



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**του Κωνσταντίνου Γ. Βουγά**

**Υπολογισμός πυκνότητας για θερμοκρασίες από 1000 έως 1480 K και  
προσδιορισμός σημείου τήξης κρυσλίθου με περίσσεια  $AlF_3$  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 Γ. Βουγά**

**Υπολογισμός πυκνότητας για θερμοκρασίες από 1000 έως 1480 K και  
προσδιορισμός σημείου τήξης κρυσλίθου με περίσσεια  $\text{AlF}_3$  μέσω προσομοίωσης  
μοριακής δυναμικής**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**  
Άνθιμος 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 Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ).

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Μπέτση και τον Δρ. Κωνσταντίνο Καραλή για την βοήθεια που μου προσέφεραν σε όλα τα στάδια πραγματοποίησης την διπλωματικής αυτής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Σπύρο Παπαευθυμίου και τον Καθηγητή κ. Δημήτρη Πάνια για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή και για τον χρόνο και την καλή διάθεση που έδειξαν μελετώντας και αξιολογώντας την δουλειά μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον καθηγητή μου κ. Άνθιμο Ξενίδη, ο οποίος πίστεψε σε μένα, με έκανε να αγαπήσω τον επιστημονικό κλάδο στον οποίο αφιερώθηκα για το προηγούμενο χρονικό διάστημα και με ενέπνευσε να δίνω την ψυχή μου, όχι μόνο στα έργα με τα οποία καταπιάνομαι, αλλά και στους ανθρώπους που πραγματικά το αξίζουν.

Η ευγνωμοσύνη που τρέφω για την στήριξη και την πίστη που έδειξε η οικογένεια μου σε εμένα δεν μπορεί να περιοριστεί σε ένα απλό γραπτό κείμενο και έτσι επιλέγω απλά να τους υπενθυμίσω ότι κάθε τους πράξη, όσο ασήμαντη και αν φαίνεται, που έκαναν για να με βοηθήσουν, με έκανε έναν άνθρωπο για τον οποίο είμαι και εγώ ο ίδιος περήφανος.

# Περίληψη

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής αποτελούν ένα πολύτιμο εργαλείο για την διερεύνηση τόσο της μακροσκοπικής όσο και της μικροσκοπικής συμπεριφοράς φυσικοχημικών συστημάτων και ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των μοριακών προσομοιώσεων, στην οποία περιλαμβάνονται επίσης οι προσομοιώσεις τύπου Monte Carlo. Η δυνατότητα που προσφέρουν σε έναν ερευνητή να μελετήσει ένα φαινόμενο χωρίς την χρήση πειραματικών διατάξεων, καθιστά μέθοδο μοριακής δυναμικής έναν επιστημονικό κλάδο με αμέτρητες εφαρμογές, από την προσομοίωση ενός απλού υγρού όπως το νερό μέχρι και σύνθετων συστημάτων όπως αυτά των τηγμένων αλάτων, στην μελέτη των οποίων έχει αφιερωθεί και η παρούσα διπλωματική εργασία.

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος της μοριακής δυναμικής χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της συμπεριφοράς ενός κρυσταλλικού τμήματος. Το κρυσταλλικό τμήμα αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας του αλουμινίου, του οποίου τα προϊόντα αποτελούν την κυρίαρχη πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στους περισσότερους βιομηχανικούς και επιστημονικούς κλάδους. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται στην διεργασία ηλεκτρόλυσης της αλουμίνας Hall-Heroult και αποτελεί τον ηλεκτρολύτη μέσα στον οποίο τροφοδοτείται και διαλυτοποιείται η αλουμίνα. Δεδομένου του γεγονότος ότι η σύσταση του ηλεκτρολυτικού τμήματος, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, η ερευνητική προσοχή που έχει λάβει ο κλάδος είναι τεράστια και η μοριακή δυναμική λύνοντας τα κυριότερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι παραδοσιακές τεχνικές κατά την μελέτη του λουτρού, όπως το κόστος και οι διαβρωτικές συνθήκες, έχει συμβάλει δραματικά στην διεύρυνση των γνώσεων της επιστημονικής κοινότητας γύρω από το σύστημα του κρυσταλλικού  $\text{NaF-AlF}_3$ .

Στην διπλωματική εργασία αυτή, η μέθοδος της μοριακής δυναμικής χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη κρυσταλλικού τμήματος σύστασης 95%  $\text{NaF-AlF}_3$ , 5%  $\text{AlF}_3$  κ.β. (CR=2.65) στο θερμοκρασιακό εύρος 1000-1480K. Από τις προσομοιώσεις παράχθηκε η κατανομή της πυκνότητας του τμήματος σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, στοιχεία για την μικροδομή του σε διάφορες θερμοκρασίες και υπολογίστηκε το σημείο τήξης του λουτρού. Το περιβάλλον LAMMPS χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων.

Τέλος, έγινε εκτεταμένη αναζήτηση των εξελίξεων και των τάσεων στο χώρο της μοριακής δυναμικής και δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στις συνέργειες που προκύπτουν από τη συνδυασμένη δράση της με τις πρακτικές της διαχείρισης γνώσης και της μηχανικής μάθησης. Όλα αυτά, σε συνδυασμό με την συνεχή αύξηση της διαθέσιμης υπολογιστικής ισχύος και την κατασκευή αποτελεσματικότερων αλγορίθμων, δείχνουν ότι σε σχετικά λίγο χρονικό διάστημα (αφού οι σχετικές εξελίξεις εισέρχονται σε περίοδο εκθετικής προόδου) θα καταστεί εφικτή η ρεαλιστική απεικόνιση πολύ σύνθετων συστημάτων σε πολύπλοκες μεταβατικές καταστάσεις.

# Abstract

Molecular dynamics simulations are a valuable tool for investigating both the macroscopic and microscopic behavior of physicochemical systems. They belong to the broader category of molecular simulations, which also includes Monte Carlo simulations. The possibility for a researcher to study a phenomenon without the use of experimental setups makes molecular dynamics a scientific discipline with countless applications, from the simulation of a simple liquid such as water to complex systems such as those of molten salts, to which this thesis is dedicated.

In this paper, the molecular dynamics method is used to simulate the behavior of a cryolithic melt. The cryolithic melt is an integral part of the aluminum production process, whose products are the dominant raw material used in most industrial and scientific disciplines. In particular, it is used in the Hall-Heroult alumina electrolysis process and is the electrolyte in which alumina is fed and dissolved. Given the fact that the composition of the electrolytic melt, largely determines the properties of the final product, the research attention that the industry has received is enormous and molecular dynamics solving the main problems faced by traditional techniques when studying the bath, such as cost and corrosive conditions, has dramatically contributed to expanding the knowledge of the scientific community around the NaF-AlF<sub>3</sub> cryolite system.

In this thesis, the molecular dynamics method was used to study a cryolithic melt of composition 95% NaF-AlF<sub>3</sub>, 5% AlF<sub>3</sub> in terms of mass (CR=2.65) in the temperature range 1000-1480 K. The simulations produced the density distribution of the melt over the whole temperature range,

data on its microstructure at different temperatures and the melting point of the bath was calculated. The LAMMPS algorithm was used to perform the simulations.

Finally, an extensive search was conducted regarding developments and trends in the field of molecular dynamics and particular emphasis was placed on the synergies that arise from its combined action with the practices of knowledge management and machine learning. All this, combined with the continuous increase in available computing power and the construction of more efficient algorithms, suggests that in a relatively short time (as the relevant developments enter a period of exponential progress) it will become possible to realistically represent very complex systems in complex transient situations.

# Περιεχόμενα

Κατάλογος Εικόνων, Πινάκων και Διαγραμμάτων .....	xi
1. Αλουμίνιο .....	1
1.1 Εισαγωγή .....	2
1.2 Ιστορικά στοιχεία .....	4
1.3 Η αγορά του Αλουμινίου .....	5
1.4 Το μέλλον της αγοράς αλουμινίου .....	7
1.5 Το αλουμίνιο στις χρηματιστηριακές αγορές. ....	8
2. Διαδικασία παραγωγής αλουμινίου .....	11
2.1 Εισαγωγή .....	12
2.2 Βωξίτης .....	13
2.3 Εξόρυξη Βωξίτη .....	15
2.4 Μέθοδος Bayer .....	16
2.5 Μέθοδος Hall-Heroult .....	18
2.5.1 Κελί ηλεκτρόλυσης - Hall Heroult .....	20
2.5.2 Χημεία του ηλεκτρολυτικού λουτρού .....	22
2.5.3 Διαλυτοποίηση αλουμίνιας .....	24
2.5.4 Αντιδράσεις στην κάθοδο .....	24
2.5.5 Αντιδράσεις στην άνοδο .....	25
2.5.6 Το φαινόμενο της ανόδου .....	26
3. Μοριακή προσομοίωση .....	28
3.1 Εισαγωγή .....	29
3.2 Ιστορικά στοιχεία .....	29
3.3 Γενικά στοιχεία .....	31
3.4 Μέθοδος Monte Carlo (MC) .....	33
3.5 Μέθοδος Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics - MD) .....	34
3.5.1 Προσέγγιση Born-Oppenheimer .....	36
3.5.2 Η αρχική κατάσταση .....	38



3.5.3 Υπολογισμός των δυνάμεων - Το δυναμικό πεδίο .....	38
3.5.3.1 Μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις .....	40
3.5.3.2 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις .....	40
3.5.4 Ελαχιστοποίηση της ενέργειας .....	45
3.5.5 Οριακές συνθήκες κελιού προσομοίωσης MD .....	45
3.5.6 Λίστα κελιού (cell list) και λίστα γειτόνων (neighbor list) .....	47
3.5.7 Δυναμικό Buckingham-Coulomb .....	49
3.5.8 Εξισώσεις κίνησης .....	51
3.5.9 Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης .....	53
3.5.10 Μέθοδοι πολλαπλών βημάτων ολοκλήρωσης .....	59
3.5.11 Στατιστικά σύνολα .....	61
3.5.12 Παράλληλες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής .....	68
4. Στοιχεία για το σύστημα NaF-AlF <sub>3</sub> .....	73
4.1 Κρυόλιθος .....	74
4.1.1 Γενικά στοιχεία .....	74
4.1.2 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά .....	74
4.2 Θερμοδυναμικά μοντέλα για το σύστημα NaF-AlF <sub>3</sub> .....	75
4.3 Μελέτη της δομής του κρυολιθικού τήγματος .....	78
4.3.1 Χημικά είδη του συστήματος NaF-AlF <sub>3</sub> .....	78
4.3.2 Μελέτη συστήματος NaF-AlF <sub>3</sub> με την μέθοδο NMR .....	82
4.4 Μελέτη του συστήματος NaF-AlF <sub>3</sub> με μοριακή δυναμική .....	89
4.4.1 Στερεό σύστημα NaF-AlF <sub>3</sub> .....	90
4.4.1.1 Φάση α .....	90
4.4.1.2 Φάση β .....	93
4.4.2 Μελέτη του συστήματος NaF-AlF <sub>3</sub> στην υγρή φάση .....	96
4.4.3 Μελέτη του τήγματος NaF-AlF <sub>3</sub> υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου .....	104
5. Αποτελέσματα .....	109
5.1 Περιβάλλον LAMMPS .....	110
5.2 Δυναμικό πεδίο .....	111
5.3 Μέθοδος προσομοίωσης .....	111
5.4 Αποτελέσματα - Πυκνότητα - Σημείο τήξης .....	112
5.5 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής - RDF (radial distribution function) .....	116

