο i και $4\pi r^2 \Delta r$ είναι ο όγκος του σφαιρικού φλοιού.



Εικόνα 31 Σφαιρικός φλοιός γύρω από το κεντρικό άτομο i

Από τη συνάρτηση ακτινικής πυκνότητας $\rho(r)$ είναι εφικτός ο υπολογισμός της συνάρτησης κατανομής ζευγών $g(r)$. Η συνάρτηση αυτή εκφράζει την πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου σε απόσταση r από το κέντρο ενός άλλου ατόμου και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την μέση και την τοπική δομή των υλικών [21].

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (54)$$

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται πως όταν $r \rightarrow \infty$ τότε $\rho(r) = \rho_0$. Από τις δύο προηγούμενες εξισώσεις, η εξίσωση προσδιορισμού της κατανομής ζευγών $g(r)$ από τον μετασχηματισμό Fourier του συντελεστή δομής γίνεται :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (55)$$

Γνωρίζοντας τη συνάρτηση κατανομής ζευγών $g(r)$ και ακτινικής πυκνότητας $\rho(r)$ είναι εφικτός ο υπολογισμός της συνάρτησης ακτινικής κατανομής (Radial Distribution Function). Η συνάρτησης αυτή δείχνει την μέση πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου, σε ένα συγκεκριμένο όγκο, σε συνάρτηση με την ακτινική απόσταση από ένα άτομο αναφοράς [21]. Η σχέση μέσω της οποίας υπολογίζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής είναι

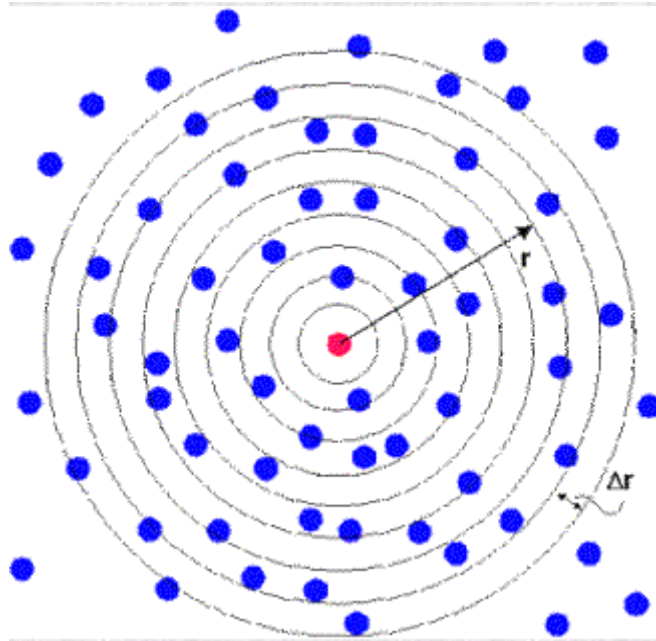
$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (56)$$

Όπου ρ_0 είναι η ατομική πυκνότητα (άτομα/Å³), r η απόσταση μεταξύ των ατόμων (Å) και $g(r)$ η συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF).

Τέλος, μέσω υπολογισμού του ολοκληρώματος της ακτινικής κατανομής (RDF) υπολογίζεται ο αριθμός συνδιάταξης CN.

$$CN = \int_{R_1}^{R_2} RDF(r) dr = 4\pi \rho_0 \int_{R_1}^{R_2} g(r) r^2 dr \quad (57)$$

Η κατασκευή ενός RDF είναι αρκετά απλή. Αρχικά, επιλέγεται ένα άτομο στο σύστημα και σχεδιάζεται γύρω του μια σειρά ομόκεντρων σφαιρών, σε μικρή σταθερή απόσταση (Δr) μεταξύ τους (βλ. παρακάτω σχήμα). Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται ένα στιγμιότυπο του συστήματος και έπειτα μετράται και αποθηκεύεται ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε κέλυφος. Στο τέλος της προσομοίωσης, υπολογίζεται ο μέσος αριθμός ατόμων σε κάθε κέλυφος. Αυτό στη συνέχεια διαιρείται με τον όγκο κάθε κελύφους και τη μέση πυκνότητα των ατόμων στο σύστημα. Το αποτέλεσμα είναι το RDF.



Εικόνα 32. Τυπική διαδικασία κατασκευής RDF

3.10.3 Εκτίμηση της Διάχυσης

Η ικανότητα διάχυσης σε ένα μοριακό σύστημα μπορεί να υπολογιστεί από ένα σύνολο που προκύπτει από ισορροπημένο μοριακό σύστημα. Συνδυάζοντας τον νόμο διάχυσης του Fick και της εξίσωση συνέχειας, μπορεί κανείς να εξάγει την σχέση του Einstein για την διάχυση [20].

$$D_{Einstein} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (58)$$

Όπου ο συμβολισμός $\langle \rangle$ αντιπροσωπεύει το μέσο όρο του συνόλου και $r(t)$ είναι η θέση του ατόμου τη χρονική στιγμή t .

Επειδή στις περισσότερες προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται περιοδικές οριακές συνθήκες, δημιουργείται μια ασυνέχεια στην θέση $r(t)$ ενός ατόμου καθώς εξέρχεται από τα όρια προσομοίωσης, προκαλώντας έτσι σημαντικό πρόβλημα στον υπολογισμό της διάχυσης με την βοήθεια της σχέσης του Einstein. Για να αποφευχθεί, αυτό το πρόβλημα η παραπάνω σχέση αναδιατάσσεται και υπολογίζεται ως προς την ταχύτητα του κάθε σωματιδίου αντί για την θέση [12], όπως φαίνεται παρακάτω.

$$D_{Green-Kubo} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle dt \quad (59)$$

Όπου $\langle v(t) \cdot v(0) \rangle$ είναι γνωστή ως συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας.

4

Μελέτες Κρυολίθου μέσω Μοριακής Δυναμικής

4.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Ο κρυολίθος είναι ένα ασυνήθιστο ορυκτό με πολύ περιορισμένη φυσική κατανομή [22], που χωρίς την ύπαρξη του δεν θα υπήρχε το πιο περιζήτητο μέταλλο της εποχής μας. Μοιάζει με ένα κομμάτι πάγου και ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στον μόνιμο παγετό και το χιόνι της Γροιλανδίας στα τέλη του 18^{ου} αιώνα, κατά την διάρκεια του αποικισμού της Δανίας. Λόγω της ομοιότητας του με το παγωμένο νερό, ονομαζόταν αρχικά «κρυόσλητος».



Εικόνα 33. Σχηματική αναπαράσταση φυσικού κρυολίθου

Για σχεδόν ενενήντα χρόνια από την ανακάλυψη του, ο κρυόλιθος δε είχε καμία αξιολογημένη χρήση έως ότου χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή αλουμινίου από μεταλλεύματα βωξίτη.

Αποτελεί μια ανόργανη ένωση με χημικό τύπο Na_3AlF_6 (εξαφθοροαργιλικό νάτριο). Ο συνθετικός κρυόλιθος γενικά κατασκευάζεται από οξείδιο του αργιλίου, υδροξείδιο του νατρίου και υδροφθορικό οξύ [23]. Χρησιμοποιείται κατά κόρων στην τήξη και την ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμινίου με την μέθοδο Hall-Herout. Αν και η προσθήκη του είναι σε σχετικά μικρές ποσότητες, ο κρυόλιθος παίζει καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή αλουμινίου, καθώς το αλουμίνιο χαρακτηρίζεται από υψηλό σημείο τήξης και με την ανάμειξη του με κρυόλιθο επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του σημείου αυτού.

Μια περίεργη παρατήρηση για τον κρυόλιθο είναι το γεγονός πως χαρακτηρίζεται από χαμηλό δείκτη διάθλασης κοντά σε αυτόν του νερού. Αυτό σημαίνει, πως όταν βυθίζεται στο νερό ένας απόλυτα διαυγής άχρωμος κρύσταλλος κρυολίθου ουσιαστικά αυτός εξαφανίζεται [22].

Τέλος, το έργο Ivittuut (μερικές φορές ονομάζεται Ivigtut) είναι γνωστό ως το μεγαλύτερο και μοναδικό ορυχείο κρυολίθου στον κόσμο από το οποίο ο κρυόλιθος παρήχθη για χρήση στην εξόρυξη αλουμινίου από μεταλλεύματα βωξίτη. Παραγωγή 3,8 εκατομμυρίων τόνων κρυολίθου έχει καταγραφεί από το Τμήμα Γεωλογικής Έρευνας της Γροιλανδίας [24].

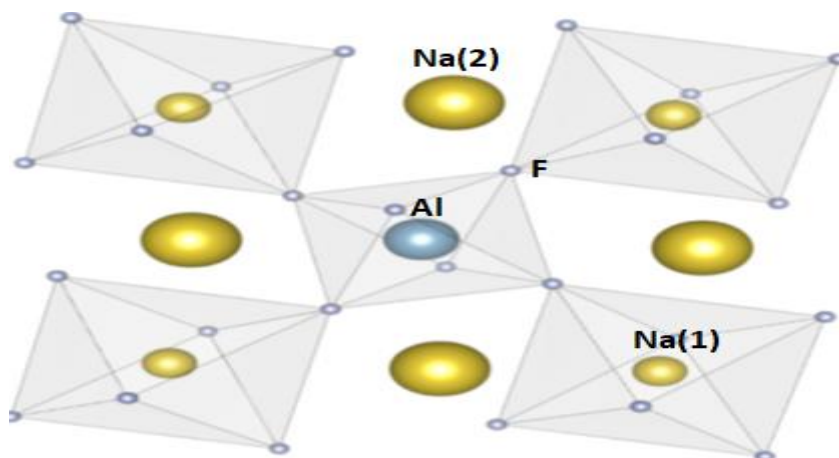
4.2 Κρυσταλλική Δομή και Δομή Τήγματος Na_3AlF_6

Η τεράστια σημασία της διεργασίας Hall-Herout έχει διεγείρει αξιοσημείωτη ερευνητική δραστηριότητα με στόχο τον χαρακτηρισμό της δομής και της σύνθεσης του κρυολίθου. Μια μελέτη σχετικά με την κρυσταλλική δομή και την δομή του λιωμένου κρυολίθου που πραγματοποιήθηκε μέσω προσομοίωσης μοριακής δυναμικής πρώτων αρχών με χρήση NPT στατιστικού συνόλου [25] μας αποκαλύπτει την ύπαρξη δύο διαφορετικών φάσεων.

4.2.1 Δομή Φάσης α

Η κρυσταλλική φάση α είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτό το σύστημα έχει συμμετρία $P2_1/n$ (μονοκλινική) και αποτελείται από παραμορφωμένα οκτάεδρα AlF_6 και $\text{Na}(1)\text{F}_6$ που συνδέονται μέσω κοινών γωνιών που

καταλαμβάνονται από τα άτομα φθορίου F. Οι κενές θέσεις μεταξύ αυτών των οκταέδρων καταλαμβάνονται από άτομα νατρίου Na(2).

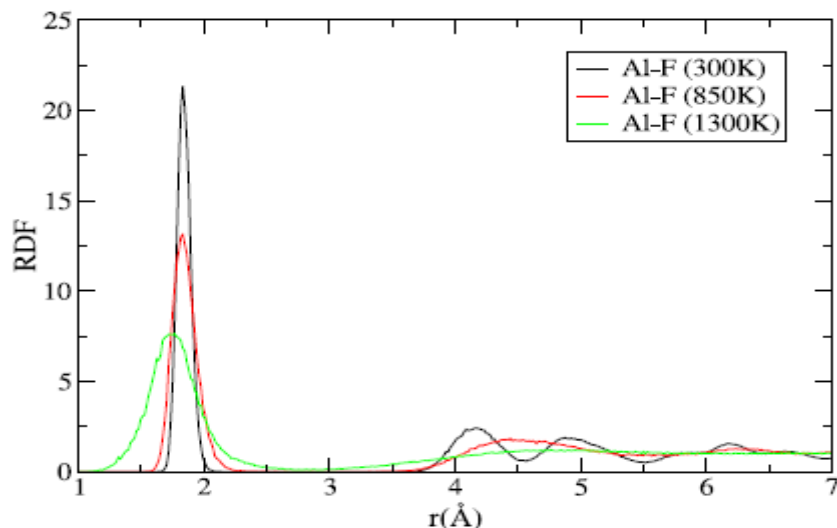


Εικόνα 34. Δομικές λεπτομέρειες Κρυσταλλικού χαμηλής θερμοκρασίας

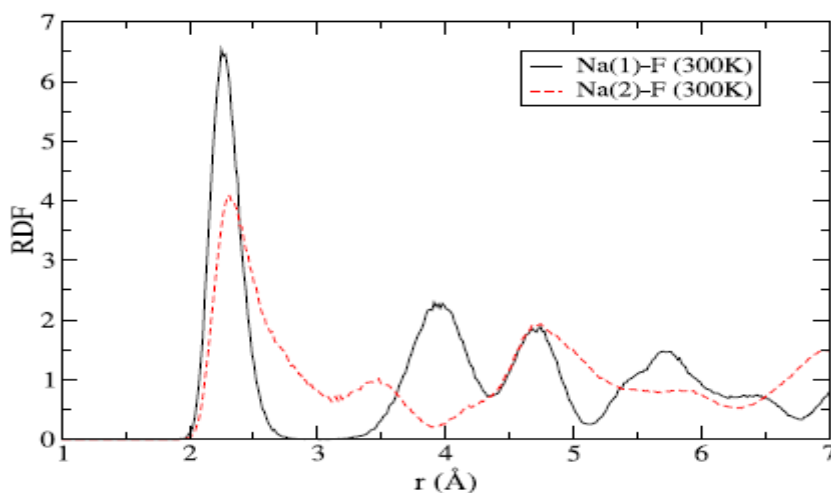
Οι παράμετροι πλέγματος του μονοκλινικού κυττάρου που μετρήθηκαν στην συγκεκριμένη έρευνα [4] είναι $a=5.414$, $b=5.601$, $c=7.777$ και $\gamma=90.183^\circ$. Ακόμα τα μέσα μήκη δεσμών στις οκταεδρικές μονάδες ήταν 1.798\AA Al-F και 2.263\AA Na(1)-F, ενώ η μέση απόσταση του πλησιέστερου γείτονα ήταν $\sim 2.506\text{\AA}$ Na(2)-F.