5.6 Αριθμός συνδιάταξης (CN) .....	122
6. Το επόμενο βήμα -Σκέψεις για το μέλλον .....	125
6.1 Αυτοματισμοί κατά την επεξεργασία των δεδομένων .....	126
6.2 Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. ....	129
6.3 Δημιουργώντας ένα ολοκληρωμένο ψηφιακό περιβάλλον .....	131
6.4 Το επόμενο στάδιο - Χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης .....	131
6.5 “Βαθιά” κατανόηση των δεδομένων και των αποτελεσμάτων. ....	134
6.6 Προώθηση της μοριακής προσομοίωσης μέσω της μηχανικής μάθησης .....	135
6.7 Ένα πιθανό μέλλον .....	135
7. Συμπεράσματα .....	137
8. Βιβλιογραφία .....	140

# Κατάλογος εικόνων, πινάκων και διαγραμμάτων

---

## Κατάλογος εικόνων

---

Εικόνα 1.1: Η θέση του αλουμινίου στον περιοδικό πίνακα.

Εικόνα 1.2. Κατανομή των προϊόντων αλουμινίου βάση του τομέα εφαρμογής τους.

Εικόνα 1.3 : Ετήσια παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου.

Εικόνα 1.4 Η αναμενόμενη αύξηση του μεγέθους της αγοράς στην Κίνα

Εικόνα 1.5 Η πορεία της τιμής του χαλκού στο διάστημα 12.2020 - 09.2022

Εικόνα 1.6 Η πορεία της τιμής του αλουμινίου στο διάστημα 12.2020 - 09.2022

Εικόνα 2.1 Παραγωγική διαδικασία αλουμινίου.

Εικόνα 2.2 Βωξίτης. Το καφέ χρώμα υποδηλώνει σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου.

Εικόνα 2.3 Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος πριν και μετά από πυροσυσωμάτωση. Τα αποτελέσματα παράχθηκαν με την χρήση XRF.

Εικόνα 2.4 Διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer.

Εικόνα 2.5 Κελί ηλεκτρόλυσης αλουμινίου με τεχνολογία προψημένου γραφιτικού ηλεκτροδίου.

Εικόνα 2.6 Κελί ηλεκτρόλυσης αλουμινίου με ηλεκτρόδιο τύπου Soderberg.

Εικόνα 2.7 Σχηματική αναπαράσταση του κελιού ηλεκτρόλυσης της μεθόδου Hall-Heroult.

Εικόνα 3.1 Απεικόνιση της διαδικασίας τροφοδότησης δεδομένων και παραγωγής αποτελεσμάτων.

Εικόνα 3.2: Διάγραμμα ροής προσομοιωτικής, πειραματικής και θεωρητικής διαδικασίας.

Εικόνα 3.3 Περιγραφή των σταδίων των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.

Εικόνα 3.4 Γραφική απεικόνιση μιας δεσμικής αλληλεπίδρασης και του άξονα στον οποίο εφαρμόζεται η έκταση του (bond stretching).

Εικόνα 3.5: Γραφική απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται η κάμψη ενός δεσμού.

Εικόνα 3.6 Οπτική απεικόνιση της στρέψης της διέδρης γωνίας μεταξύ τεσσάρων ατόμων.

Εικόνα 3.7: Οπτική απεικόνιση της ‘‘ακατάλληλης’’ διέδρης γωνίας και της μεταβολής της.

Εικόνα 3.8: Μοντέλα αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιούνται σε κλασικά δυναμικά πεδία.

Εικόνα 3.9: Γραφική απεικόνιση των περιοδικών οριακών συνθηκών και της διάστασης του πρωτεύοντος κουτιού προσομοίωσης και των εικόνων του.

Εικόνα 3.9: Γραφική απεικόνιση των περιοδικών οριακών συνθηκών και της διάστασης του πρωτεύοντος κουτιού προσομοίωσης και των εικόνων του.

Εικόνα 3.10: Οπτική αναπαράσταση της μεθόδου της λίστας γειτόνων Verlet

Εικόνα 3.11: Οπτική απεικόνιση της μεθόδου της λίστας κελιών.

Εικόνα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση μεταξύ της δυναμικής ενέργειας και της ατομικής ακτίνας με δυναμικό Buckingham και δυναμικό Buckingham-Coulomb.

Εικόνα 3.13: Οπτική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας διαφόρων μορφών του αλγορίθμου Verlet.

Εικόνα 3.14: Απεικόνιση της συνάρτησης της κατανομής των ταχυτήτων για προσομοίωση μοριακής δυναμικής αργού(Ar) στους 300K με την χρήση του λογισμικού LAMMPS.

Εικόνα 3.15: Ο Βασικός Βρόγχος παράλληλων υπολογισμών στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Αποτελείται από δύο υπολογιστικές φάσεις και δύο φάσεις επικοινωνίας που συμβολίζονται με το γκρι χρώμα.

Εικόνα 3.16 Μοντέλο του πίνακα που χρησιμοποιείται για την μέθοδο διαχωρισμού δυνάμεων.

Εικόνα 4.1 Στιγμιότυπο της ιοντικής κατανομής του συστήματος με και χωρίς ηλεκτρικό πεδίο.

Εικόνα 6.1 Χώρος αποτελεσμάτων στον υπολογιστή.

Εικόνα 6.2 Τα διακεκριμένα τμήματα κάθε αρχείου log.lammps

Εικόνα 6.3 Η μορφή των αποτελεσμάτων που χρησιμοποιούνται

Εικόνα 6.4 Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα

Εικόνα 6.5 Επιλογή αρχείου, οποιαδήποτε σύνθετη επεξεργασία, άμεσα αποτελέσματα.

Εικόνα 6.6 Επέκταση των δυνατοτήτων αξιοποίησης των αποτελεσμάτων.

Εικόνα 6.7 Η προσέγγιση της μηχανικής μάθησης στη γνώση.

Εικόνα 6.8 Η προωθητική δράση της μηχανικής μάθησης στη μοριακή προσομοίωση.

Εικόνα 6.9 Επέκταση της χρήσης της μηχανικής μάθησης.

Εικόνα 6.10 Συνεργασία συστημάτων μοριακής προσομοίωσης και μηχανικής μάθησης.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες αλουμινίου.

Πίνακας 4.1 Πίνακας με τα ποσοτικά αποτελέσματα ιοντικών ειδών.

Πίνακας 4.2 Πίνακας τιμών χημικών μετατοπίσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων NMR

Πίνακας 4.3 Πίνακας τυπικών συνθηκών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αποτελεσμάτων με την μέθοδο NMR.

Πίνακας 4.4 Πίνακας πειραματικών αποτελεσμάτων των πλεγματικών παραμέτρων (exp1) και υπολογιστικά αποτελέσματα (calc)

Πίνακας 4.5 Πίνακας με πληροφορίες σχετικά με τα ζεύγη Al-F, Na(1)-F και Na(2)-F που προκύπτουν από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής RDF

Πίνακας 4.6 Πίνακας παραμέτρων για το δυναμικό πεδίο εκφρασμένων σε ατομικές μονάδες.

Πίνακας 4.7 Πίνακας συνθηκών προσομοίωσης μοριακής δυναμικής

Πίνακας 4.8 Πίνακας απόστασης του πρώτου μέγιστου και του πρώτου ελάχιστου στην συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος Al-F ανάλογα με την σύσταση.

Πίνακας 4.9 Παράμετροι του δυναμικού πεδίου Buckingham-Coulomb.

Πίνακας 4.10 Πίνακας ατομικών κατανομών ανάλογα με την σύσταση.

Πίνακας 4.11: Δομικά στοιχεία τήγματος για διάφορες συστάσεις.

Πίνακας 5.1: Κατανομή πυκνότητας στην περιοχή 1000K έως 1480K.

---

## Κατάλογος διαγραμμάτων

---

Διάγραμμα 2.1: Το διάγραμμα φάσεων του συστήματος  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ .

Διάγραμμα 4.1 Διάγραμμα φάσεων του συστήματος  $\text{NaF-AlF}_3$  με χρήση της βάσης θερμοδυναμικών δεδομένων (Chartrand, P. & Pelton A. D. (2002). Light Metals (Warrendale, PA), pp. 245-52.).

Διάγραμμα 4.2 Καμπύλες πυκνότητας για τις θερμοκρασίες 1000, 1030, 1050, 1070 και 1100 °C με μεταβαλλόμενη της σύσταση του  $\text{AlF}_3$ .

Διάγραμμα 4.3: Καμπύλες ιξώδους για διαφορετικές τιμές λόγου κρυσταλλικού CR.

Διάγραμμα 4.4 Διάγραμμα ποσοτικής κατανομής των φθοροαλουμινικών ειδών  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$  και  $\text{AlF}_4^-$  σε σχέση με την συγκέντρωση  $\text{AlF}_3$ .

Διάγραμμα 4.5 Διάγραμμα κατανομής των ιοντικών φθοροαλουμινικών ειδών για διάφορες συστάσεις του τήγματος

Διάγραμμα 4.6 Διάγραμμα μεταβολής των χημικών μετατοπίσεων συναρτήσει της συγκέντρωσης του  $\text{AlF}_3$  στο τήγμα.

Διάγραμμα 4.7 Διάγραμμα που δείχνει τη γραμμική σχέση μεταξύ της μεταβολής των αριθμών συνδιάταξης των ειδών αλουμινίου και νατρίου.

Διάγραμμα 4.8 Διάγραμμα πειραματικών τιμών αγωγιμότητας σε σχέση με την εξέλιξη του αριθμού συνδιάταξης για διάφορες συγκεντρώσεις  $AlF_3$ .

Διάγραμμα 4.9 Διάγραμμα χημικών μετατοπίσεων για τα ιόντα F, από πειραματικά αποτελέσματα και μέσω υπολογισμών από τις ιοντικές κατανομές της έρευνας του Gilbert et al.

Διάγραμμα 4.10 Διάγραμμα της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Al-F του κρυσθίου σε θερμοκρασίες 300K, 850K και 1300K.

Διάγραμμα 4.11 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Na(1)-F και Na(2)-F σε θερμοκρασία 300K.