Από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDFs) [25] φάνηκε πως οι πλησιέστερες γειτονικές κορυφές για το Al-F και Na(1)-F ήταν αιχμηρές και εμφάνιζαν μέγιστα στα 1.83\AA και 2.26\AA αντίστοιχα. Όπως προέκυψε από το βάθος των ελαχίστων που διαχωρίζουν τις πλησιέστερες από τις αμέσως επόμενες γειτονικές κορυφές, καθώς και την εμφανιζόμενη τιμή του RDF σε αυτή την περιοχή, η πρώτη σφαίρα συντονισμού γύρω από το Al και το Na(1) ήταν καλά καθορισμένη δίνοντας έτσι έναν αριθμό συντονισμού CN που υπολογίζεται κοντά στην τιμή 6 και στις δύο περιπτώσεις.

Όσον αφορά την συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το Na(2)-F [25] παρατηρείται πως η πλησιέστερη γειτονική κορυφή ήταν ευρεία και ασύμμετρη. Φαίνεται πως η πρώτη σφαίρα συντονισμού γύρω από το Na (2) εμφανίζει CN=8, ενώ η δεύτερη σφαίρα συντονισμού γύρω από το Na(2) είναι καλύτερα καθορισμένη και εμφανίζει CN= 11.9.



Διάγραμμα 4. RDF Al-F σε $T=300\text{K}$ (μαύρο) $T=850\text{K}$ (κόκκινο) και $T=1300\text{K}$ (πράσινο)



Διάγραμμα 5. RDF Na(1)-F και Na(2)-F σε $T=300\text{K}$

4.2.2 Δομή Φάσης β

Κατά την θέρμανση, ο κρυσταλλικός κρυόλιθος διαστέλλεται ανισότροπα όποτε οι γραμμικοί συντελεστές διαστολής για τις τρεις παραμέτρους πλέγματος της μονοκλινικής φάσης α αυξάνονται με την σειρά που ακολουθεί $a_b < a_c \sim a_a$. Σε θερμοκρασία μεταξύ 830-840K ο κρυόλιθος υφίστανται μια ασθενή πρώτη τάξης αλλαγή σε μια φάση β υψηλής θερμοκρασίας. Στην βιβλιογραφία υπάρχει μια διαμάχη για την δομή αυτής της φάσης υψηλής θερμοκρασίας. Με βάση την περίθλαση ακτινών X μονοκρυστάλλου υψηλής θερμοκρασίας ο Yang περιγράφει την φάση β ως ορθορομβική (ψευδοτετραγωνική) δομή [26]. Σε πιο πρόσφατη μελέτη, high-temperature powder synchrotron από τον Zhou [27], η φάση β περιγράφεται να έχει κυβική δομή με συμμετρία $Fm\bar{3}M$ που χαρακτηρίζεται από διαταραχές των ατόμων του

φθορίου F. Τα μήκη των διανυσμάτων πλέγματος του προτεινόμενου κυβικού κελιού (a_1, a_2, a_3) σχετίζονται με αυτά της φάσης α (a, b, c) μέσω μετασχηματισμών.

$$a_1 = \sqrt{2}a$$

$$a_2 = \sqrt{2}b$$

$$a_3 = c$$

Το μήκος των διανυσμάτων πλέγματος του κυβικού κυττάρου που μετρήθηκαν σε $T=840\text{K}$ είναι $a_1=a_2\sim a_3=7.92 \text{ \AA}$, ενώ το μέσο μήκος δεσμών Al-F πήρε την τιμή 1.80 \AA που είναι ουσιαστικά ίση με την τιμή που βρέθηκε προηγουμένως για την φάση α [6].

Στην έρευνα του Bucko [25] προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα με αβεβαιότητες στην αρχική δομή, πραγματοποιήθηκε σταδιακή θέρμανση από την φάση χαμηλής θερμοκρασίας προς την φάση υψηλής θερμοκρασίας. Έτσι, έλαβαν χώρα εξ αρχής προσομοιώσεις MD με στατιστικό θερμοδυναμικό σύνολο NPT μήκους 6ps, όπου η θερμοκρασία προσομοίωσης αυξανόταν κατά 50K σε κάθε νέα εκτέλεση. Σε αυτή την ακολουθία το αποτέλεσμα από την προηγούμενη προσομοίωση λήφθηκε για την προετοιμασία της επόμενης προσομοίωσης MD. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 350K και 1350K , το οποίο περιλάμβανε τις θερμοκρασίες που παρατηρήθηκε αλλαγή φάσης μεταξύ στερεού-στερεού (823K) και στερεού-υγρού (1284K).

Τα μήκη των διανυσμάτων πλέγματος του κρυολίθου α αυξάνονταν με τέτοιο τρόπο ώστε η μοναδιαία κυψελίδα να μετατραπεί σταδιακά σε ψευδοκυβική κυψελίδα που ικανοποιεί τις παρακάτω σχέσεις μεταξύ των παραμέτρων του πλέγματος.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}a = \frac{1}{\sqrt{2}}b = \frac{1}{2}c$$

Εξαιτίας των μικρών χρόνων προσομοίωσης και των σχετικά μεγάλων θερμικών διακυμάνσεων των παραμέτρων του πλέγματος, η θερμοκρασία μετάβασης δεν υπολογίστηκε με ακρίβεια αλλά ανήκε στο εύρος $800\text{-}900\text{K}$ που αναφέρεται και σε άλλες έρευνες [26], [27].

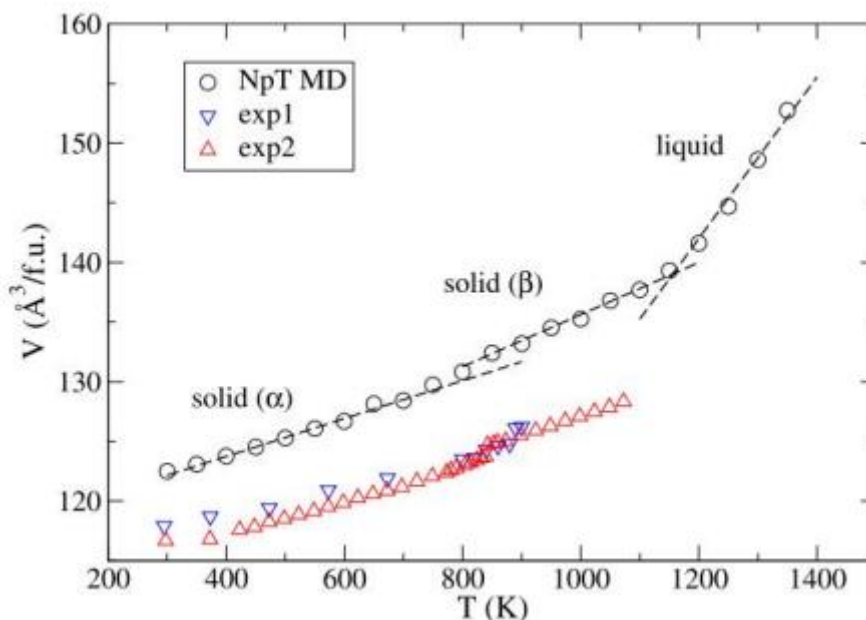
Όσον αφορά τα RDFs παρατηρήθηκε μια μέτρια αύξηση του μήκους των δεσμών Al-F και Na(1)-F που συμφωνεί με τις πειραματικές μετρήσεις του Zhou. Ακόμα, όπως και στην περίπτωση κρυολίθου α φάσης, οι πρώτες σφαίρες συντονισμού γύρω από τα

άτομα Al και Na(1) είναι καλά συντονισμένες και ο αριθμός συντονισμού και για τα δύο άτομα είναι πανομοιότυπος με αυτόν που αναφέρθηκε προηγουμένως. Ως εκ τούτου, φαίνεται πως τα οκτάεδρα AlF_6 και $Na(1)F_6$ μπορούν να θεωρηθούν ως οι βασικές μονάδες της δομής υψηλής θερμοκρασίας β.

Σε αντίθεση με τη φάση α, ωστόσο, μια οπτική παρατήρηση αποκάλυψε ότι τα άτομα φθορίου είναι πολύ κινητικά στην φάση β. Συγκεκριμένα, οι μονάδες AlF_6 περιστρέφονται περιστασιακά ενώ οι δεσμοί F–Na(1) επανασυνδέονται. Η θερμική κίνηση των ατόμων F οδηγεί έτσι στην αλλαγή του αριθμού συντονισμού των ατόμων Na(2). Κατά συνέπεια, το CN που υπολογίζεται για τα άτομα Na(2) είναι 11,8, το οποίο είναι υψηλότερο από την τιμή 8,0 που αντιστοιχεί στο CN για την πρώτη σφαίρα συντονισμού της φάσης α σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.2.3 Υγρή Φάση

Στην συγκεκριμένη έρευνα [25] παρατηρώντας την κλίση στο διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας, υπολογίστηκε το σημείο αλλαγής των φάσεων. Έτσι η μετάβαση από την φάση β → υγρό πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 1200K, εμφανώς χαμηλότερη, από την πειραματική τιμή των 1284K.



Διάγραμμα 6. Τυπικό διάγραμμα V-T

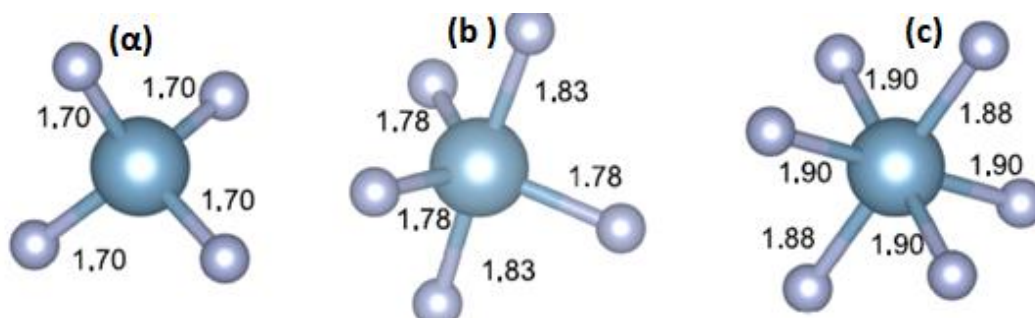
Προκειμένου να ληφθεί μια λογική αναπαράσταση της δομής του τήγματος, πραγματοποιήθηκε μια ξεχωριστή προσομοίωση μοριακής δυναμικής σε στατιστικό θερμοδυναμικό σύνολο NPT μήκους 120ps σε θερμοκρασία 1300K (ελαφρώς

μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη θερμοκρασία τήξης). Έπειτα, από μια περίοδο 30 ps για εξισορρόπηση του συστήματος, παρατηρήθηκε μια μέση πυκνότητα $\sim 1866 \text{ kg/m}^3$ η οποία είναι κατά 10% μικρότερη από τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις σε θερμοκρασία $T=1310 \text{ K}$ που έδειξαν πυκνότητα $\sim 2068 \text{ kg/m}^3$.

Από το RDFs φάνηκε πως το μέσο μήκος των δεσμών Al-F για τις απομονωμένες συστάδες AlF_n^{3-n} μειώνεται σύμφωνα με το n, όπως φαίνεται παρακάτω.

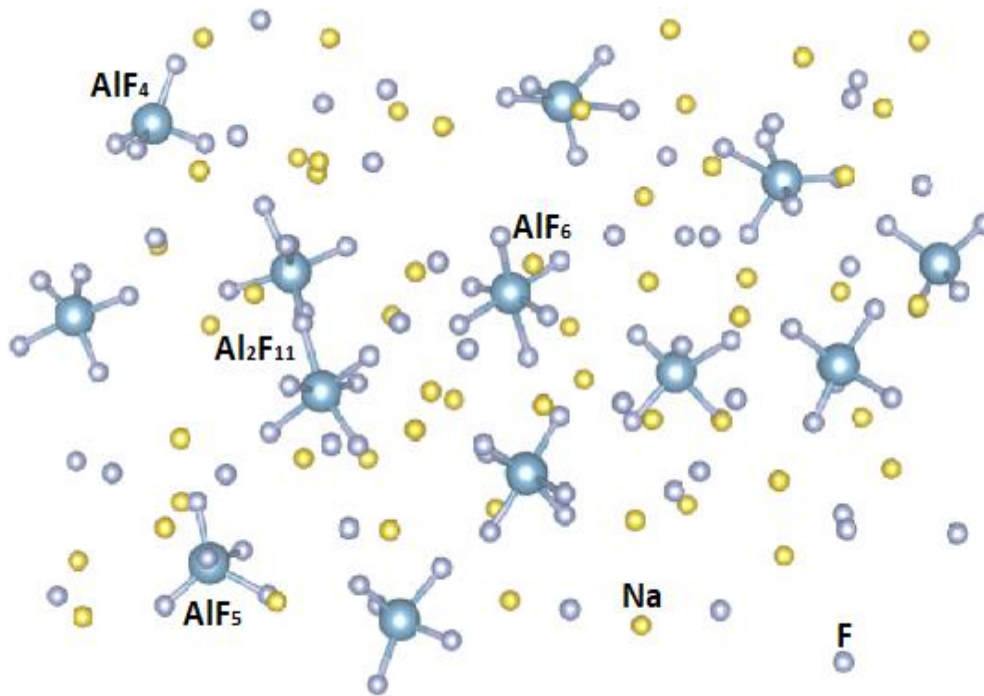
$$1.90 \text{ \AA} (n=6), 1.80 \text{ \AA} (n=5), 1.70 \text{ \AA} (n=4).$$

Η τάση αυτή αντανακλά το γεγονός ότι οι δεσμοί Al-F γίνονται ασθενέστεροι με την αύξηση του κορεσμού του κατιόντος Al^{3+} . Από την παρατήρηση της μετατόπισης της πρώτης κορυφής στο RDF για το ζεύγος Al-F αποδεικνύεται ότι τα σύμπλοκα AlF_6^- (που είναι τα πιο σταθερά τόσο στην χαμηλής θερμοκρασίας όσο και στην υψηλής θερμοκρασίας φάσεις του κρυολίθου) «καταρρέουν» όταν ο κρυολίθος λιώνει. Σύμφωνα με αυτό το αποτέλεσμα, ο μέσος αριθμός συντονισμού του αλουμινίου που υπολογίζεται για το ζεύγος Al-F μειώνεται από $\sim 6,0$ στη στερεά φάση σε $\sim 4,9$ στο τήγμα.