Διάγραμμα 4.12 Διάγραμμα που παρουσιάζει α) Αποτελέσματα προσομοίωσης, β) πειραματικά δεδομένα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην τιμή των πλεγματικών παραμέτρων.

Διάγραμμα 4.13 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Na(1)-F και Na(2)-F σε θερμοκρασία 850K.

Διάγραμμα 4.14 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Na(1)-F και Na(2)-F σε θερμοκρασία 1300K.

Διάγραμμα 4.15 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Al-Al, Al-F και F-F, που προέκυψε από την προσομοίωση μοριακής δυναμικής.

Διάγραμμα 4.16 Διάγραμμα με συγκριτικές συναρτήσεις του αριθμού συνδιάταξης των φθοροαλουμινικών ειδών

Διάγραμμα 4.17 Διάγραμμα κατανομής της πυκνότητας για σύσταση τήγματος 67%NaF-33% $AlF_3$  σε θερμοκρασία 1305K.

Διάγραμμα 4.18 Διάγραμμα μεταβολής της πυκνότητας ανάλογα με την συγκέντρωση  $AlF_3$  σε θερμοκρασία 1305K. Τα μαύρα σημεία είναι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και τα γκρι αποτελούν πειραματικές μετρήσεις.

Διάγραμμα 4.19 Διάγραμμα σύγκρισης μεταξύ πειραματικών (άδεια σημεία) και υπολογισμένων (γεμάτα σημεία) τιμών για τις χημικές μετατοπίσεις για τους τρεις κύριους ατομικούς πυρήνες σε θερμοκρασία 1305K.

Διάγραμμα 4.20 Διάγραμμα συναρτήσεων ακτινικής κατανομής για σύσταση τήγματος 31% mol  $AlF_3$  στους 1305K. Τα αποτελέσματα προήλθαν από τις προσομοιώσεις MD.

Διάγραμμα 4.21 Διάγραμμα με τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Na-Na, Al-Al, F-F, Na-Al, Al-F και Na-F

Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα φάσεων συστήματος NaF- $AlF_3$ . Προσδιορισμός σημείου τήξης για τήγμα σύστασης 95% NaF- $AlF_3$ , 5%  $AlF_3$  κ.β. (CR=2.65).

Διάγραμμα 5.2: Ευθείες στερεής και υγρής φάσης, οι εξισώσεις που τις περιγράφουν και το σημείο τομής τους που αποτελεί το σημείο τήξης.

Διάγραμμα 5.3: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF) του ζεύγους Al-Al στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Διάγραμμα 5.4: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Al-F στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Διάγραμμα 5.5: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Al-Na στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Διάγραμμα 5.6: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους F-F στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Διάγραμμα 5.7: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Na-Na στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Διάγραμμα 5.8: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Na-F στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Διάγραμμα 5.9: Συνάρτηση αριθμού συνδιάταξης (CN) για το ζεύγος Al-F στις θερμοκρασίες 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Διάγραμμα 5.10: Συνάρτηση αριθμού συνδιάταξης (CN) για το ζεύγος Na-F στις θερμοκρασίες 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

# Κεφάλαιο 1

## Αλουμίνιο



## 1. Το αλουμίνιο

### 1.1 Εισαγωγή

Το αλουμίνιο αποτελεί το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο και συνθέτει το 8% το φλοιού της γης. Το χημικό του σύμβολο είναι Al και ανήκει στην ομάδα IIIA του περιοδικού πίνακα. Στην φύση δεν εμφανίζεται στην μεταλλική του μορφή, λόγω της μεγάλης χημικής συγγένειας που έχει με το οξυγόνο. Το αλουμίνιο έχει 15 ισότοπα με ατομικούς αριθμούς από 22 έως 35. Σημαντικότερα ισότοπα αποτελούν το Al-26 που είναι το μοναδικό ραδιενεργό και το Al-27 που είναι το μοναδικό που μπορεί σχηματιστεί φυσικά. [1]

The image shows a standard periodic table of elements. The element Aluminum (Al) is highlighted with a blue box. It is located in the third period and the 13th group (Group IIIA). The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og), with the Lanthanide and Actinide series shown below the main table.

Εικόνα 1.1: Η θέση του αλουμινίου στον περιοδικό πίνακα.

Το αλουμίνιο έχει πυκνότητα 3 φορές μικρότερη από αυτή του σιδήρου και του χαλκού καθιστώντας το ένα από τα ελαφρύτερα μέταλλα που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο. Έτσι, τα υλικά που βασίζονται στο αλουμίνιο έχουν μεγάλο λόγο αντοχής προς βάρος και αυτό χρησιμοποιούνται ευρύτατα στους τομείς των κατασκευών και των μεταφορών.

Το “μειονέκτημα” της μειωμένης αντοχής του αλουμινίου στην εφέλκωση αντιμετωπίζεται με τη δημιουργία των κατάλληλων κραμάτων. Τη χρήση του αλουμινίου εντείνει το γεγονός ότι σε μικρές θερμοκρασίες υπερέρχει του χάλυβα, ο οποίος, σε τέτοιες συνθήκες, γίνεται πολύ εύθραυστος.

Η χημική συγγένεια του αλουμινίου με το οξυγόνο, του προσδίδει μια επιπλέον μοναδική ιδιότητα, τη μεγάλη αντοχή στην διάβρωση. Αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι, μόλις το αλουμίνιο βρεθεί σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα δημιουργείται ένα στρώμα οξειδωμένου αλουμινίου, το οποίο θωρακίζει την υπόλοιπη μεταλλική μάζα.

Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι αξιοσημείωτη και για αυτό βρίσκει εφαρμογές ως αγωγός ηλεκτρικού ρεύματος. Λόγω της μικρής του πυκνότητας εμφανίζει διπλάσια ηλεκτρική αγωγιμότητα από τον χαλκό .

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ιδιότητες του αλουμινίου [2]:

Ιδιότητα	Τιμή
Ατομικός αριθμός	13
Ατομικό βάρος	26.98 (g/mol)
Φορτίο	3
Κρυσταλλικό σύστημα	FCC
Σημείο τήξης	660.2 °C
Σημείο βρασμού	2480 °C
Μέση ειδική θερμότητα	0.219 (0-100°C) (cal/g.°C)
Θερμική αγωγιμότητα	0.57 (0-100°C) (cal/cms. °C)
Πυκνότητα	2.6898 (g/cm <sup>3</sup> )
Μέτρο ελαστικότητας	68.3 (GPa)
Λόγος Poisson	0.34

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες αλουμινίου.

Οι μοναδικές φυσικές ιδιότητες του αλουμινίου έχουν καταστήσει τα προϊόντα του αναντικατάστατα σε μια σειρά από εφαρμογές στη βιομηχανία και στην οικιακή χρήση.

## 1.2 Ιστορικά στοιχεία

Έχουν περάσει 160 χρόνια από την ανακάλυψη του αλουμινίου ως στοιχείο και 100 χρόνια από την καθιέρωση της πρώτης διαδικασίας για την παραγωγή του. Παρά το μικρό χρονικό διάστημα που μεσολάβησε, η παραγωγή του έχει ξεπεράσει την συνολική παραγωγή όλων των μη-σιδηρούχων μετάλλων.

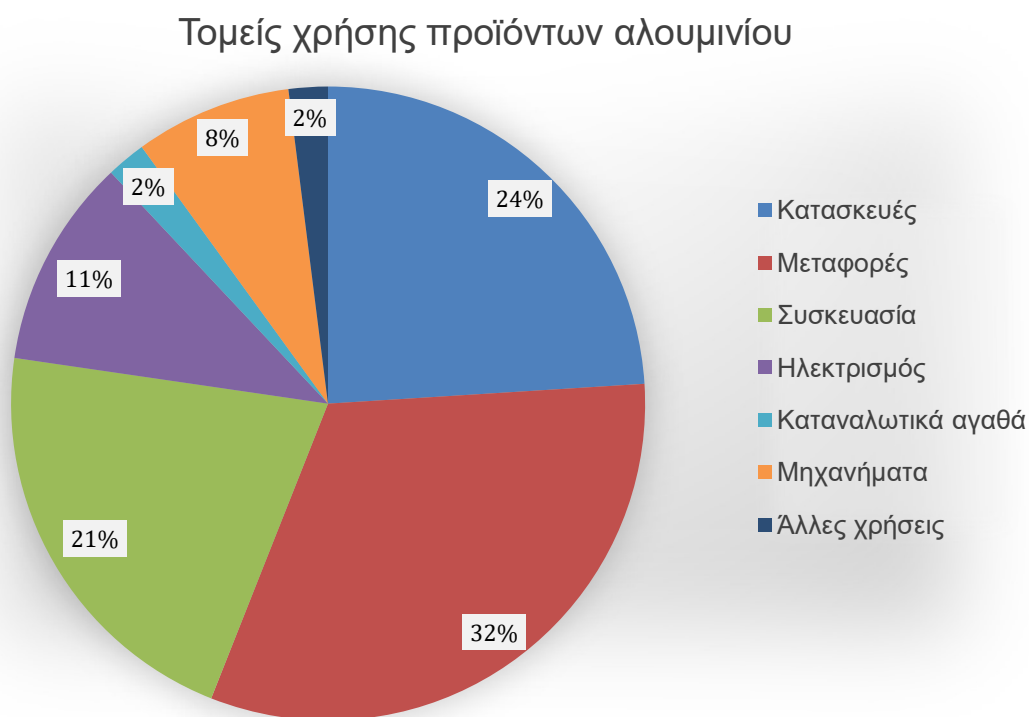
Η ανακάλυψη του έγινε 1807 από τον Βρετανό χημικό Sir Humphrey Davy. Στη συνέχεια ο Δανός φυσικός H. C. Oersted κατάφερε να παράξει ορισμένα ψήγματα μεταλλικού αλουμινίου θερμαίνοντας ένα αμάλγαμα καλίου (K) με αλουμίνιο. Η καταγραφή των ιδιοτήτων του έγινε λίγο αργότερα, το 1845, από τον Γερμανό Friedrich Wöhler. Το πολύ μικρό ειδικό βάρος του, προσέλκυσε το ενδιαφέρον την επιστημονικής κοινότητας και συνέβαλε στην εύρεση πόρων για την μελέτη των ιδιοτήτων του. Η πρώτη προσπάθεια βιομηχανικής παραγωγής του έγινε το 1854 από τον Γάλλο Henri Sainte-Claire Deville, ο οποίος δημιούργησε μια αναγωγική μέθοδο που παρήγαγε περιορισμένες ποσότητες αλουμινίου αλλά είχε υψηλό κόστος. Η παραγωγή αλουμινίου σε βιομηχανική κλίμακα συνέβη το 1886, όπου ο Γάλλος Paul Lois Toussaint Héroult και ο Αμερικανός Charles Martin Hall κατάφεραν να εξάγουν αλουμίνιο με ηλεκτρόλυση αλουμίνιας διαλυτοποιημένης σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα κρυσλίθου. Η μέθοδος αυτή ονομάστηκε Hall-Héroult και χρησιμοποιείται έκτοτε για την παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου. Το 1888 ο Γερμανός Karl Bayer, σχεδίασε και υλοποίησε μια διεργασία παραγωγής αλουμίνιας από το ορυκτό του Βωξίτη. Ο συνδυασμός των δύο τελευταίων εξελίξεων καθιέρωσε το αλουμίνιο ως ένα από το κυρίαρχα μεταλλικά υλικά.

Η εφαρμογή των προϊόντων αλουμινίου ξεκινά (και αυτή) τον 19ο αιώνα. Η δεκαετία του 1870, είναι η περίοδος που ξεκινά η έντονη ζήτηση για νέα υλικά, τόσο μεταλλικής φύσης όσο οργανικών πλαστικών και υλικών από καουτσούκ. Το αλουμίνιο αποκτούσε σταδιακά ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο. Απαιτήθηκαν όμως τριάντα χρόνια για να ολοκληρωθεί η απαραίτητη

τεχνολογία και να δημιουργηθούν οι απαραίτητες υποδομές. Η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου, που το 1885 ήταν 200 τόνοι, το 1995 έφτασε τους 22 εκατομμύρια τόνους .[3]

### 1.3 Η αγορά του Αλουμινίου

Τα προϊόντα του αλουμινίου τυγχάνουν τεράστιας εφαρμογής. Η κατανομή της χρήσης των προϊόντων αλουμινίου (με βάση την αξία τους) παρουσιάζεται στο διάγραμμα 2. [4]

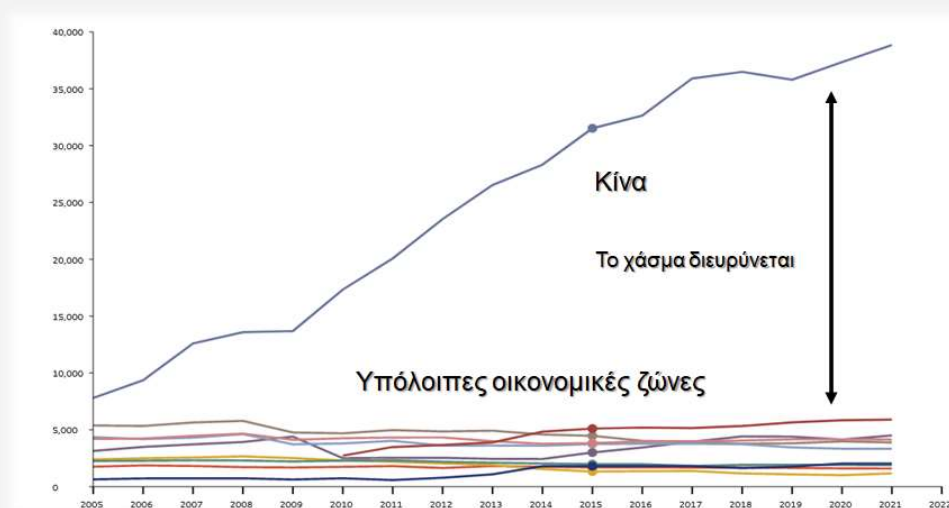


Εικόνα 1.2. Κατανομή των προϊόντων αλουμινίου βάσει τον τομέα εφαρμογής τους.[7]

Αποτέλεσμα της ζήτησης αυτής είναι η συνεχής ανάπτυξη της αγοράς του αλουμινίου. Το 2011 η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου ανέρχόταν στους 42 εκατομμύρια τόνους, Το 2021 είχε ανέλθει στους 67 εκατομμύρια τόνους.[5] Οι εκτιμήσεις για την εξέλιξη της μελλοντικής του παραγωγής εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό στα σενάρια που υιοθετούνται για την παγκόσμια οικονομία. Οι πιο συντηρητικές εκτιμήσεις μιλούν για παραγωγή μεγαλύτερη των 100 εκατομμύριων τόνων μέχρι το 2050.[6]

Το 2019, η αξία της παγκόσμιας αγοράς του αλουμινίου βρισκόταν στα 164 δισεκατομμύρια δολάρια. Το 2027 εκτιμάται πως θα φτάσει τα 242 δισεκατομμύρια δολάρια, εφόσον δεν μεσολαβήσει μια παγκόσμια ύφεση. Αυτά τα μεγέθη αντιστοιχούν σε ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 5.7%. [7]

Η κυριότερη αιτία για την συνεχή αύξηση της αγοράς του αλουμινίου αποτελεί η έντονη ζήτηση των υλικών του από την Ασία και ιδιαίτερα την Κίνα. Για αυτό η Κίνα, αποτελεί πλέον τον μεγαλύτερο παραγωγό πρωτογενούς αλουμινίου παγκοσμίως. Η παραγωγή στον υπόλοιπο κόσμο αυξάνει με πολύ χαμηλότερους ρυθμούς. [5]



Εικόνα 1.3 : Ετήσια παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου.

Ο παράγοντας που επηρεάζει έντονα την πορεία της αγοράς του αλουμινίου κατά τις τελευταίες δεκαετίες είναι η εντατικοποίηση της εφαρμοζόμενης περιβαλλοντικής πολιτικής σε παγκόσμια κλίμακα (η οποία όμως δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την Κίνα). Η παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου ευθύνεται για το 2.5% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) παγκοσμίως και τα μέτρα που λαμβάνονται οδηγούν σε σημαντική αύξηση τους κόστους της. [4] Αυτή η εξέλιξη αποτέλεσε τον καταλυτικό παράγοντα για την ανάπτυξη της βιομηχανίας του δευτερογενούς αλουμινίου, το οποίο αποτελεί μια εναλλακτική μορφή παραγωγής, αρκετά φιλικότερης προς το περιβάλλον αφού χαρακτηρίζεται από μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και λιγότερες εκπομπές αερίων από την παραδοσιακή μέθοδο της ηλεκτρόλυσης της αλουμίνας (Hall-Heroult).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της τάσης αποτελεί η Ιαπωνία που έχει εγκαταλείψει πλήρως την παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου και καλύπτει τις παραγωγικές της ανάγκες μέσω της βιομηχανίας του δευτερογενούς αλουμινίου.[8]

#### 1.4 Το μέλλον της αγοράς αλουμινίου

Για να διερευνηθεί το μέλλον του αλουμινίου, όσον αφορά τη χρήση του στην κοινωνία, έχουν κατασκευαστεί διάφορα μοντέλα που προσπαθούν να προσεγγίσουν τις μελλοντικές ροές του ανάμεσα στα ορυχεία παραγωγής του, τους χώρους διατήρησης των αποθεμάτων του και τους τόπους κατανάλωσης του. Τα μοντέλα αυτά εκτιμούν τις ροές αυτές υιοθετώντας μια (περίπου) γραμμική αντίληψη για το μέλλον. Ιδιαίτερη βαρύτητα αποκτούν όταν συνδυάζονται με σενάρια για την παγκόσμια οικονομία και τις γεωπολιτικές εξελίξεις. [9]

Τα περισσότερα από τα μοντέλα αυτά δείχνουν ότι υπάρχουν σημαντικά αποθέματα αλουμινίου που μπορούν να αξιοποιηθούν. Αυτά ανέρχονται στα 20-25 δισεκατομμύρια τόνους αλουμινίου. Ο ρυθμός εξόρυξής του, ο οποίος προσαρμόζεται στη ζήτηση του από την κοινωνία, έχει διαπιστωθεί ότι βρίσκεται στα 50 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Ο ρυθμός αυτός αναμένεται να αυξηθεί εάν συνεχιστεί η εκτεταμένη χρήση του για την αντικατάσταση σημαντικού μέρους του χαλκού, του σιδήρου, του χάλυβα και του ανοξείδωτου χάλυβα. Περιοριστικό παράγοντα όμως στην πρωτογενή παραγωγή του αναμένεται να αποτελέσουν οι απαιτήσεις της σε ενέργεια. Το κενό που θα δημιουργηθεί, ανάμεσα στη ζήτηση και στην προσφορά από την εξόρυξη του, αναμένεται να καλυφθεί με επέκταση της ανακύκλωσης του.

Το σημαντικότερο μοντέλο αυτού του είδους αναπτύχθηκε από το Διεθνές Ινστιτούτο Αλουμινίου (Global Aluminium ReCycling, GARC, 2011) και έκτοτε επικαιροποιείται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιεί ισοζύγια μάζας για τις παγκόσμιες ροές του αλουμινίου. Έτσι καταφέρνει να καταγράφει χρονικά εξαρτώμενες ροές του αλουμινίου, δημιουργώντας τον παγκόσμιο χάρτη της κίνησης του. [10]

Τόσο αυτό όσο και τα νεότερα μοντέλα που στηρίζονται σε αυτό, δείχνουν ότι η ζήτηση του αλουμινίου θα αυξάνεται με τον ίδιο σταθερό (περίπου) ρυθμό σε όλη τη διάρκεια του 21ου αιώνα. Ο ρυθμός αυτός ήταν 2,5% ετησίως για τα προηγούμενα 25 χρόνια. [11]

Στην Εικόνα 1.4 φαίνεται η αναμενόμενη αύξηση της ζήτησης στην Κίνα τα επόμενα χρόνια. [12]



Εικόνα 1.4 Η αναμενόμενη αύξηση του μεγέθους της αγοράς στην Κίνα

### 1.5 Το αλουμίνιο στις χρηματιστηριακές αγορές.

Η τεράστια σημασία του αλουμινίου στην οικονομία και στην κοινωνία αναγνωρίζεται από τις χρηματιστηριακές αγορές. Η δημιουργία σημαντικών “κορυφών” στην τιμή του συμπίπτει πάντοτε με την είσοδο της παγκόσμιας οικονομίας σε περιόδους μικρότερης ή μεγαλύτερης ύφεσης. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του 2022. Στην Εικόνα 1.5 φαίνεται η πορεία της τιμής του χαλκού, ενός επίσης σημαντικού υλικού για τις χρηματιστηριακές αγορές. Η τιμή του έφθασε στα επίπεδα των 488 δολαρίων/τόνο στις 10 Μαΐου 2021. Έκτοτε κινήθηκε πλάγια μέχρι το Μάρτιο του 2022. Από εκείνο το χρονικό σημείο ξεκίνησε η υποχώρηση του, αυτού, των άλλων υλικών και των αγορών των μετοχών.



Εικόνα 1.5 Η πορεία της τιμής του χαλκού στο διάστημα 12.2020 - 09.2022

Στην Εικόνα 1.6 φαίνεται η πορεία της τιμής του αλουμινίου για την ίδια περίοδο. Αυτή κατέγραψε την κορυφή της το Μάρτιο του 2022.