Εικόνα 35. Κυριότερες δομές στο τήγμα του κρυολίθου : (a) AlF_4^- , (b) AlF_5^{2-} , (c) AlF_6^{3-}

Από στατιστικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν φάνηκε ότι το αλουμίνιο είναι πιο πιθανό να σχηματίσει σύμπλοκα AlF_n που είναι είτε απομονωμένα είτε προσωρινά συνδεδεμένα με NaF_m μέσω «γεφυρών» ατόμων φθορίου F. Η πιθανότητα ενός ατόμου Al να εμφανίζεται με την μορφή ενός είδους της γενικής μορφής του παραπάνω συμπλόκου είναι $\sim 89\%$. Από τα είδη του συμπλόκου αυτού, το 18% είναι AlF_4^- , το 69% είναι AlF_5^{2-} και το 13% είναι AlF_6^{3-} . Ακόμα, παρατηρήθηκε η δημιουργία γεφυρωμένων συμπλόκων Al_2F_m . Η πιθανότητα ενός ατόμου Al να εμφανιστεί με την μορφή του συγκεκριμένου συμπλόκου ήταν μόλις 10%.



Εικόνα 36. Στιγμιότυπο από το τήγμα κρυολίθου σε θερμοκρασία $T=1300K$

Με παρόμοιο τρόπο, φάνηκε ότι η πιθανότητα να συνδέεται ένα ανιόν F^- με ένα μόνο άτομα Al είναι 81%, ενώ να συνδέεται με δύο άτομα Al είναι μόλις 1%. Γενικά, ένα μεγάλο ποσοστό ατόμων φθορίου F (~18%) δεν συνδέεται με κανένα άτομο Al, μιας και τα περισσότερα από αυτά τα ανιόντα F^- συνδέονται με τα κατιόντα Na^+ .

4.3 Φαινομενικό Ιξώδες και Θερμική Αγωγιμότητα Τήγματος NaF-AlF₃

Στη διαδικασία Hall-Heroult, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών παίζουν βασικό ρόλο. Για παράδειγμα, το ιξώδες του τηγμένου αλατος έχει μεγάλη επίδραση στον διαχωρισμό του τηγμένου αλουμινίου και των ηλεκτρολυτών, επομένως το ιξώδες είναι ένας αποφασιστικός παράγοντας καθαρότητας της παραγωγής αλουμινίου. Το ιξώδες επηρεάζει επίσης τη μεταφορά σωματιδίων σε τηγμένα άλατα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα είναι μια άλλη σημαντική ιδιότητα για το τηγμένο άλας. Η μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας συμβάλλει στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και στην αύξηση της διάρκειας ζωής του κελιού ηλεκτρόλυσης επειδή η θερμική αγωγιμότητα καθορίζει την κατανομή του θερμικού πεδίου και το σχηματισμό προεξοχής στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο. Έτσι, η βαθιά κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τηγμένων αλάτων, όπως το ιξώδες και

η θερμική αγωγιμότητα, έχει τεράστια σημασία για τη βελτίωση των ηλεκτρολυτικών στοιχείων και τη βελτιστοποίηση της τεχνολογικής διαδικασίας.

Σε πρόσφατη έρευνα του ο Xiaojun Lv [28], χρησιμοποιώντας NEMD (Non Equilibrium Molecular Dynamic) κατάφερε να υπολογίσει το φαινομενικό ιξώδες και την θερμική αγωγιμότητα του τήγματος NaF-AlF₃ με διαφορετικό CR (2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8, 3.0) στους 1305K.

Για την συγκεκριμένη προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε ένα δυναμικό Buckingham-Coulomb.

$$V_{LR}^{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \quad (60)$$

$$V_{SR}^{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (61)$$

Η μακράς εμβέλειας V_{LR}^{ij} στην παραπάνω εξίσωση ορίζει την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ του ιόντος i και του ιόντος j , ενώ η μικρής εμβέλειας V_{SR}^{ij} περιγράφει το δυναμικό Buckingham που λειτουργεί μεταξύ δυο σωματιδίων (π.χ. Al-Al, Al-F, Al-Na, Na-Na, Na-F και F-F).

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του πακέτου μοριακής δυναμικής ανοιχτού κώδικα LAMMPS. Όλα τα κουτιά προσομοίωσης αποτελούνταν από 5.000 ιόντα, χαρακτηρίζονταν από ίδιο μήκος μόνο στον άξονα z, ενώ το μήκος του άξονα x και y άλλαζε κάθε φορά ακολουθώντας την σχέση $L_x=L_y$ και διέφεραν στην πυκνότητα ώστε να επιτευχθεί γρηγορότερα κατάσταση ισορροπίας. Οι περιοδικές οριακές συνθήκες (PBC) εφαρμόστηκαν για όλες τις πλευρές του κουτιού προσομοίωσης για να διατηρηθεί σταθερός αριθμός ιόντων (N) και να εξαλειφθούν οι επιπτώσεις των ορίων. Για την εξάλειψη των επιπτώσεων της αρχικής κατανομής, όλα τα συστήματα προσομοίωσης θερμάνθηκαν αρχικά στους 2000 K και στη συνέχεια ψύχθηκαν στην επιθυμητή θερμοκρασία με την βοήθεια θερμοδυναμικού στατιστικού συνόλου NVT. Μετά από αυτό, τα συστήματα εξισορροπήθηκαν με την βοήθεια θερμοδυναμικού στατιστικού συνόλου NPT για 2 ns σε πίεση $P=0,101$ Mpa και θερμοκρασία ίση με $T=1305$ K.

4. Μελέτες Κρυολίθου μέσω Μοριακής Δυναμικής

Πίνακας 2. Παράμετροι του δυναμικού Buckingham

Ions pair	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (1/Å)	C_{ij} (eV·Å ⁶)
Na-Na	0	1	0
Na-F	12230.42	0.2336	90.89
Al-Al	9830.5	0.4854	675
Na-Al	4929.05	0.3106	0
Al-F	47181.82	0.1825	22.75
F-F	24300.26	0.1984	6.56

Πίνακας 3. Τα δεδομένα του συστήματος προσομοίωσης σε $T=1305K$ και $P=0.101 MPa$

CR	number of particles	L_x (Å)	L_y (Å)	L_z (Å)	Density(g/cm ³)
2.0	5000	37.3924	37.3924	63.1541	1.974
2.2	4998	37.0855	37.0855	63.1541	2.006
2.4	4998	36.8565	36.8565	63.1541	2.031
2.6	4996	36.7138	36.7138	63.1541	2.046
2.8	5002	36.6019	36.6019	63.1541	2.061
3.0	5000	36.4886	36.4886	63.1541	2.073

Από τα RDFs του τηγμένου άλατος NaF-AlF₃ φαίνεται πως τα ζεύγη Al-F, Na-Al, Al-Al, είχαν υψηλή και αιχμηρή κορυφή σε μικρή εμβέλεια, ενώ οι κορυφές γίνονταν μικρές και ανακατεύονταν μεταξύ τους με αύξηση της ακτίνας. Αυτό σημαίνει, πως το τηγμένο άλας έτεινε να σχηματίσει μια σταθερή δομή σε μικρή απόσταση. Από τα RDFs του ζεύγους ιόντων Al-F καθώς και του ζεύγους Al-Al, φάνηκε πως η αύξηση του CR έκανε την πρώτη κορυφή πιο ψηλή και στενή, υποδηλώνοντας έτσι πως το τηγμένο άλας με υψηλό CR έτεινε να σχηματίσει ομοιόμορφες συστάδες ιόντων Al-F και Al-Al.

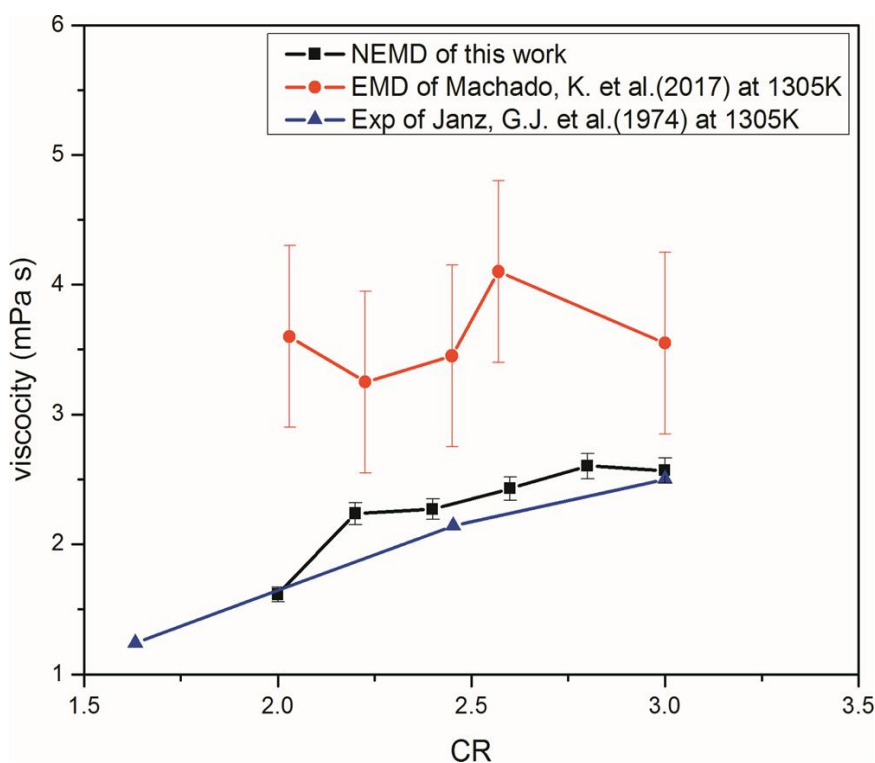
Ο αριθμός συντονισμού του ζεύγους Al-F στο τηγμένο άλας NaF-AlF₃ ήταν μικρότερος από αυτόν που παρατηρήθηκε στο κρυσταλλικό NaF-AlF₃ καθώς το CR μειωνόταν, που σημαίνει ότι ορισμένα άλλα ιόντα σταδιακά αντικαθιστούν τα ανιόντα F⁻ στην πρώτη σφαίρα συντονισμού. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι με CR=3 η κυρίαρχη ομάδα συμπλόκων σε ποσοστό 56,2% ήταν το AlF₆⁻, ενώ παρατηρήθηκε ακόμα πως η μείωση του CR προκαλούσε την αύξηση των συμπλόκων AlF₅²⁻ και AlF₄⁻.

4. Μελέτες Κρυολίθου μέσω Μοριακής Δυναμικής

Πίνακας 4. Η κατανομή των συστατικών AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} και ο μέσος αριθμός συνδιάταξης και μήκος δεσμού των ιόντων Al-F σε διαφορετικό CR.

CR	Components of different clusters			Average CN of Al-F	The average bond length of Al-F/Å		
	$[AlF_4]^-$	$[AlF_5]^{2-}$	$[AlF_6]^{3-}$		$[AlF_4]^-$	$[AlF_5]^{2-}$	$[AlF_6]^{3-}$
2	0.2336	0.5608	0.2056	5.072	1.873 ± 0.068	1.908 ± 0.092	1.943 ± 0.109
2.2	0.1718	0.5454	0.2828	5.311	1.884 ± 0.090	1.915 ± 0.103	1.962 ± 0.136
2.4	0.164	0.4838	0.3522	5.3282	1.883 ± 0.083	1.917 ± 0.106	1.934 ± 0.094
2.6	0.1337	0.4241	0.4422	5.4685	1.864 ± 0.053	1.907 ± 0.080	1.933 ± 0.087
2.8	0.1115	0.3766	0.5119	5.5004	1.862 ± 0.057	1.897 ± 0.069	1.927 ± 0.072
3	0.102	0.336	0.562	5.59	1.863 ± 0.068	1.905 ± 0.055	1.924 ± 0.072

Τα αποτελέσματα του ιξώδους με διαφορετικά CR έδειξε πως τα χαμηλότερα CR χαρακτηρίζονταν από μικρότερο ιξώδες. Το μικρότερο ιξώδες βελτιώνει την απόδοση της μεταφοράς μάζας και θερμότητας επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερη καθίζηση του υγρού αλουμινίου. Όταν $CR < 2.2$, το ιξώδες ήταν τεράστιο λόγω της διάσπασης του μεγάλου σε μάζα συμπλόκου AlF_6^{3-} σε μικρότερα σε μάζα σύμπλοκα AlF_4^- .