Εικόνα 1.6 Η πορεία της τιμής του αλουμινίου στο διάστημα 12.2020 - 09.2022



Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων που περιέχονται στις παραπάνω εικόνες προκύπτει ότι ο τερματισμός μιας σημαντικής ανοδικής τάσης του αλουμινίου (δηλαδή της περιόδου που οι τιμές αυξάνονται συνεχώς και οι επενδυτές διακατέχονται από αισιοδοξία) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ενδείξεις ότι η παγκόσμια οικονομία εισέρχεται σε κάμψη. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την τεράστια σημασία του στη σύγχρονη κοινωνία και τον καθοριστικό ρόλο που διαδραματίζει (και αναμένεται να συνεχίσει να διαδραματίζει) στην ανθρώπινη δραστηριότητα.

# Κεφάλαιο 2

## Διαδικασία παραγωγής αλουμινίου

## 2. Διαδικασία παραγωγής αλουμινίου

### 2.1 Εισαγωγή

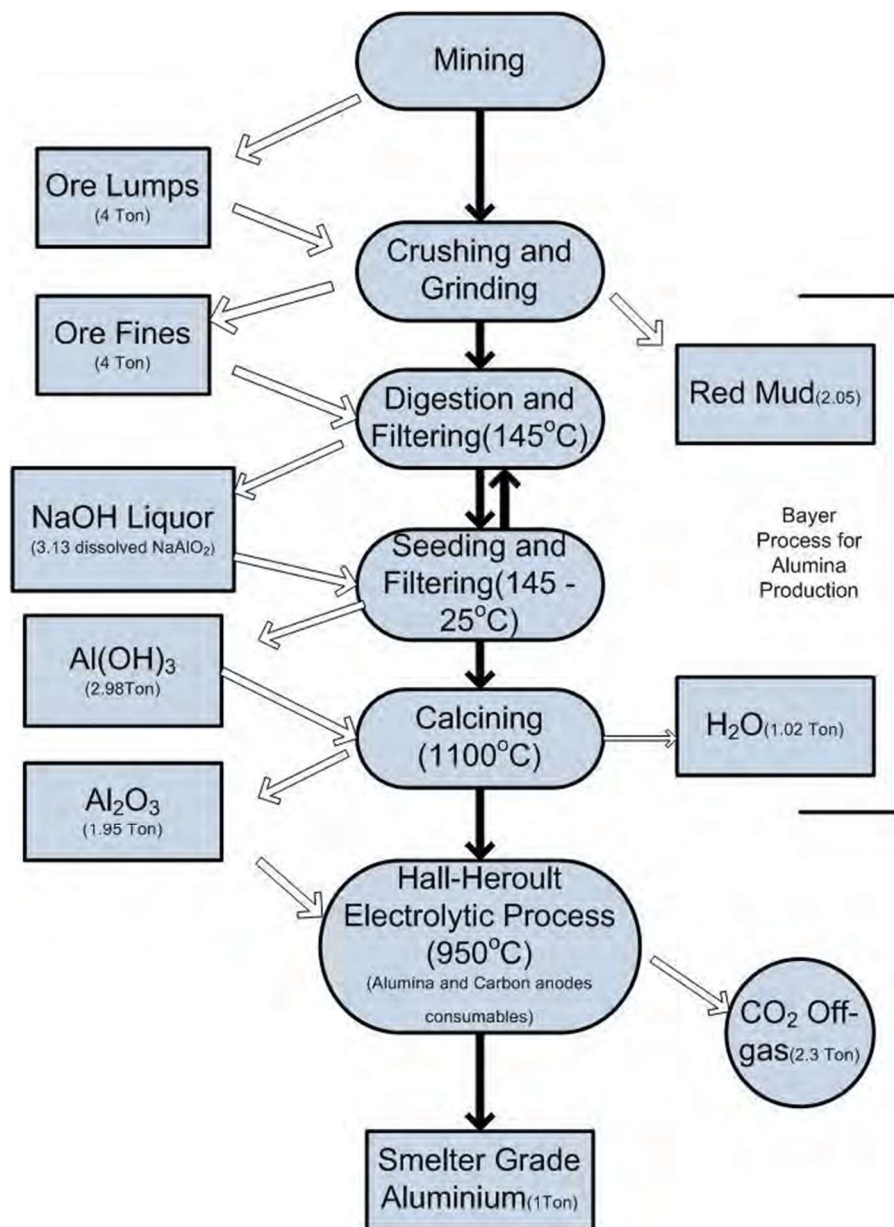
Η διαδικασία παραγωγής του αλουμινίου περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Εξόρυξη βωξίτη.
- Εφαρμογή μεθόδου Bayer.
- Εφαρμογή μεθόδου Hall-Heroult.

Η διαδικασία ξεκινά με την εξόρυξη του βωξίτη. Αυτός οδηγείται στη συνέχεια στη βιομηχανική διάταξη στην οποία εφαρμόζεται η μέθοδος Bayer. Στόχος της μεθόδου αυτής είναι η παραγωγή αλουμίνης υψηλής καθαρότητας. Η αλουμίνα που παράγεται μέσω της μεθόδου Bayer διοχετεύεται σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης στο οποίο διαλυτοποιείται μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό τήγμα κρυολίθου. Το κελί και οι διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτό ονομάζονται μέθοδος Hall-Heroult και αποσκοπούν στην τελική παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου. Η ποιότητα του τελικού προϊόντος και η αποδοτικότητα της παραγωγικής διαδικασίας εξαρτώνται από το βαθμό επιτυχίας κάθε σταδίου.

Στην εργασία αυτή μελετάται η χημική συμπεριφορά και οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί του ηλεκτρολυτικού τήγματος της διεργασίας ηλεκτρόλυσης, Hall-Heroult.

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν αναλυτικά τα τρία στάδια που αποτελούν τη διαδικασία παραγωγής του αλουμινίου.



Εικόνα 2.1 Παραγωγική διαδικασία αλουμινίου.

## 2.2 Βωξίτης

Ο βωξίτης αποτελεί το σημαντικότερο μέταλλευμα για την παραγωγή αλουμινίου. Ανακαλύφθηκε το 1821 από τον Γάλλο χημικό P. Berthier και πήρε την ονομασία του από την Γαλλική πόλη Les Baux.[13] Ο βωξίτης είναι ένα μίγμα υδροξειδίων του αργιλίου, τα οποία

σπάνια εμφανίζουν ξεκάθαρη κρυσταλλική μορφή και συνήθως είναι άμορφα. Τα κύρια συστατικά του βωξίτη είναι ο γιββσίτης ή αλλιώς υδραργιλίτης ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), ο βαιμίτης ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) και το διάσπορο ( $\alpha\text{-AlOOH}$ )[6]. Συχνά όμως περιέχει προσμίξεις που δυσχεραίνουν την παραγωγή αλουμίνας, όπως άργιλο (κυρίως καολινίτη), οξειδία του σιδήρου, χαλαζία, οξειδία του τιτανίου, νερό και άλλες ακαθαρσίες.[14] Απαντά σε γεηρές, αργιλώδεις και πισσολιθικές μάζες και έχει λευκό χρώμα όταν είναι καθαρός, ενώ έχει καστανό ή μαύρο χρώμα όταν περιέχει προσμίξεις οξειδίων του σιδήρου. Αποτελεί ένα ιζηματογενές υλικό που σχηματίζεται κατά την αποσάθρωση και διάσπαση ανθρακικών ή πυριτικών συστατικών με ταυτόχρονο εμπλουτισμό τους με αργίλιο.[15] Από βιομηχανική σκοπιά, βωξίτης καλείται το υλικό το οποίο είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμο μέσω της μεθόδου Bayer για την παραγωγή αλουμίνας υψηλής καθαρότητας. [14]. Περίπου το 90% της παγκόσμιας παραγωγής βωξίτη προορίζεται για την παραγωγή αλουμίνας, ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιείται στην χημική βιομηχανία και στην βιομηχανία πυριμάχων. [13]



*Εικόνα 2.2 Βωξίτης. Το καφέ χρώμα υποδηλώνει σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα σε οξειδία του σιδήρου.[16]*

### 2.3 Εξόρυξη Βωξίτη

Ο βωξίτης είναι ένα πέτρωμα που προκύπτει από την αποσάθρωση διάφορων ιζηματογενών, πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Τα μητρικά αυτά πετρώματα έχουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα εκτεθεί σε περιβαλλοντικές συνθήκες που χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα υγρασίας. Για αυτό το λόγο πάνω από το 90% των γνωστών κοιτασμάτων βωξίτη εντοπίζονται σε τροπικές περιοχές.[16]

Τα περισσότερα κοιτάσματα βωξίτη βρίσκονται σε μικρό βάθος, συνήθως 1-2 μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και έχουν πάχος από 3 έως 15 μέτρα. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την εξόρυξη των μεταλλευμάτων βωξίτη είναι αυτή του ‘ανοικτού λάκκου’ (‘open pit mining’). Μερικές φορές εντοπίζονται κοιτάσματα σε μεγαλύτερο βάθος, αλλά η συνεισφορά τους στην παγκόσμια παραγωγή βωξίτη είναι σχεδόν αμελητέα. Τα κοιτάσματα βωξίτη έχουν δύο συνήθεις μορφές ανάλογα με την φύση τους. Τα λατεριτικά κοιτάσματα έχουν συνήθως μορφή στρώματος (blanket type), ενώ τα καρστικά βωξιτικά κοιτάσματα έχουν την μορφή θυλάκων (rockets). Το εδαφικό υλικό που επικαλύπτει τα μεταλλεύματα βωξίτη αποτελείται κατά κύριο λόγο από χαλαρούς εδαφικούς σχηματισμούς και από μη-ενοποιημένα πετρώματα, επιτρέποντας στις περισσότερες περιπτώσεις την εκμετάλλευσή τους χωρίς την χρήση εκρηκτικών. Αρπάγες χρησιμοποιούνται για την χαλάρωση των σχηματισμών που καλύπτουν το μέταλλευμα και πολλές φορές και για την χαλάρωση του ίδιου του μεταλλεύματος.

Η απομάκρυνση του εδαφικού υλικού και των πετρωμάτων γίνεται με αρπάγες, με φορτωτές εμπρόσθιου άκρου και με υδραυλικούς εκσκαφείς. Οι υδραυλικοί εκσκαφείς και οι φορτωτές χρησιμοποιούνται και για την εξόρυξη του βωξίτη. Η μεταφορά των υλικών εντός του λάκκου της εκμετάλλευσης γίνεται με την χρήση βενζινοκίνητων φορτηγών.[17]

Τα βήματα που ακολουθούνται σε μια τυπική εξόρυξη βωξίτη είναι τα ακόλουθα :

- Απομάκρυνση της τοπικής βλάστησης
- Χρήση αρπάγων και εκσκαφών για την συλλογή εδαφικών σχηματισμών που ίσως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλες βιομηχανικές διεργασίες.
- Απομάκρυνση του υλικού (εδαφικό και πετρώματα) που επικαλύπτει το κοίτασμα.
- Μεταφορά του μεταλλεύματος που εξορύχθηκε σε μια βιομηχανική διάταξη για την θραύση και την λειοτρίβηση του.