Διάγραμμα 7. Το ιξώδες του τήγματος κρυολίθου σε συνάρτηση του CR σε $T=1305K$

Τέλος, η θερμική αγωγιμότητα του στερεού $NaF-AlF_3$ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για το τηγμένο $NaF-AlF_3$ αλλά μικρότερη από την αντίστοιχη για τον κρυσταλλικό $NaF-AlF_3$. Η μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα παρουσιάστηκε όταν $2,4 \leq CR \leq 2,8$, ενώ γενικά κυμάνθηκε μεταξύ $0,81-1,28 W/(m \cdot K)$.

4.4 Επίδραση Ηλεκτρικού Πεδίου στην Δομή και τις Ιδιότητες του NaF-AlF₃

Όπως γνωρίζουμε το τηγμένο άλας NaF-AlF₃ χρησιμοποιείται για την αναγωγή αλουμινίου σε περιβάλλον ηλεκτρικού πεδίου με τάση στην λεκάνη ηλεκτρόλυσης ~4V και ρεύμα 300-500 kA. Όλες οι δημοσιευμένες έρευνες [25] [28] [29] [30] [31] [32] σχετικά με προσομοιώσεις MD τηγμένου άλατος NaF-AlF₃ δεν λαμβάνουν υπόψη την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο είναι πιο κοντά στην πραγματικότητα και είναι κρίσιμο για την βαθιά έρευνα και κατανόηση των ιδιοτήτων του κρυολίθου.

Στην συγκεκριμένη έρευνα που εκπόνησε ο Xiaojun Lv [29], πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις πολλαπλής κλίμακας με μοριακή δυναμική χρησιμοποιώντας το εμπειρικό δυναμικό Coulomb-Buckingham.

$$V_{LR}^{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (62)$$

$$V_{SR}^{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (63)$$

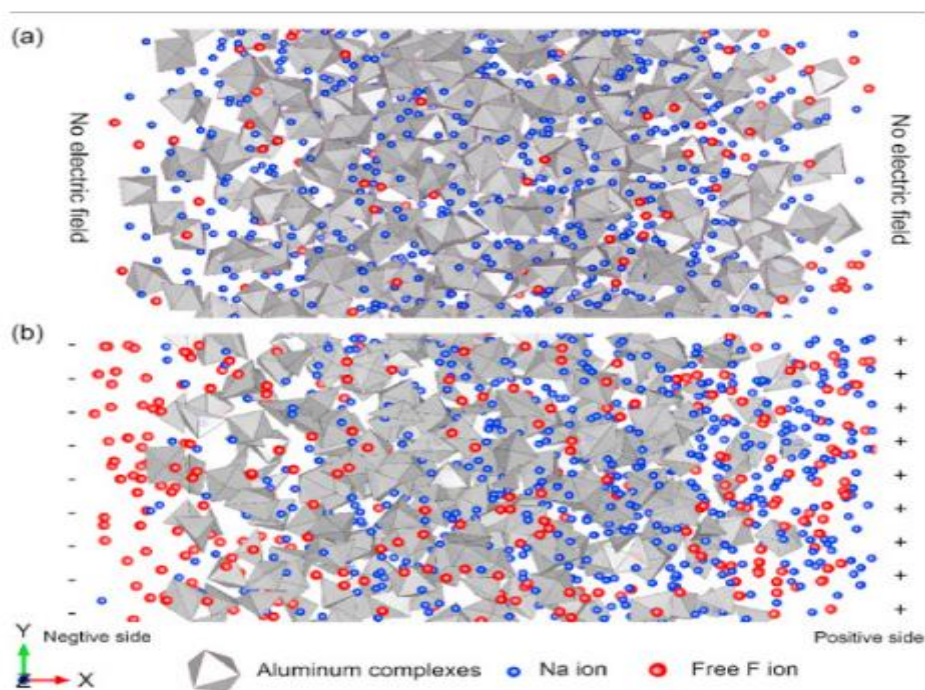
Η μακράς εμβέλειας V_{LR}^{ij} περιγράφουν την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ δύο ιόντων i και j , ενώ η μικρής εμβέλειας V_{SR}^{ij} λειτουργεί μεταξύ των ζευγών κατιόν-κατιόν, κατιόν-ανιόν και ανιόν-ανιόν. Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb ενεργούν μεταξύ όλων των ειδών, ενώ το δυναμικό Buckingham ενεργεί για τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μεταξύ Na-F, Al-F, Al-Al, Na-Al και F-F. Το φορτίο των ιόντων λήφθηκε από προηγούμενους υπολογισμούς DFT και ήταν Na=0.72e, Al=2.16e και F=-0.72e.

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του πακέτου DL-POLY. Όλα τα κουτιά προσομοίωσης αποτελούνταν από 4.000 ιόντα, ενώ εφαρμόστηκαν περιοδικές οριακές συνθήκες σε όλες τις πλευρές του κουτιού ώστε να δημιουργηθεί ένα άπειρο σύστημα χωρίς όρια. Ορίστηκε ακτίνα αποκοπής των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας στα 15 Å, ενώ επιβλήθηκε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο $E=0,1eV/\text{\AA}$ προς την κατεύθυνση του άξονα X για να ληφθεί ανιχνεύσιμο ρεύμα ιόντων χωρίς να διαταραχθεί η δομή του τηγμένου άλατος. Τέλος, για την πλήρη «ανάμειξη» του συστήματος και την εξάλειψη της επίδραση των αρχικών κατανομών, το σύστημα θερμάνθηκε έως και τους 4000 K με την βοήθεια θερμοδυναμικού στατιστικού συνόλου NPT για 300 ps σε πίεση $P=1,01$ MPa. Κατόπιν το ζεστό υγρό ψύχθηκε με ρυθμό 1 K/ps μέχρι το σημείο τήξης στους 1283 K. Εκεί εκτελέστηκαν ακόμα 200 ps ισορροπίας με χρήση του θερμοδυναμικού στατιστικού συνόλου NPT για χαλάρωση.

Πίνακας 5. Ο αριθμός των ατόμων σε κάθε κουτί προσομοίωσης σε $T=1283K$ και $P=1atm$

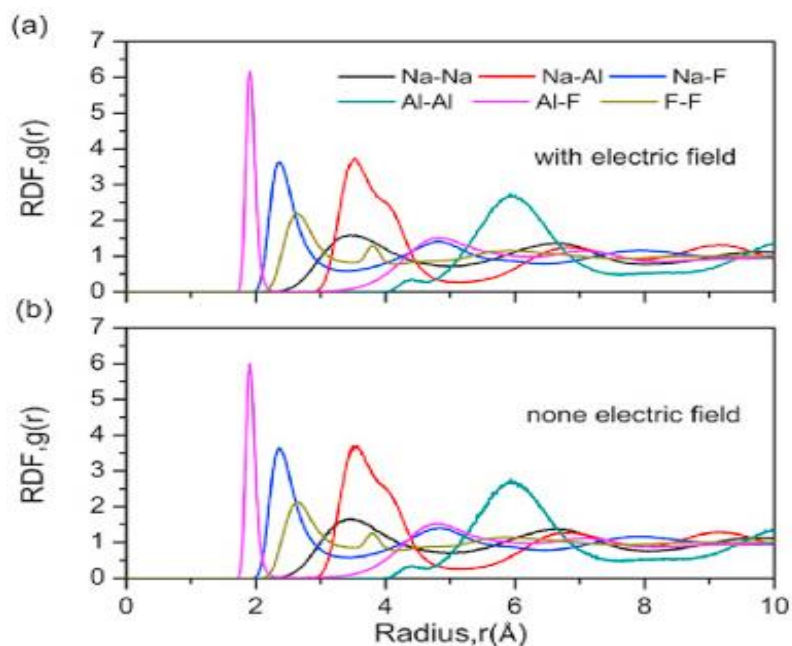
Number	Species	CR	n(NaF)	n(AlF ₃)	Number of particles
NA1	Na ₂ AlF ₅	2.0	1000	500	4000
NA2	Na ₁₁ Al ₅ F ₂₆	2.2	1048	476	4000
NA3	Na ₁₂ Al ₅ F ₂₇	2.4	1090	455	4000
NA4	Na ₁₃ Al ₅ F ₂₈	2.6	1130	435	4000
NA5	Na ₁₄ Al ₅ F ₂₉	2.8	1168	416	4000
NA6	Na ₃ AlF ₆	3.0	1200	400	4000

Από την εικόνα που ακολουθεί και περιγράφει δομικές πληροφορίες υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου και μη, παρατηρείται ότι τα ιόντα Na⁺ προτιμούν να κατανέμονται στην αρνητική πλευρά του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ η τοπική ιοντική δομή κυριαρχείται από σύμπλοκα AlF₅²⁻ και AlF₆³⁻, που παρουσιάζονται ως παραμορφωμένη τριγωνική πυραμίδα και οκταεδρική μορφολογία αντίστοιχα.



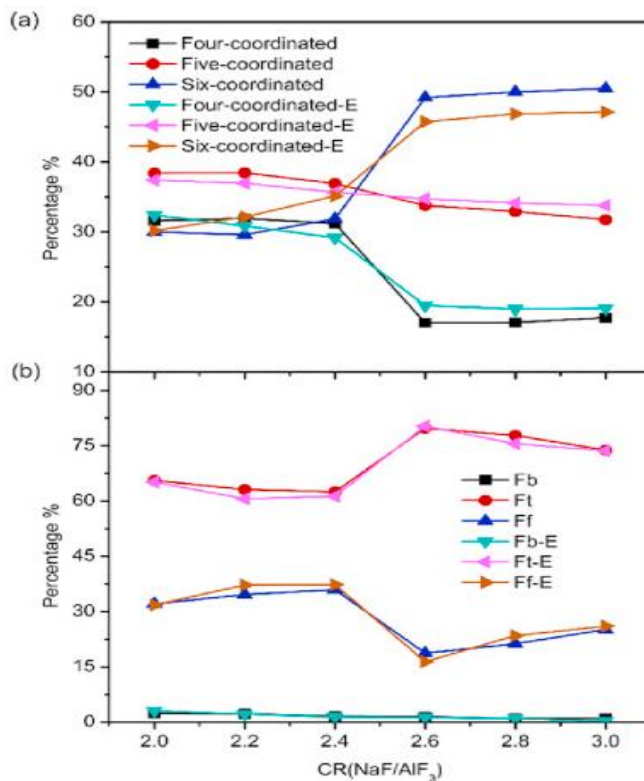
Εικόνα 37. Στιγμιότυπο της δομής του τήγματος καθαρού κρυολίθου : (α) χωρίς την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (β) υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Από τα RDFs φάνηκε πως τα ιόντα F γύρω από το ιόν Al ήταν διατεταγμένα στις τακτικές θέσεις. Ακόμα, παρατηρήθηκε πως η επίδραση ηλεκτρικού πεδίου αυξάνει ελαφρώς όλα τα μήκη των δεσμών εκτός από το μήκος του δεσμού μεταξύ F-F, ενώ ο μέσος αριθμός συντονισμού του πρώτου κελύφους του Al-F αυξανόταν λίγο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου σε $CR \leq 2.6$.



Διάγραμμα 8. RDF καθαρού κρυολίθου (CR=3)

Τα μέσα μήκη δεσμών των ιόντων Na-Na, Na-Al και F-F μειωνόταν με την αύξηση του CR, ενώ το μέσο μήκος δεσμού των ιόντων Al-F αυξανόταν. Αποδείχτηκε, επίσης, πως το σύμπλοκο AlF_6^{3-} είναι το κυρίαρχο περίπου σε ποσοστό 50% για $\text{CR} \geq 2.6$, ενώ για $\text{CR} \leq 2.4$ το κυρίαρχο σύμπλοκο είναι το AlF_5^{2-} σε ποσοστό 38-40%.



Διάγραμμα 9. Κατανομή των ιόντων F- με διαφορετικά CR

Τέλος, η τάξη της ιοντικής διάχυσης βρέθηκε να είναι $\text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{Al}^{3+}$ για οποιοδήποτε CR με ύπαρξη ή μη ηλεκτρικού πεδίου. Η κινητική ικανότητα των ιόντων Na, Al, F ενισχύεται από το ηλεκτρικό πεδίο.

Συνολικά ,λοιπόν, το ηλεκτρικό πεδίο δεν φάνηκε να είχε σημαντική επίδραση στους χαρακτήρες της δομής. Αυτό που επηρέαζε του χαρακτήρες της δομής καθώς και τις ιδιότητες του τηγμένου άλατος είναι η αλλαγή του CR.

5

Μεθοδολογία-Χαρακτηρισμός Αποτελεσμάτων-Συμπεράσματα

5.1 Εισαγωγή

Πολλές επιστημονικές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο την μελέτη και τον χαρακτηρισμό της δομής και των ιδιοτήτων μεταφοράς του τηγμένου άλατος NaF-AlF_3 [28] [29] [30] [31] [32]. Ωστόσο, καμία από τις προαναφερθείσες έρευνες δεν είχε ως στόχο τον προσδιορισμό του θερμοκρασιακού σημείου μετάβασης από την στερεά στην υγρή φάση (σημείο τήξης) και σύγκρισης του με την διαθέσιμη βιβλιογραφία. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε περιβάλλον προσομοίωσης LAMMPS με την βοήθεια θερμοδυναμικού στατιστικού συνόλου NPT, σε θερμοκρασιακό εύρος από 1000-1500K, ώστε να προσδιοριστεί το σημείο τήξης του καθαρού κρυολίθου (CR=3).