- Πλύση του πετρώματος που προκύπτει με καταιονισμό νερού και εμπλουτισμός (εάν απαιτείται) με κατάλληλη μέθοδο.
- Πλήρωση του λάκκου με εδαφικό υλικό και αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος της περιοχής.[17]

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα βωξίτη εντοπίζονται στην κεντρική και νότια Αμερική, στην δυτική Αφρική και πιο συγκεκριμένα στην Γουινέα, στην Ινδία, στο Βιετνάμ και στην Αυστραλία, στο βόρειο κομμάτι της Ρωσίας και στο κέντρο της Σαουδικής Αραβίας. Το 2014, το συνολικό βωξιτικό απόθεμα παγκοσμίως είχε υπολογιστεί περίπου στους 70 δισεκατομμύρια τόνους και η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρίσκεται στην Γουινέα, η οποία διαθέτει 25 δισ. τόνους βωξιτικού μεταλλεύματος.[17]

#### 2.4 Μέθοδος Bayer

Η μέθοδος Bayer αποτελεί το δεύτερο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας του αλουμινίου. Αναπτύχθηκε και έλαβε τη σχετική πατέντα από τον Karl Josef Bayer το 1888. Η παραγωγή αλουμινίου σε βιομηχανική κλίμακα στηρίζεται σε αυτήν. Όπως έχει προαναφερθεί, κατά την εφαρμογή της μεθόδου Bayer λαμβάνεται βωξίτης που έχει εξορυχθεί και παράγεται αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) υψηλής καθαρότητας. Για την παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας, συνήθως απαιτούνται 1.9 έως 3.6 τόνοι βωξιτικού μεταλλεύματος. Προφανώς η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται ισχυρά από την ποιότητα της τροφοδοσίας.

Η μέθοδος Bayer προβλέπει την προσθήκη του βωξίτη σε διάλυμα καυστικού ~~υδροξειδίου του~~ νατρίου ( $NaOH$ ) σε θερμοκρασίες μέχρι και  $270\text{ }^{\circ}C$  υπό πίεση. Υπό αυτές τις συνθήκες, οι περισσότερες αλουμινικές ενώσεις διαλύονται και δημιουργείται ένα ιζηματικό παραπροϊόν, το οποίο ονομάζεται ερυθρά ιλύς (red mud). Η ερυθρά ιλύς αποτελείται από οξειδία του σιδήρου, χαλαζία, αργιλοπυριτικά άλατα νατρίου, αλουμινικό ασβέστιο και από διοξείδιο του τιτανίου. Στο τέλος της διεργασίας το ιζηματικό αυτό παραπροϊόν απομακρύνεται με την χρήση φίλτρων ή με καθίζηση.

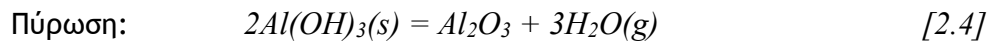
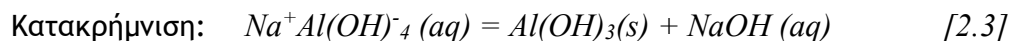
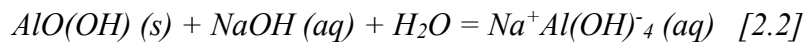
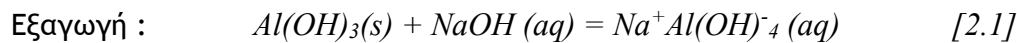
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος:

Chemical constituent	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TREO	Loss
Bayer process	26.41	18.94	8.52	21.84	4.75	7.40	0.068	0.76	0.34	0.008	0.012	9.71
Sintering process	7.95	10.36	17.29	40.22	3.53	7.14	0.053	0.16	0.024	0.020	0.31	12.95

Εικόνα 2.3 Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος πριν και μετά από πυροσυσωμάτωση. Τα αποτελέσματα παράχθηκαν με την χρήση XRF. [18]

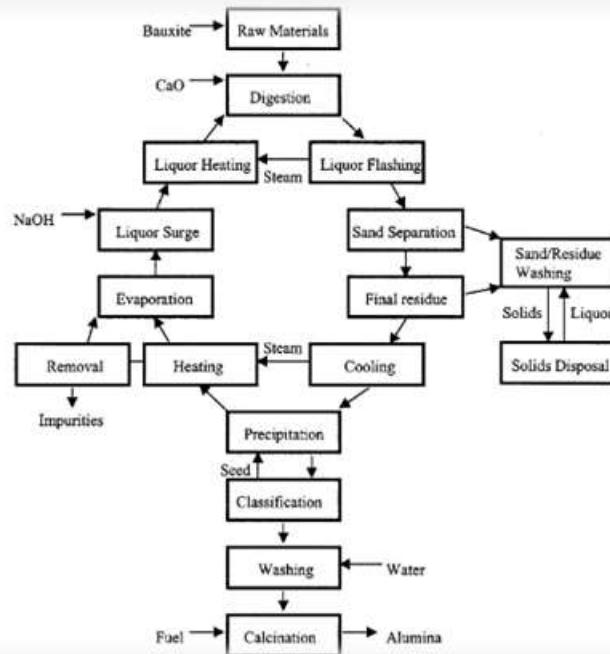
Αφού τα στερεά απομακρυνθούν από το διάλυμα, το τριοξειδίο του αλουμινίου (Al(OH)<sub>3</sub> ή αλλιώς γιββσίτης, κατακρημνίζεται. Η κατακρήμνιση του γιββσίτη επιτυγχάνεται με ψύξη του διαλύματος και προσθήκη κρυσταλλικού γιββσίτη. Ο γιββσίτης συλλέγεται και πλένεται ώστε να οδηγηθεί στο επόμενο στάδιο της μεθόδου Bayer, την πύρωση. Με την πύρωση του παράγεται αλουμίνα υψηλής καθαρότητας.

Οι παρακάτω χημικές εξισώσεις περιγράφουν την μέθοδο Bayer:



Στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer.





Εικόνα 2.4 Διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer.

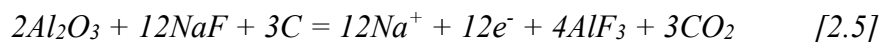
[19]

## 2.5 Μέθοδος Hall-Heroult

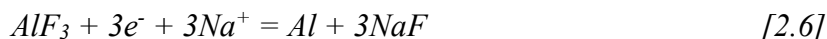
Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αναγωγή της αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) με ηλεκτρόλυση, μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό φθοριούχο διάλυμα, που αποτελείται κυρίως από κρυόλιθο ( $Na_3AlF_6$ ), για την παραγωγή αλουμινίου (Al). Η διεργασία πραγματοποιείται μέσα σε ένα ειδικά σχεδιασμένο ηλεκτροχημικό αναγωγικό κελί. [13]

Η χημεία της διεργασίας περιγράφεται πιο αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο, όμως βασίζεται σε δύο κύριες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:

Στην άνοδο έχουμε την αντίδραση:



Στην κάθοδο έχουμε την αντίδραση:



Τα διατηρούμενα κατιόντα  $Na^+$  μέσα στον ηλεκτρολύτη μεταφέρουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Από τις εξισώσεις [2.5] και [2.6] καταλήγουμε στην γενική εξίσωση:



Η εξίσωση [2.7] περιγράφει συνολικά την διεργασία Hall-Heroult και από την διατύπωση της φαίνεται ξεκάθαρα πως για την παραγωγή αλουμινίου καταναλώνεται, τόσο η αλουμίνα η οποία τροφοδοτείται στο σύστημα, όσο και ο άνθρακας από το ηλεκτρόδιο της ανόδου και αυτό θα πρέπει να αντικαθίσταται μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα. Η κατανάλωση του ηλεκτροδίου της ανόδου δημιουργεί απαέρια  $CO_2$ , όπως φαίνεται και στην εξίσωση.

[20]

Οι αρχές που διέπουν την διεργασία Hall-Heroult δεν έχουν αλλάξει από την σύλληψη της (πριν από 120 χρόνια) μέχρι τις σημερινές εφαρμογές της. Η αυξανόμενη ζήτηση πρωτόχυτου αλουμινίου με την παράλληλη αύξηση της τιμής του πετρελαίου από το 1970 και ύστερα, με αποκορύφωμα το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις μέρες μας, έχει εντείνει τις προσπάθειες μείωσης του κόστους παραγωγής. Η ανάπτυξη μοντέλων προσδιορισμού των καμπυλών liquidus κρυολιθικού λουτρού έχουν τεράστια σημασία ώστε η υπερθέρμανση του λουτρού, η οποία συνήθως είναι μεγαλύτερη κατά 5 βαθμούς κελσίου από την υπολογιζόμενη θερμοκρασία έναρξης στερεοποίησης του λουτρού, να είναι η ελάχιστη δυνατή. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα τη σωστή ρύθμιση της θερμοκρασίας στο ηλεκτρολυτικό κελί. Σε αντίθετη περίπτωση, υπάρχει η πιθανότητα είτε το λουτρό να στερεοποιηθεί με ότι μπορεί να μεταφράζεται αυτό σε όρους παραγωγικότητας της μονάδας, είτε με λειτουργία του ηλεκτρολυτικού κελιού σε μεγαλύτερη θερμοκρασία το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε

ρευστοποίηση μάζας στερεοποιημένου λουτρού το οποίο λειτουργεί ως φραγμός ανάμεσα στο λουτρό και τα πυρίμαχα. Μια πιθανή κατάρρευση της πυρίμαχης επένδυσης οδηγεί σε διακοπή της λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού και δημιουργεί πρόβλημα στην ασφάλεια της μονάδας. Συνεπώς ο εντοπισμός της βέλτιστης θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού είναι καίριας σημασίας καθώς εκτός από τη μείωση του ενεργειακού κόστους, οι εκπομπές πτητικών αερίων καθώς και υπερχλωροανθράκων, αερίων με ισχυρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, επιβαρύνουν ακόμα περισσότερο το κόστος παραγωγής του μετάλλου.