5.2 Περιβάλλον Προσομοίωσης LAMMPS

Το όνομα LAMMPS είναι ακρωνύμιο που περιγράφει το Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator. Αποτελεί ένα κλασικό υπολογιστικό πακέτο Μοριακής Δυναμικής που «τρέχει» σε παράλληλους υπολογιστές (HCP) και χρησιμοποιείται κυρίως για μοντελοποίηση υλικών. Αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1990, με τις πρώτες εκδόσεις να είναι γραμμένες σε FORTRAN 77 και 90 [1]. Δημιουργήθηκε στα πλαίσια συμφωνίας μεταξύ δύο DOE Labs (Sandia, LLNL) και τριών εταιριών (Cray, Bristol Myers Squibb και Dupont). Μετά την αρχική ανάπτυξη του σε FORTRAN, οι τρέχουσες εκδόσεις είναι γραμμένες σε C++, ενώ κυκλοφόρησε ως ένα πακέτο ανοικτού κώδικα το 2004.

Το πακέτο προσομοίωσης LAMMPS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση συστημάτων στην υγρή, στην αέρια και στη στερεά φάση. Μεγάλα πλεονεκτήματα

αυτού του κώδικα είναι η απλότητα και η γενικότητα του. Εξαιτίας των χαρακτηριστικών αυτών, το LAMMPS μπορεί να επεκταθεί ώστε να συμπεριληφθούν νέα στοιχεία που απαιτούνται ανάλογα με το πρόβλημα που προσομοιώνεται. Παρακάτω, παρουσιάζονται κάποια βασικά χαρακτηριστικά [2] του κώδικα LAMMPS που αφορούν τόσο αλγοριθμικές πληροφορίες όσο και στις δυνατότητες που έχει.

- **Παράλληλος αλγόριθμος.** Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου διαχωρισμού χώρου (domain decomposition), η οποία αναλύθηκε προηγουμένως.
- **Επικοινωνία.** Στον κώδικα LAMMPS, η επικοινωνία μεταξύ των διαθέσιμων επεξεργαστών επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου ανταλλαγής μηνυμάτων (message-passing). Η ανταλλαγή των μηνυμάτων αυτών γίνεται μέσω της βιβλιοθήκης MPI. Πιο συγκεκριμένα, ο κώδικας περιλαμβάνει κατάλληλες εντολές με τις οποίες ενεργοποιούνται υπορουτίνες της βιβλιοθήκης MPI για την αποστολή και λήψη μηνυμάτων. Κάθε μήνυμα συνοδεύεται από πληροφορίες που ενημερώνουν σχετικά με το είδος και το μέγεθος του μηνύματος που μεταφέρεται, με το ποιος επεξεργαστής στέλνει το μήνυμα και ποιος το λαμβάνει και σε ποιο σημείο θα αποθηκευτεί.
- **Προσομοιωμένα συστήματα.** Ο κώδικας LAMMPS παρέχει τη δυνατότητα επιλογής του τρόπου απεικόνισης των προσομοιωμένων συστημάτων. Μπορεί να γίνει επιλογή εφαρμογής ή όχι περιοδικών συνθηκών, καθώς και εκτέλεση τόσο ατομιστικών προσομοιώσεων όσο και προσομοιώσεων με αδροποιημένα μοντέλα τύπου σφαιρών-ελατηρίων.
- **Δυναμικά αλληλεπίδρασης.** Η αναπαράσταση των δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μπορεί να γίνει με διάφορες μορφές δημοφιλών δυναμικών που περιλαμβάνονται στον κώδικα. Ωστόσο, αναλόγως τη φύση του προβλήματος μπορεί να επεκταθεί έτσι ώστε να συμπεριλάβει και άλλες επιθυμητές μορφές δυναμικών. Ακόμα αλληλεπιδράσεις Coulomb τόσο μικρής όσο και μεγάλης κλίμακας μπορούν να περιγραφούν. Στην τελευταία περίπτωση, γίνεται χρήση των μεθόδων Ewald και particle-mesh Ewald (PPPM). Στην πιο πρόσφατη έκδοση του κώδικα, ο οποίος είναι γραμμένος σε γλώσσα C++, περιέχονται επίσης πιο πολύπλοκες εκφράσεις δυναμικών, όπως τα AMBER και CHARMM με αποτέλεσμα να παρέχεται η δυνατότητα

προσομοίωσης περίπλοκων μορίων, όπως για παράδειγμα οι πρωτεΐνες και το DNA.

- **Επιλογή θερμοδυναμικού στατιστικού συνόλου.** Μπορεί να γίνουν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε διάφορα στατιστικά σύνολα, όπως τα NVT, NPT και NVE. Στα στατιστικά σύνολα NVT και NPT η διατήρηση της θερμοκρασίας και της πίεσης επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου των Nosé-Hoover.
- **Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης.** Οι εξισώσεις κίνησης μπορούν να ολοκληρωθούν είτε με τον αλγόριθμο Verlet είτε με τον αλγόριθμο πολλαπλού βήματος rRESPA, καθώς επιτρέπεται η χρήση απλού ή και πολλαπλών βημάτων ολοκλήρωσης.

5.3 Δυναμικό

Το ιοντικό δυναμικό πεδίο τύπου Buckingham χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των ιόντων του κρυσθίου. Το δυναμικό Buckingham προέρχεται από το δυναμικό Born-Mayer-Huggins (BMH) εάν ο τελευταίος όρος του δυναμικού BMH $\left(\frac{D}{r^8}\right)$ τεθεί ίσος με το μηδέν. Η συνάρτηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης Buckingham αποτελείται από έναν όρο ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης (νόμος Coulomb για ζεύγος ιόντων), ένα όρο άπωσης μικρής εμβέλειας (short-range repulsion interaction) και έναν ελκτικό όρο ο οποίος οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals. Η εξίσωση του περιγράφει το δυναμικό Buckingham είναι

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} + A \exp(-r_{ij}\rho) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (64)$$

Όπου $\Phi_{ij}(r)$ είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης, e είναι το φορτίο των ηλεκτρονίων (C), ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά $\left(\frac{C^2}{J \cdot mm}\right)$, z_i και z_j είναι τα φορτία των ατόμων, r_{ij} είναι η ενδοατομική απόσταση μεταξύ ζεύγους ατόμων (nm), A είναι σταθερά του δυναμικού (KJ/mol), ρ είναι σταθερά του δυναμικού (nm) και C είναι σταθερά του δυναμικού $\left(\frac{KJ \cdot nm^6}{mol}\right)$.

5.4 Μεθοδολογία

Αρχικά, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση του μεγέθους του συστήματος προσομοίωσης (αριθμός ατόμων) στον υπολογισμό της πυκνότητας,

πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με αριθμό σωματιδίων από 1000 έως και 8000 άτομα. Το σύστημα εξισορροπήθηκε αρχικά με την βοήθεια θερμοδυναμικού στατιστικού συνόλου NVT και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε προσομοίωση στο θερμοδυναμικό στατιστικό σύνολο NPT για συνολική διάρκεια 2 ns. Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων σε συνάρτηση με τον αριθμό των ατόμων προσδιορίστηκε η επίδραση του αριθμού των ατόμων (size effect) στον υπολογισμό της πυκνότητας.

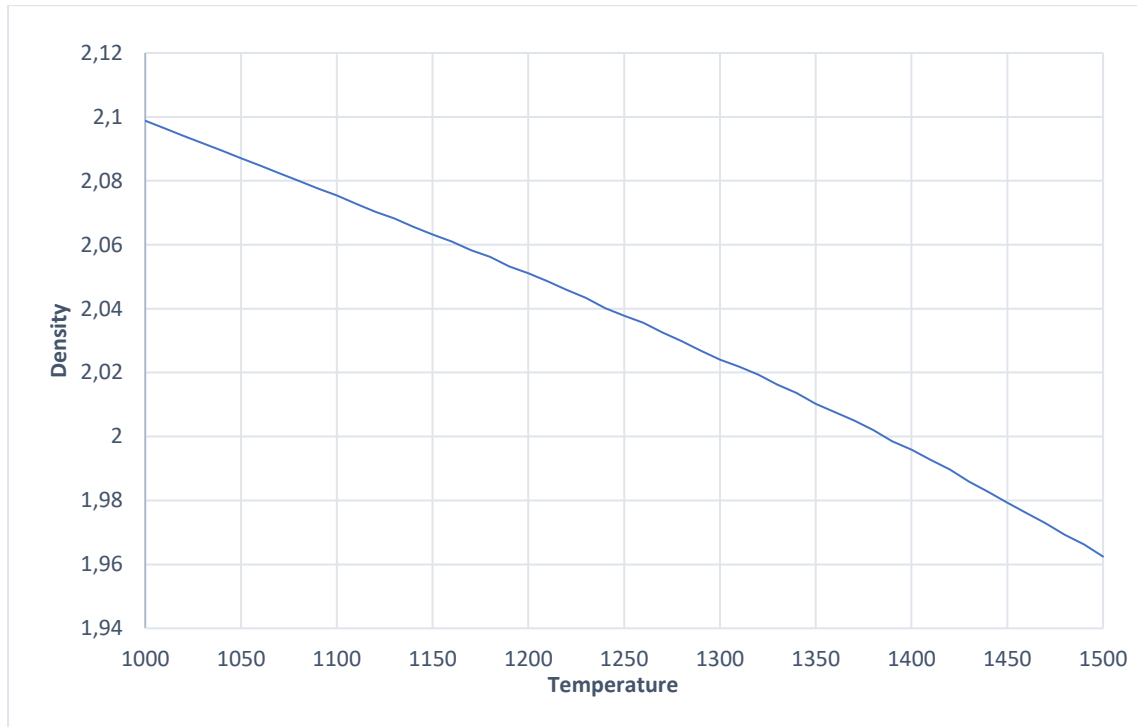
Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές επιδράσεις αναφορικά με τον αριθμό των ατόμων (size effect), εκτός από την αναμενόμενη μείωση του στατιστικού θορύβου. Συνεπώς, για τις τελικές προσομοιώσεις η τελική διαμόρφωση αποτελείται από το μικρότερο δυνατό super cell με 2000 άτομα ώστε να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος συνδυασμός ακρίβειας αποτελεσμάτων και υπολογιστικού κόστους.

Έχοντας βρει τον κατάλληλο αριθμό ατόμων, ακολούθησαν προσομοιώσεις με την θερμοκρασία να κυμαίνεται από $T=1000-1500\text{K}$ με βήμα 10K. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας σε κάθε θερμοκρασία, πραγματοποιούνταν αρχικά μια προσομοίωση ισορροπίας με θερμοδυναμικό στατιστικό σύνολο NPT για 1ns και εν συνεχεία μια προσομοίωση παραγωγής με θερμοδυναμικό στατιστικό σύνολο NPT για 2ns.

Οι εξισώσεις της κίνησης ολοκληρώθηκαν χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο leap-frog με χρονικό βήμα 1 fs σε ορθορομβικό κουτί προσομοίωσης και με την χρήση περιοδικών οριακών συνθηκών (periodic boundary conditions). Ο θερμοστάτης Nosé-Hoover χρησιμοποιήθηκε για την διατήρηση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή (έλεγχος κάθε 100 βήματα), τόσο στις προσομοιώσεις ισορροπίας όσο και στις προσομοιώσεις παραγωγής. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε βαροστάτης Nosé-Hoover για την διατήρηση της πίεσης $P=1\text{atm}$ (έλεγχος κάθε 1000 βήματα) τόσο στις προσομοιώσεις ισορροπίας όσο και στις προσομοιώσεις παραγωγής, ενώ τέλος εφαρμόστηκε ακτίνα αποκοπής των αλληλεπιδράσεων Coulomb και Lennard-Jones στα 16 Å.