### 2.5.1 Κελί ηλεκτρόλυσης - Hall Heroult

Το κελί αποτελείται από ένα ορθογώνιο χαλύβδινο κέλυφος, του οποίου οι τυπικές διαστάσεις είναι 9-12 m (μήκος) x 3-4 μέτρα (πλάτος) x 1-1.2 μέτρα (ύψος). Το κάτω μέρος του κελιού ~~εσωτερικό του κελύφους~~ φέρει πυρίμαχη επένδυση και πάνω σε αυτήν υπάρχει ένα στρώμα γραφίτη που λειτουργεί ως κάθοδος για τη μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος και λόγω της έντονης διαβρωτικής φύσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού και του τηγμένου αλουμινίου. Η θερμική μόνωση στην περίμετρο του κελύφους ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε να επιτρέπει τη δημιουργία στρωμάτων στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη στα τοιχώματα, αλλά όχι στον πυθμένα για να διατηρείται η επαφή του ηλεκτρολύτη με την κάθοδο. Το ηλεκτρικό ρεύμα εισέρχεται στο κελί από προψημένα γραφίτικα ηλεκτρόδια ή από ηλεκτρόδια τύπου Soderberg. Το άνω μέρος του κελιού, γύρω από την άνοδο, καλύπτεται από μία κρούστα στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη και αλουμίνης. Η τυπική απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου κυμαίνεται από 3-6 cm. Μέσα στο στρώμα του γραφίτη υπάρχουν στερεωμένες χαλύβδινες μπάρες που μεταφέρουν το ρεύμα στο κελί.

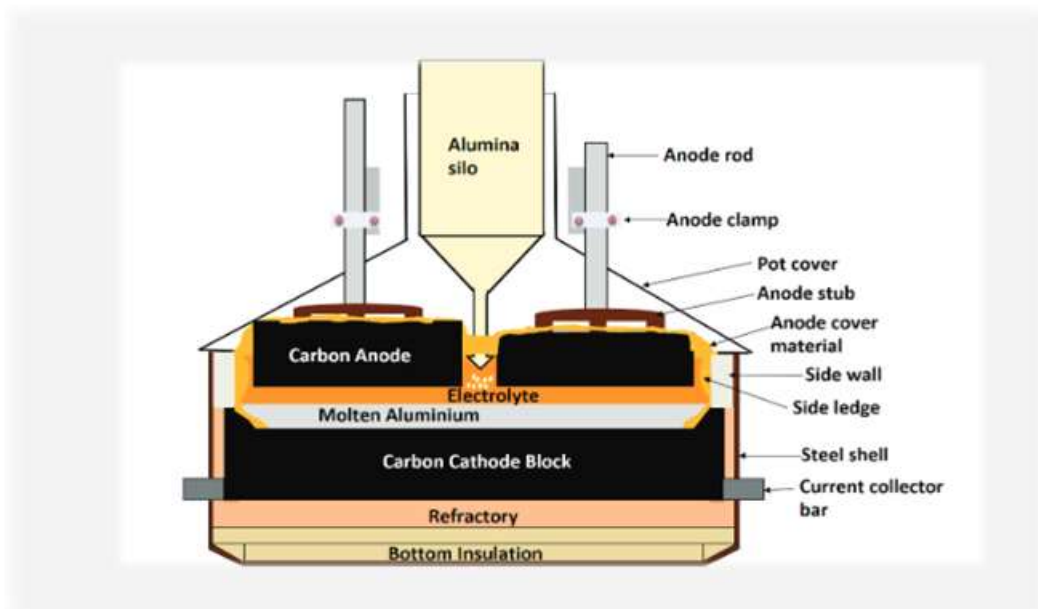
Τα προψημένα ηλεκτρόδια ανόδου κατασκευάζονται από πετρελαϊκό κωκ και από ανθρακική πίσσα ως συνδετικό υλικό και ψήνονται σε θερμοκρασία 1000-1200 °C. Οι τυπικές διαστάσεις ενός τέτοιου ηλεκτροδίου είναι: 125 cm μήκος, 70 cm πλάτος και 50 cm ύψος.

Το πετρελαϊκό κωκ χρησιμοποιείται λόγω της υψηλής του καθαρότητας, καθώς ακαθαρσίες όπως ο σίδηρος και το πυρίτιο κατακάθονται πάνω στο τηγμένο αλουμίνιο, ενώ ακαθαρσίες όπως το ασβέστιο και το μαγνήσιο συσσωρεύονται με την μορφή φθοριούχων ενώσεων στο λουτρό. Το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται και τροφοδοτείται στα ηλεκτρόδια μέσω χαλύβδινων

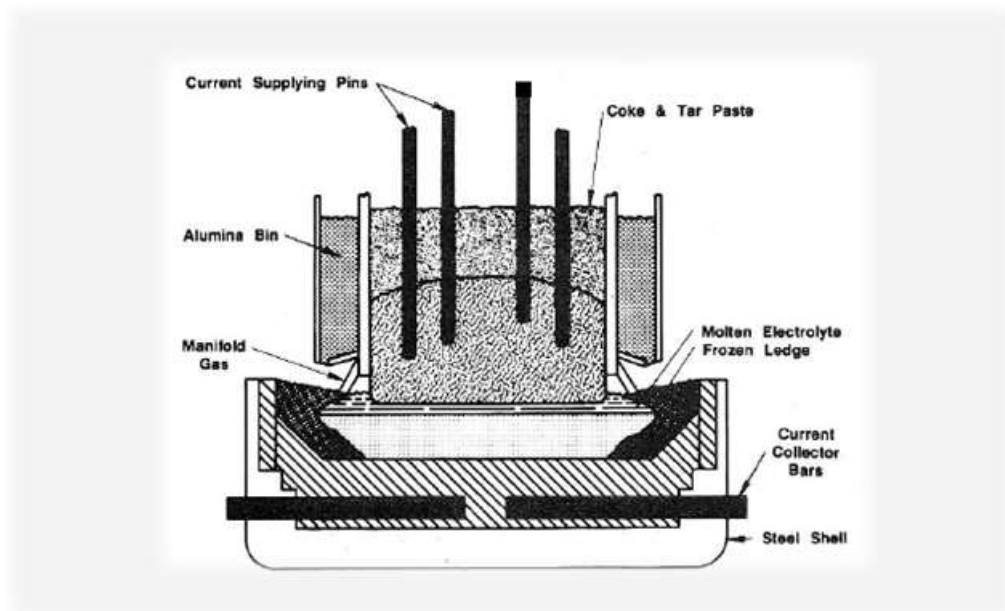
στελεχών που δρουν και ως στήριξη. Η ηλεκτρική αντίσταση των προψημένων ηλεκτροδίων ανόδου κυμαίνεται από 0.005-0.006  $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ , ενώ η πυκνότητα του ρεύματος κυμαίνεται μεταξύ 0.6-1.3  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Το ηλεκτρόδιο τύπου Soderberg σχηματίζεται μέσω της συνεχούς τροφοδοσίας με μια πάστα κωκ και ανθρακικής πίσσας στην κορυφή ενός κυλινδρικού χαλύβδινου σωλήνα με διαστάσεις 6-8 m (μήκος) x 2 m (πλάτος) x 1 m (ύψος). Καθώς η πάστα περνά μέσα από τον κυλινδρικό αγωγό, ψήνεται δημιουργώντας γραφίτη, ο οποίος αντικαθιστά τον γραφίτη που καταναλώνεται. Ένα τμήμα ψημένου γραφίτη βρίσκεται εντός του καλουπιού, βυθισμένο στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το ηλεκτρικό ρεύμα εισέρχεται μέσω ελάχιστα κεκλιμένων χαλύβδινων ράβδων. Η αντίσταση των ηλεκτροδίων Soderberg είναι περίπου 30% μεγαλύτερη από αυτή των προψημένων, όμως συνήθως φέρει μικρότερη πυκνότητα ρεύματος, η οποία κυμαίνεται από 0.6-0.9  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Η αλουμίνα και το φθοριούχο αλουμίνιο προστίθεται σε κατάλληλα χρονικά διαστήματα, ενώ το τηγμένο αλουμίνιο συλλέγεται καθημερινά σε ένα χωνευτήριο, μέσω δίνης από τον πυθμένα του κελιού.[21]



Εικόνα 2.5 Κελί ηλεκτρόλυσης αλουμινίου με τεχνολογία προψημένου γραφιτικού ηλεκτροδίου.[13]

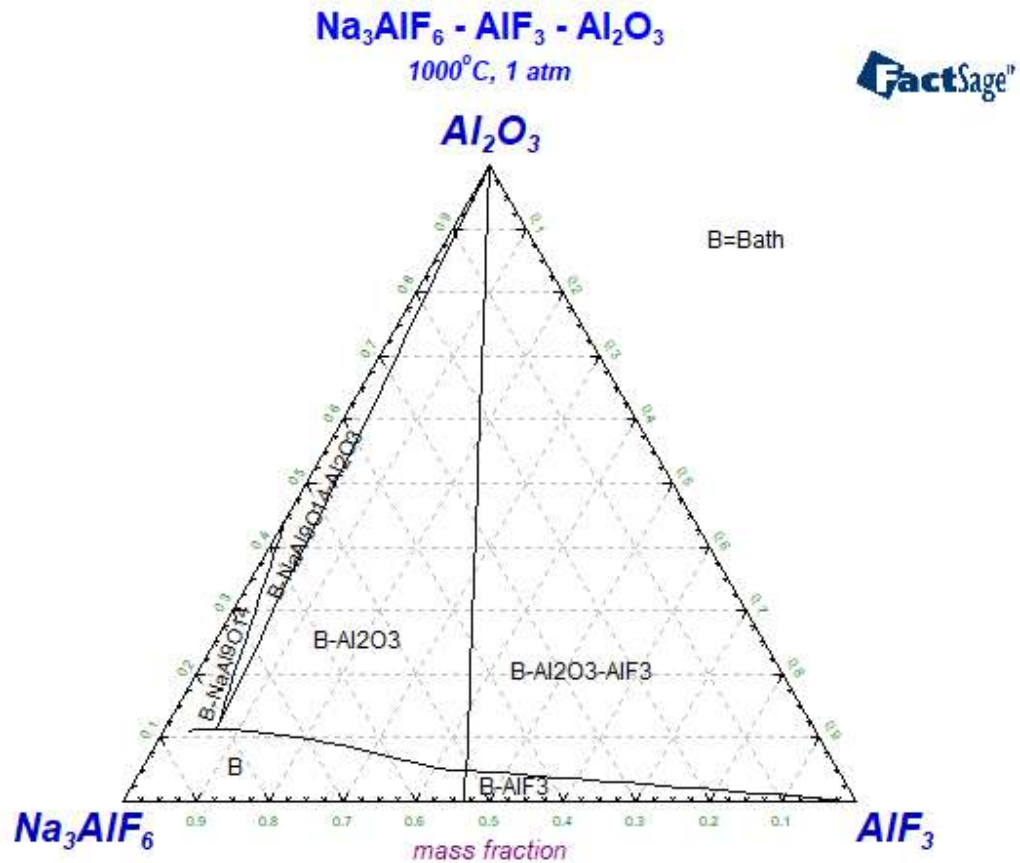


Εικόνα 2.6 Κελί ηλεκτρόλυσης αλουμινίου με ηλεκτρόδιο τύπου Soderberg.[21]

### 2.5.2 Χημεία του ηλεκτρολυτικού λουτρού

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στην διεργασία ηλεκτρόλυσης, είναι ένα διάλυμα που αποτελείται από αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) διαλυμένη σε τηγμένο κρυόλιθο ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) και περιέχει περίσσεια φθοριούχου αλουμινίου πάνω από την στοιχειομετρική αναλογία της χημικής σύστασης του κρυολίθου,  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ . Ο γραμμομοριακός λόγος  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  ονομάζεται λόγος κρυόλιθου και ο λόγος μαζών  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  ονομάζεται λόγος λουτρού.