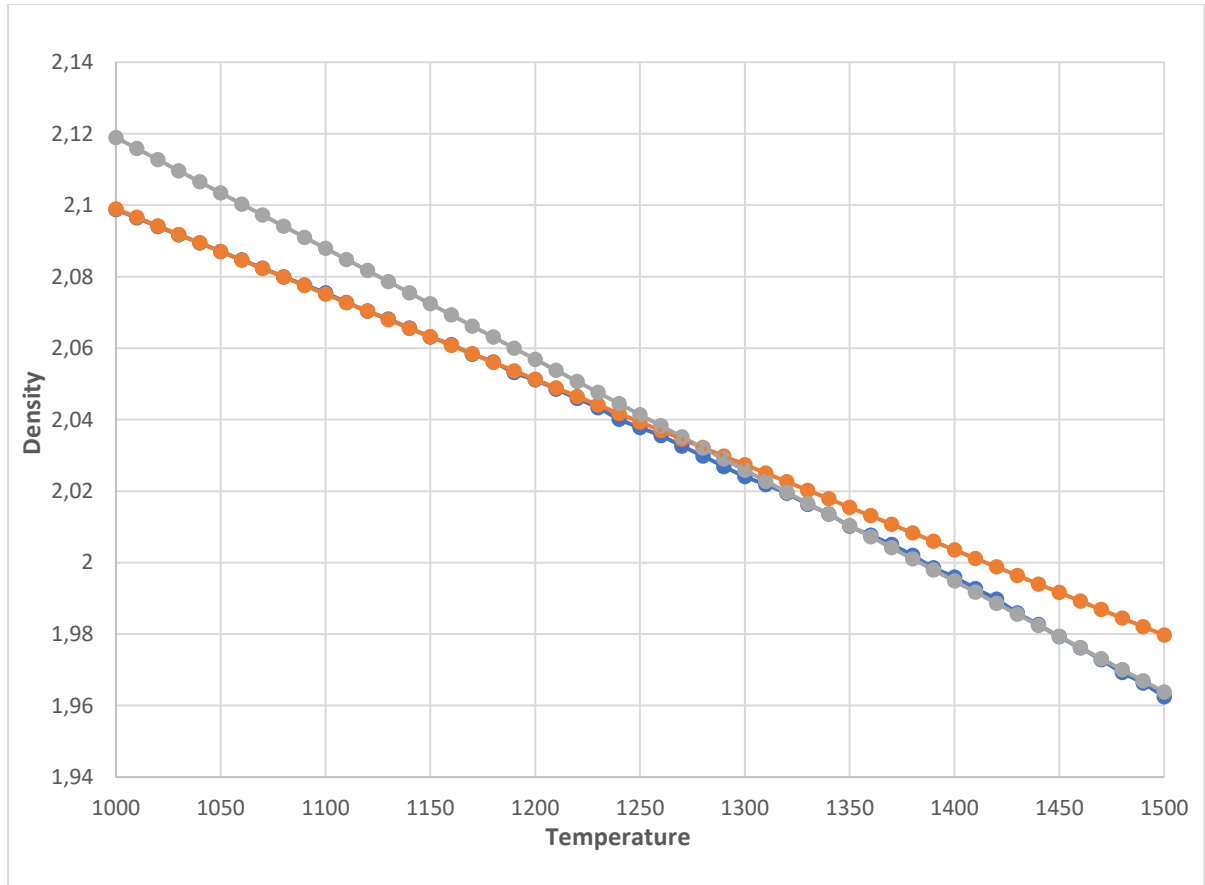
5.5 Εύρεση Σημείου Τήξης

Στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζονται οι πυκνότητες που υπολογίστηκαν για τον καθαρό κρυσταλλικό για το θερμοκρασιακό εύρος από 1000-1500K.



Διάγραμμα 10. Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

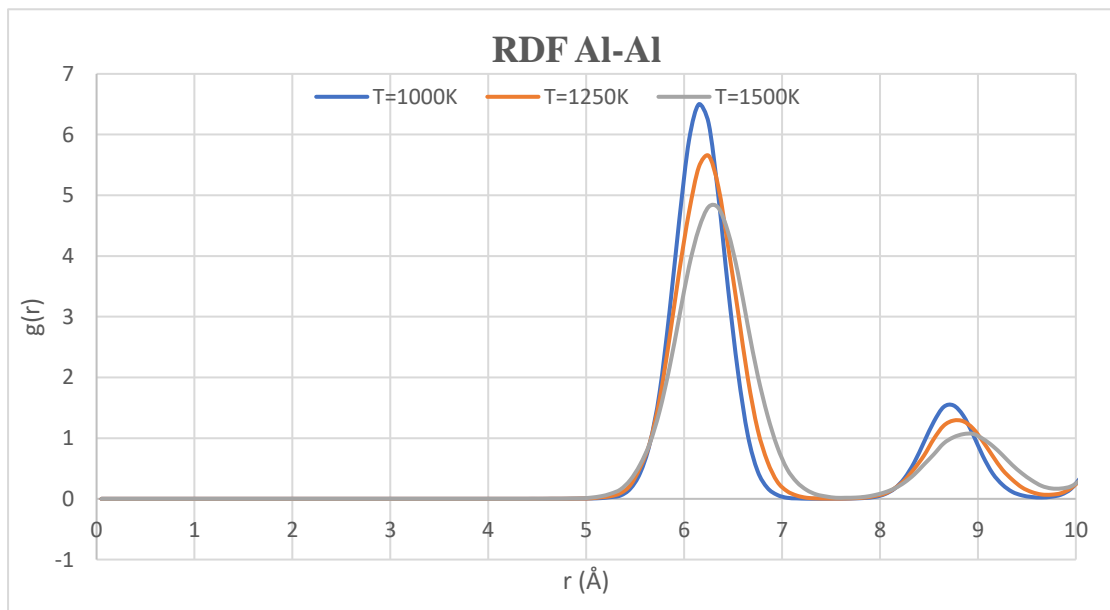
Πειραματικά, γνωρίζουμε πως το σημείο τήξης του καθαρού κρυσταλλικού (CR=3) είναι $T_m=1284\text{K}$. Συνεπώς, τα σημεία που έχουν $T < T_m$ περιγράφουν την πυκνότητα του συστήματος στην στερεά φάση, ενώ τα υπόλοιπα σημεία με $T > T_m$ περιγράφουν την πυκνότητα του συστήματος στην υγρή φάση. Έτσι, «πλοτάροντας» την πορτοκαλί ευθεία με βάση τα σημεία που χαρακτηρίζονται με $T < T_m$ περιγράφεται η «τάση» της πυκνότητας στην στερεά φάση, ενώ «πλοτάροντας» την γκρι ευθεία με βάση τα σημεία που χαρακτηρίζονται από $T > T_m$ περιγράφεται η «τάση» της πυκνότητας στην υγρή φάση. Στο σημείο τομής αυτών των δύο ευθειών προσδιορίζεται το σημείο τήξης του καθαρού κρυσταλλικού $T_m=1280\text{K}$ σύμφωνα με τις προσομοιώσεις μας.



Διάγραμμα 11. Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

5.6 Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής (RDF)

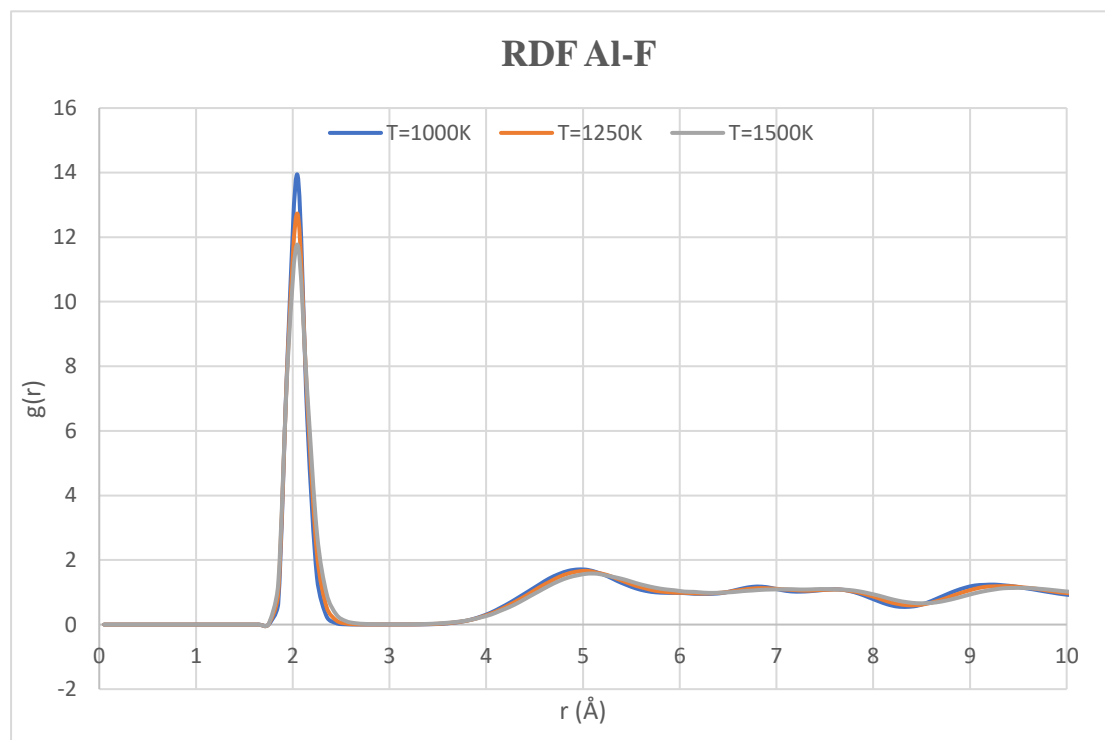
Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής των διάφορων ζευγών ιόντων του άλατος Na_3AlF_6 σε θερμοκρασία $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$ φαίνεται παρακάτω.



Διάγραμμα 12. RDF Al-Al σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$

Από το διάγραμμα της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του ζεύγους Al-Al (Διάγραμμα 13) παρατηρούμε δύο κορυφές που βρίσκονται σε απόσταση $r_1=6.15\text{\AA}$ και $r_2=8.75\text{\AA}$ αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή του ζεύγους Al-Al βρίσκεται σε τουλάχιστον διπλάσια απόσταση από την πρώτη κορυφή του ζεύγους Al-F, υποδηλώνοντας έτσι ότι ιόντα F^- δρουν ως γέφυρες. Επίσης, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μεγάλη μείωση του ύψους της πρώτης κορυφής και διαπλάτυνση σε συνδυασμό με ελαφριά μετατόπιση της προς τα δεξιά.

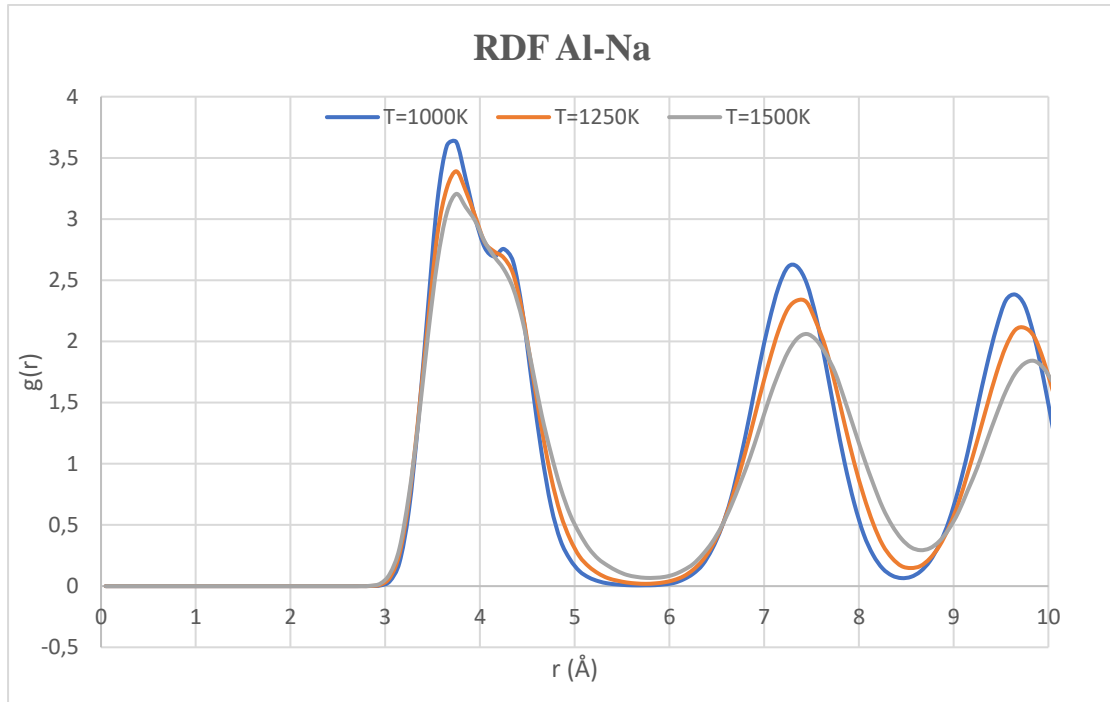
Για το ζεύγος ιόντων Al^{3+} και F^- (Διάγραμμα 14), προσδιορίστηκε ότι η πρώτη κορυφή βρίσκεται σε απόσταση $r=2.05\text{\AA}$, ενώ οι επόμενες κορυφές είναι εμφανώς μικρότερες σε ύψος. Αυτό σημαίνει, πως σε μικρές αποστάσεις τα ιόντα F^- τείνουν να σχηματίζουν «σταθερή» δομή γύρω από το ιόν Al^{3+} . Γενικά, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μια μικρή πτώση στο ύψος της πρώτης κορυφής, ενώ οι επόμενες κορυφές δεν φαίνεται να επηρεάζονται ιδιαίτερα. Αυτό δείχνει, ότι σε μικρή απόσταση η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην μερική αποσταθεροποίηση της «σταθερής» δομής των ιόντων F^- γύρω από το ιόν Al^{3+} .



Διάγραμμα 13. RDF ζεύγους Al-F σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$

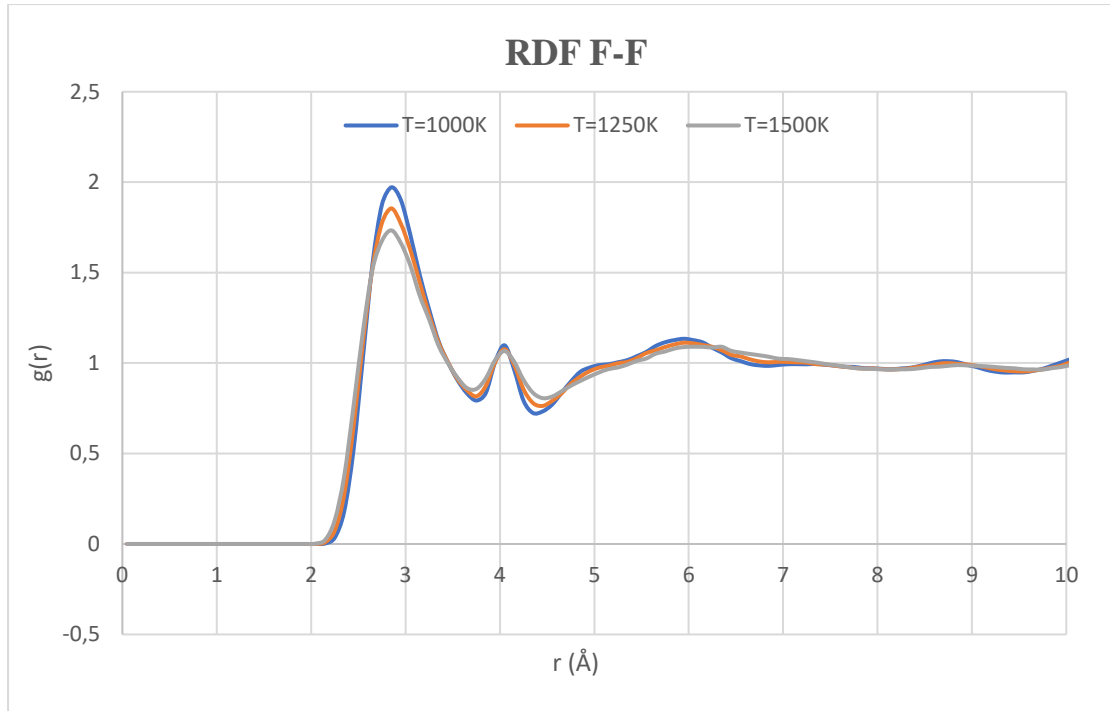
Όσον αφορά το ζεύγος Al-Na (Διάγραμμα 14), παρατηρούνται τρεις κορυφές σε απόσταση $r_1=3.75\text{\AA}$, $r_2=7.35\text{\AA}$ και $r_3=9.65\text{\AA}$ αντίστοιχα. Γενικά, φαίνεται ότι σε μικρή απόσταση η κορυφή είναι αιχμηρή και στενή, ενώ καθώς η απόσταση μεγαλώνει οι

επόμενες κορυφές είναι πεπλατυσμένες και μειωμένες σε ύψος. Αυτό σημαίνει γενικά ότι το τήγμα Na_3AlF_6 τείνει να σχηματίζει σταθερές δομές μεταξύ Al-Na σε μικρότερες αποστάσεις. Τέλος, όπως και στις προηγούμενες εικόνες η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του ύψους των κορυφών και ελαφριά μετακίνηση τους προς τα δεξιά.



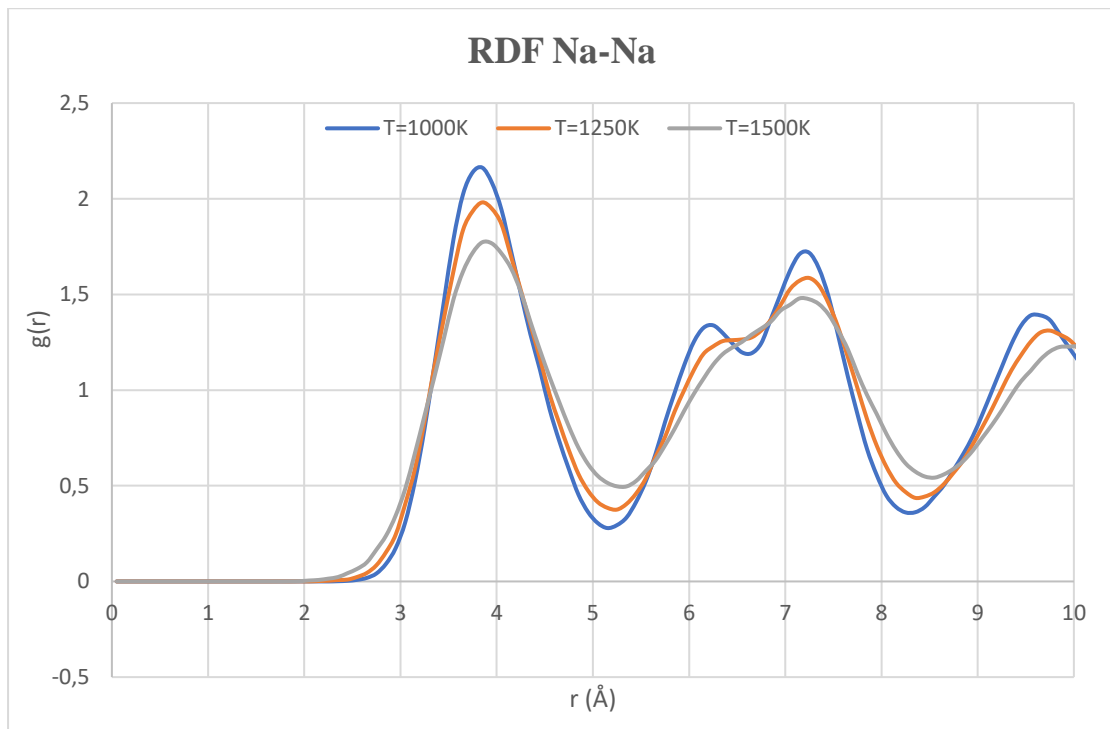
Διάγραμμα 14. RDF ζεύγους Al-Na σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$

Από το RDF του ζεύγους F-F (Διάγραμμα 15), φαίνονται δύο κορυφές που βρίσκονται σε απόσταση $r_1=2.85\text{Å}$ και $r_2=4.05\text{Å}$ αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή είναι σχετικά ψηλή αλλά όχι τόσο αιχμηρή, ενώ η δεύτερη είναι πιο στενή αλλά αρκετά πιο χαμηλή. Γενικά φαίνεται ότι τα ιόντα F^- συναρμόζονται σε απόσταση $r_1=2.85\text{Å}$.



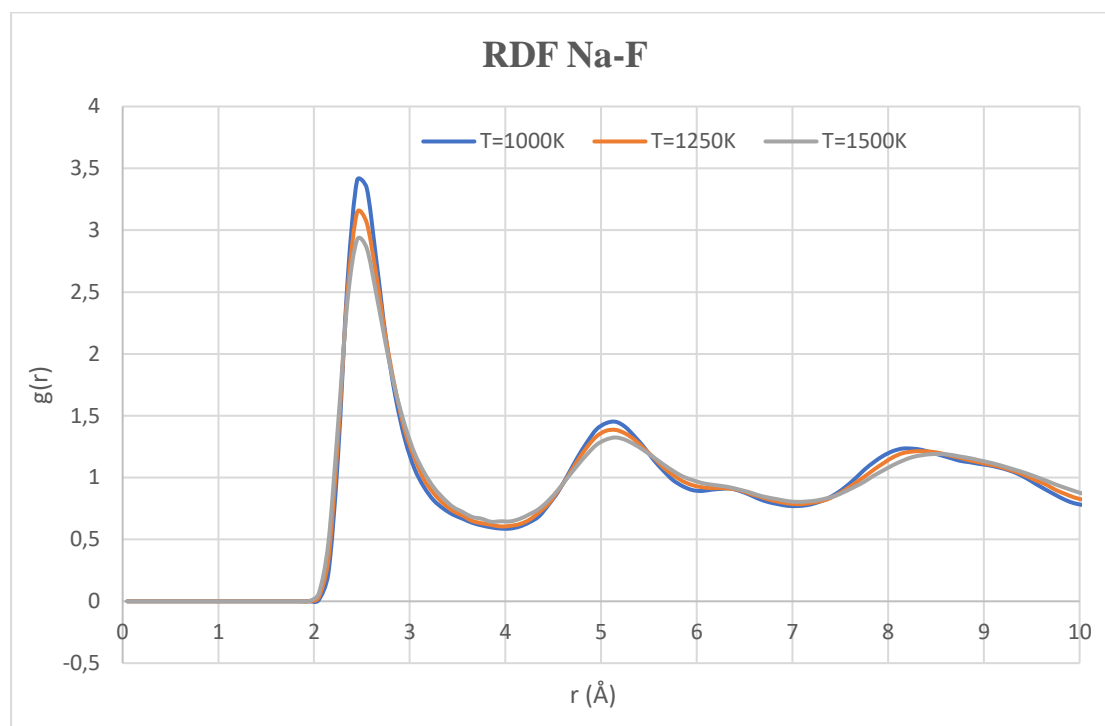
Διάγραμμα 15. RDF ζεύγους F-F σε $T=1000K$, $T=1250K$ και $T=1500K$

Για το ζεύγος Na-Na (Διάγραμμα 16), παρατηρούνται τέσσερις κορυφές σε απόσταση $r_1=3.85\text{\AA}$, $r_2=6.15\text{\AA}$, $r_3=7.25\text{\AA}$ και $r_4=9.55\text{\AA}$. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του ύψους των κορυφών, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται πως η μπλε καμπύλη χαρακτηρίζεται από χαμηλότερα ελάχιστα σε σχέση με τις άλλες δύο.



Διάγραμμα 16. RDF ζεύγους Na-Na σε $T=1000K$, $T=1250K$ και $T=1500K$

Τέλος, για το ζεύγος Na-F (Διάγραμμα 17) παρατηρούμε δύο κορυφές σε απόσταση $r_1=2.45\text{\AA}$ και $r_2=5.15\text{\AA}$. Η πρώτη κορυφή είναι αρκετά στενή και αιχμηρή, ενώ καθώς η απόσταση αυξάνεται η δεύτερη κορυφή είναι αρκετά πεπλατυσμένη και καθόλου αιχμηρή. Φαίνεται, ότι σε μικρή απόσταση το ζεύγος Na-F τείνει να σχηματίζει σταθερή δομή, ενώ η αύξηση της απόστασης οδηγεί σε μείωση της αλληλεπίδρασης μεταξύ αυτών των ιόντων.

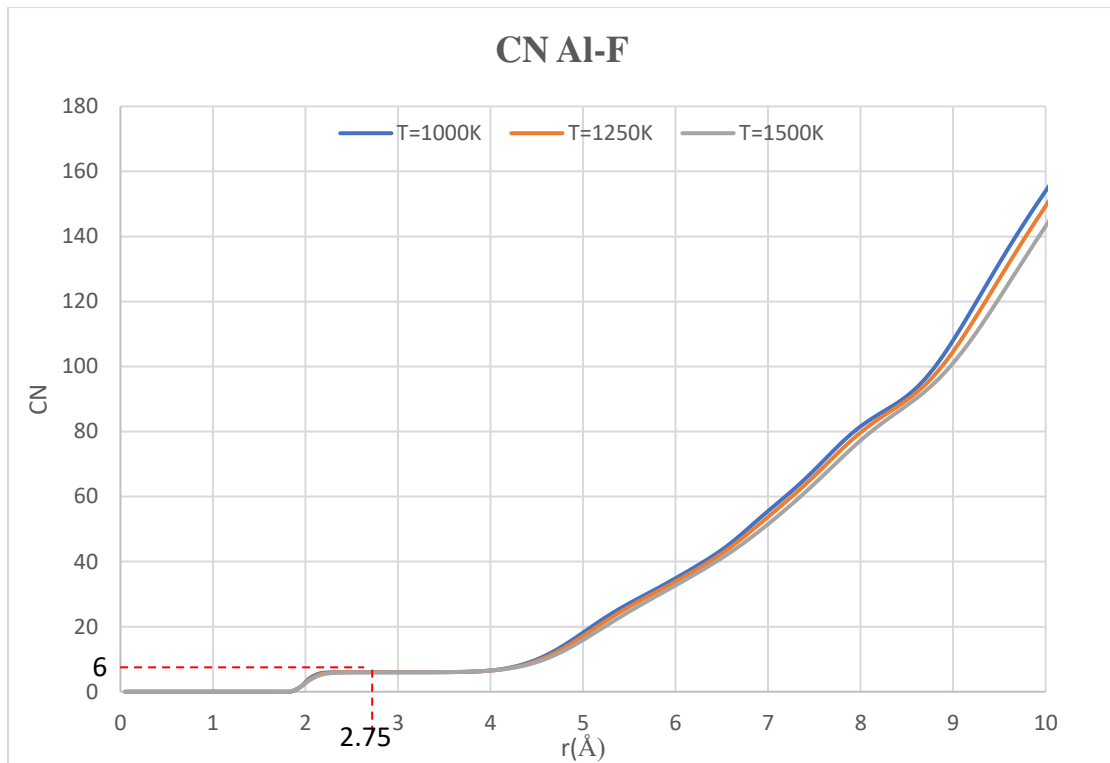


Διάγραμμα 17. RDF ζεύγους Na-F σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$

5.7 Αριθμός Συνδιάταξης CN (Coordination Number)

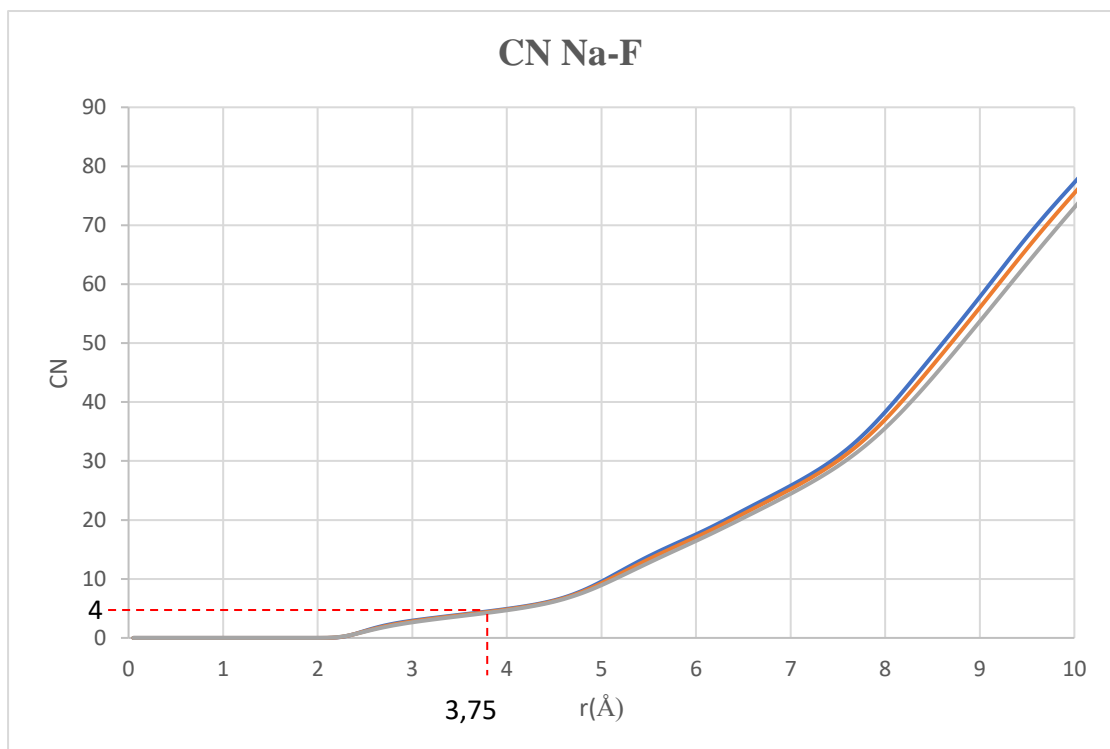
Μέσω της ολοκλήρωσης της συνάρτησης ακτινικής κατανομής υπολογίζεται ο αριθμός συνδιάταξης ο οποίος δηλώνει τον αριθμό των ατόμων που γειτνιάζουν στο άτομο αναφοράς. Στις Εικόνες 58, 59 παρουσιάζονται οι αριθμοί συνδιάταξης σε συνάρτηση με το μήκος (απόσταση) των ατόμων, θεωρώντας ως άτομο αναφοράς το Al.

Όσον αφορά το ζεύγος Al-F (Διάγραμμα 18), εφαρμόζοντας ακτίνα αποκοπής $r=2.55\text{\AA}$ (υπολογίστηκε από την θέση της πρώτης κορυφής του RDF), φαίνεται πως ο αριθμός συνδιάταξης είναι $\text{CN}=6$. Δηλαδή γύρω από ένα κεντρικό ιόν Al^{3+} στην πρώτη σφαίρα συνδιάταξης υπάρχουν 6 ιόντα F^- γύρω του. Συνεπώς, η δομή του κρυστάλλου αποτελείται κυρίως από σύμπλοκα AlF_6^{3-} σε ακτίνα αποκοπής $r=2.55\text{\AA}$.



Διάγραμμα 18. Αριθμός συνδιάταξης ζεύγους Al-F σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$

Για το ζεύγος Na-F (Διάγραμμα 19), εφαρμόζοντας ακτίνα αποκοπής $r=3.75\text{Å}$, φαίνεται πως ο αριθμός συνδιάταξης είναι $\text{CN}=4$. Δηλαδή γύρω από ένα κεντρικό ιόν Na^+ στην πρώτη σφαίρα συνδιάταξης υπάρχουν τέσσερα ιόντα F^- γύρω του.



Διάγραμμα 19. Αριθμός συνδιάταξης ζεύγους Na-F σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$

5. Μεθοδολογία-Χαρακτηρισμός Αποτελεσμάτων

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε ο αριθμός συνδιάταξης για τα υπόλοιπα ζεύγη ιόντων. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα ζεύγη ιόντων και οι αριθμοί συνδιάταξης CN που υπολογίστηκαν.

Πίνακας 6. Αριθμός συνδιάταξης CN των διάφορων ζευγών ιόντων του άλατος Na_3AlF_6

Ζεύγη Ιόντων	Ακτίνα Αποκοπής r (Å)	CN
Al-Al	7.25	12
Al-Na	5.65	14
Al-F	2.55	6
Na-Na	5.15	9
Na-F	3.75	4
F-F	3.75	7

6

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάστηκαν και ερμηνεύτηκαν αποτελέσματα προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής για το άλας Na_3AlF_6 (CR=3). Η Μοριακή Δυναμική είναι μια αριθμητική μέθοδος με κλίμακα αναφοράς τη μικροκλίμακα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποτρέπει την χρήση της σε μεγάλα συστήματα αλλά της παρέχει την δυνατότητα λεπτομερούς και ακριβούς αναπαράστασης της συμπεριφοράς ενός συστήματος σε ατομικό επίπεδο. Μέσω των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής υπάρχει η δυνατότητα αντίληψης αλλαγών στην κρυσταλλική δομή ενός υλικού, φαινόμενο το οποίο είναι σχεδόν αδύνατο να παρακολουθηθεί με κάποια άλλη αριθμητική μέθοδο.

Βασικό σημείο επιτυχίας της μαθηματικής υλοποίησης της Μοριακής Δυναμικής είναι η ενσωμάτωση μιας διατομικής συνάρτησης δυναμικής ενέργειας, η οποία αντιπροσωπεύει με ακρίβεια τον χημικό δεσμό. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ως συνάρτηση περιγραφής των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων το δυναμικό Buckingham-Coulomb, μιας και είχε χρησιμοποιηθεί σε πολλές ερευνητικές εργασίες της δομής και των ιδιοτήτων μεταφοράς του άλατος Na_3AlF_6 δίνοντας αποτελέσματα που ανταποκρίνονται τόσο σε πειραματικές έρευνες όσο και στην διαθέσιμη βιβλιογραφία.

Μέσω του υπολογισμού της πυκνότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία στο εύρος από $T=1000\text{K}$ έως $T=1500\text{K}$, εντοπίστηκε μια αλλαγή στην κλίση του γραφήματος της πυκνότητας, που συνεπάγεται με προσδιορισμό του σημείου τήξης. Επειδή η αλλαγή της κλίσης, δεν ήταν έντονα εμφανής σχεδιάστηκε μια ευθεία η οποία δείχνει την τάση της πυκνότητας των σημείων με $T < T_m$ και μια άλλη ευθεία η οποία δείχνει την τάση της πυκνότητας των σημείων με $T > T_m$. Στο σημείο τομής αυτών των δύο ευθειών προσδιορίζεται η αλλαγή κλίσης του γραφήματος της πυκνότητας, που υποδηλώνει το

σημείο μετάβασης από την στερεά στην υγρή φάση $T_m=1280\text{K}$. Η συγκεκριμένη τιμή κρίνεται ως ρεαλιστική μιας και ανταποκρίνεται στην θεωρητική βιβλιογραφική τιμή $T_m=1284\text{K}$.

Ακόμα, μέσω της ερμηνείας των διαγραμμάτων RDF των διάφορων ζευγών καθώς και του υπολογισμού των αριθμών συνδιάταξης CN, πάρθηκε μια εικόνα της δομής του καθαρού κρυσθίτου σε $T=1000\text{K}$, $T=1250\text{K}$ και $T=1500\text{K}$. Έτσι, φαίνεται ότι η ιοντική ομάδα AlF_6^{3-} είναι η κυρίαρχη μέσα στο τήγμα σε μικρές αποστάσεις και αντιστοιχεί σε οκταεδρικές συμμετρίες. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι ορισμένοι δεσμοί ανάμεσα σε ιόντα Al^{3+} δημιουργούνται μέσω γεφυρών ιόντων F^- .

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής του άλατος Na_3AlF_6 που πραγματοποιήσαμε βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία σε σχέση με άλλες ερευνητικές εργασίες που εξέτασαν παρόμοια πεδία.

Βιβλιογραφία

- [1] H. K. Kai Grjotheim, Introduction to Aluminium Electrolysis, Dusseldorf: Aluminium-Verlag , 1993.
- [2] «ΣΕΚΑ,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://seka.org.gr/>. [Πρόσβαση 22 Ιούνιος 2022].
- [3] Κ. Μουζούλας, «Μηχανικές Κατεργασίες Κράματος Αλουμινίου 7075,» Αθήνα, 2012.
- [4] «Ε.Ε.Α.,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.aluminium.org.gr/index.php>. [Πρόσβαση 22 Ιούνιος 2022].
- [5] V. ., V. G.V.Galevsky, «Current state of the world and domestic aluminium production and consumption,» 2018.
- [6] Γ. Φλέσουρα, «Βελτιστοποίηση Λειτουργίας Κελιών Ηλεκτρόλυσης Παραγωγής Αλουμινίου,» Αθήνα, 2016.
- [7] Γ. Κ. Αθανάσιος Χρυσής, «Κανονισμοί Συντήρησης πριν την Έναρξη και το Σταμάτημα της Παραγωγής Αλουμινίου,» Καβάλα, 2014.
- [8] R. M. H. A. Arne Petter Ratvik, «Aluminium Production Process : from Hall-Herout to modern smelters,» 2022.
- [9] Γ. Κωνσταντίνου, «Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής και η Χρήση της στις Κοπές Νανοκλίμακας,» Αθήνα , 2013.
- [10] Κ. Μαλαβάζος, «Υλοποίηση Αλγορίθμου Μοριακής Δυναμικής σε Αναδιατασσόμενη Λογική,» Χανιά, 2016.
- [11] «grnet,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://hpc.grnet.gr/supercomputer/>. [Πρόσβαση Ιούνιος 2022].
- [12] R. K. A. S. A. Kedharnath, «Classical molecular dynamics simulations of the deformation of metals under uniaxial monotonic loading: A review,» *Elsevier*, p. 27, 17 Ιούνιος 2021.
- [13] Έ.-Κ. Καραγάλιου, «Ατομιστική Προσομοίωση της Ρόφησης, Δομής και Κινητικότητας Μικρών Μορίων Εντός Νανοσωλήνων Ανθρακα,» Πάτρα, 2012.

- [14] Α. Μπαλαφούτης, «Πρόβλεψη των δυνάμεων κοπής και των θερμοκρασιών στην κοπή σε νανοκλίμακα με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής,» Αθήνα, 2013.
- [15] Μ. Πάνου, «Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμική Νανό-Ενισχυμένων Ακρυλικών Πολυμερικών Υλικών,» Αθήνα, 2018.
- [16] M. J. Ashkan Shekaari, «A Consise Introduction To Molecular Dynamics Simulation : Theory And Programming,» Tehran, 2021.
- [17] G. Sutmann, «Classical Molecular Dynamics,» Julich, 2002.
- [18] Ι. Μ. Γεώργιος Μποζίκης, «Μελέτη της Δομής και των Ιδιοτήτων Ιοντικών Υγρών Με Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής,» Πάτρα, 2020.
- [19] Α. Αντωνακούδης, «Μοριακή Προσομοίωση Πολυμερικών Συστημάτων και Βιομορίων σε δύο Κλίμακες Μήκους,» Θεσσαλονίκη, 2017.
- [20] S. V. G.-N. C. C. M. Rindt, «Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems,» Ολλανδία.
- [21] Κ. Θ. Καραλής, «Ανάλυση και πολυεπίπεδη προσομοίωση της δυναμικής συμπεριφοράς της,» Αθήνα , 2016.
- [22] «Harshil Industries,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.harshilfluoride.com/cryolite-chemicals.html>. [Πρόσβαση 26 6 2022].
- [23] «International Mining,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://im-mining.com/2021/01/15/eclipse-metals-buys-unique-historical-cryolite-mine-greenland/>. [Πρόσβαση 26 6 2022].
- [24] Eclipse Metals LTD, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.asx.com.au/asxpdf/20210114/pdf/44rqm1kgjv1b0c.pdf>. [Πρόσβαση 26 6 2020].
- [25] F. S. Tomas Bucko, «On the structure of crystalline and molten cryolite: Insights from the ab initio molecular dynamics in NpT ensemble,» Bratislava , 2016.
- [26] S. G. D. M. H. Hexiong Yang, «Ferroelastic phase transition in cryolite, Na₃AlF₆, a mixed fluoride perovskite: High temperature single crystal X-ray diffraction study and symmetry analysis of the transition mechanism,» 1993.
- [27] B. J. QingdiZhou, «High-temperature powder synchrotron diffraction studies of synthetic cryolite Na₃AlF₆,» Sydney, 2003.
- [28] C. C. H. C. G. Z. X. Xiaojun Lv, «Shear viscosities and thermal conductivity of NaF-AlF₃ molten salts: A non-equilibrium molecular dynamics study,» 2020.

- [29] Z. X. J. L. J. C. Q. L. Xiaojun Lv, «Theoretical investigation on local structure and transport properties of NaFeAlF₃ molten salts under electric field environment,» Ganzhou, 2016.
- [30] Z. X. J. L. J. C. Q. L. Xiaojun Lv, «First-principles molecular dynamics investigation on Na₃AlF₆ molten salt,» China, 2016.
- [31] Z. H. J. C. L. J. Z. X. Q. L. Xiaojun Lv, «First-principles molecular dynamics study of ionic structure and transport properties of LiF-NaF-AlF₃ molten salt,» China, 2018.
- [32] Z. X. J. L. J. C. Q. L. Xiaojun Lv, «Molecular dynamics investigation on structural and transport properties of Na₃AlF₆-Al₂O₃ molten salt,» China, 2016.
- [33] C. S. Dias, «Molecular Dynamics Simulations of Active Matter using LAMMPS».
- [34] Κ. Έλενα-Κωνσταντίνα, «Ατομιστική προσομοίωση της ρόφησης, δομής και κινητικότητας μικρών μορίων εντός νανοσωλήνων άνθρακα,» Πάτρα, 2012.