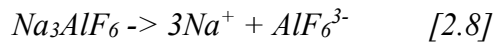
Ο καθαρός κρυόλιθος έχει σημείο τήξης τους  $1012\text{ }^\circ\text{C}$ , αλλά η προσθήκη αλουμίνας και φθοριούχου αλουμινίου το μειώνουν, κάτι που φαίνεται και μελετώντας το παρακάτω διάγραμμα φάσεων:



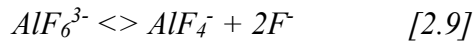
Διάγραμμα 2.1: Το διάγραμμα φάσεων του συστήματος Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>.

Στην τροφοδοσία της αλουμίνας, υπάρχει συνήθως μικρή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου. Λόγω αυτού, στο λουτρό υπάρχει μια σταθερή συγκέντρωση 3-8% φθοριούχου ασβεστίου (CaF<sub>2</sub>). Όσο η συγκέντρωση του φθοριούχου ασβεστίου διατηρείται σταθερή στα προαναφερθέντα επίπεδα, τότε κατά την λειτουργία του κελιού το ασβέστιο εναποτίθεται στο αλουμίνιο και απομακρύνεται με τα απαέρια με τον ίδιο ρυθμό που εισέρχεται στο λουτρό. Το σημείο τήξης του λουτρού, μειώνεται κατά 2.9 K για κάθε μονάδα % κατά βάρος που αυξάνεται η συγκέντρωση του CaF<sub>2</sub>. Κάποιες φορές στο λουτρό γίνεται προσθήκη φθοριούχου λιθίου (LiF), μέσω της προσθήκης λουτρού ή αλουμίνας, για να αυξηθεί η αγωγιμότητα και να μειωθεί περαιτέρω το σημείο τήξης.

Ο ιοντισμός του κρυόλιθου έχει την παρακάτω μορφή:



Στη συνέχεια το εξαφθοροαλουμνικό ιόν  $AlF_6^{3-}$  ιοντίζεται περαιτέρω:



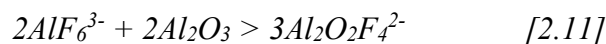
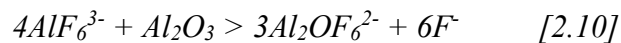
Όταν η συγκέντρωση των συστατικών του διαλύματος, ακολουθεί την στοιχειομετρία του κρυσταλλικού, τότε ο βαθμός διαλυτοποίησης του εξαφθοροαλουμνικού ιόντος είναι 0.3. Η προσθήκη  $AlF_3$  στο λουτρό μειώνει την συγκέντρωση του  $AlF_6^{3-}$  και του  $F^-$ .

[21]

### 2.5.3 Διαλυτοποίηση αλουμίνης

Κάθε προσθήκη στο κρυσταλλικό τήγμα μειώνει τον βαθμό διαλυτοποίησης της αλουμίνης, οπότε η συνολική συγκέντρωση των προσθετικών στοιχείων συνήθως περιορίζεται σε λιγότερο από 10% κατά βάρος. Πειραματικά στοιχεία μαρτυρούν την ύπαρξη σύνθετων και οξυφθοροαλουμνικών ιόντων ( $Al_2O_xF_{6-2x-y}$ ) αντί των απλών οξειδίων του αλουμινίου  $AlO_2^-$ ,  $AlO^+$ ,  $Al_2O_4^{2-}$  και  $AlO_3^{3-}$ . Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις αλουμίνης τα σύνθετα ιόντα εμφανίζουν ένα άτομο οξυγόνου ( $x=1$ ), ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις δύο ( $x=2$ ).

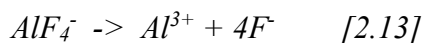
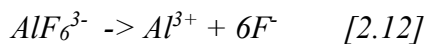
Σύμφωνα με στοιχεία που αντλήθηκαν με φασματοσκοπία τύπου Raman από τον Gilbert et al., όλα τα οξυγονούχα συστατικά φέρουν δεσμούς τύπου Al-O-Al και οι παρακάτω αντιδράσεις διαλυτοποίησης βασίζονται σε αυτήν την παραδοχή:



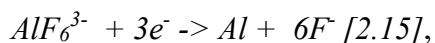
Ο μηχανισμός διαλυτοποίησης [2.10] ευνοείται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις αλουμίνης (<1% κ.β.) και σε χαμηλό λόγο λουτρού (<1.2), ενώ ο μηχανισμός [2.11] σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αλουμίνης και σε μεγαλύτερο λόγο λουτρού. [21]

#### 2.5.4 Αντιδράσεις στην κάθοδο

Με την χρήση κυκλικής βολτομετρίας, πολαρογραφίας στατικού ηλεκτροδίου, διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας και γαλβανοστατικής μελέτης ενός ηλεκτροδίου σε συνεχή λειτουργία, ο Bowman ανακάλυψε μόνο τρεις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων:



Άρα τελικά σύμφωνα με τον Bowman στην κάθοδο έχουμε:



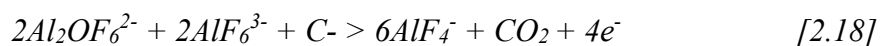
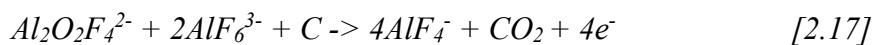
όπου τα ανιόντα φθορίου εξουδετερώνουν το φορτίο των κατιόντων  $Na^+$  που φέρουν ρεύμα.

#### 2.5.5 Αντιδράσεις στην άνοδο

Η βασική αντίδραση στην άνοδο μπορεί να εκφραστεί σε μια απλοποιημένη μορφή ως



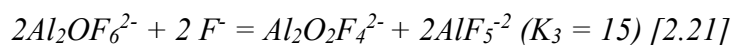
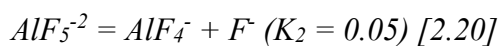
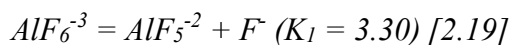
Το οξυγόνο βέβαια βρίσκεται στην δομή του ηλεκτρολύτη, οπότε η αντίδραση στην άνοδο παίρνει τη μορφή:



[21]



Τα 5 ηλεκτροχημικά ενεργά είδη  $AlF_4^-$ ,  $AlF_5^{-2}$ ,  $AlF_6^{-3}$ ,  $Al_2O_2F_4^{2-}$  και  $2Al_2OF_6^{2-}$  υπακούν στις παρακάτω εξισώσεις ισορροπίας:



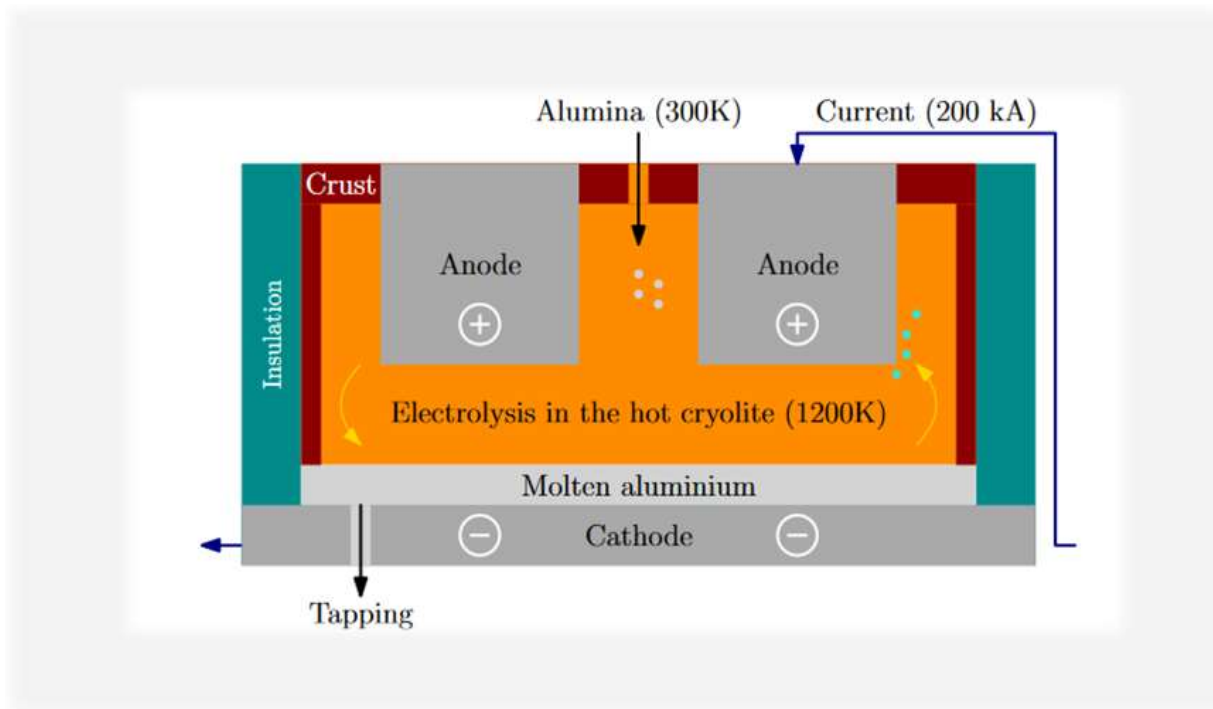
[15]

#### 2.5.6 Το φαινόμενο της ανόδου

Ένα σύνηθες βιομηχανικό φαινόμενο στις ηλεκτρολυτικές διεργασίες ιοντικών ~~συντηγμένων~~ αλάτων είναι το φαινόμενο της ανόδου. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση της αλουμίνας υποχωρήσει κάτω από το 2% και τότε η τάση στο κελί αυξάνεται ραγδαία από την περιοχή των 4.5V στα -40 έως -60V.[14] Η εκκίνηση του μηχανισμού του φαινομένου αυτού πραγματοποιείται στην επιφάνεια των σύνθετων ενώσεων φθοριούχου άνθρακα και καθώς η αλουμίνα μειώνεται η υπέρταση αυξάνεται.[21] Με την ανάπτυξη ολοένα και μεγαλύτερων φυσαλίδων στην άνοδο, η γωνία επαφής των φυσαλίδων με το γραφιτικό ηλεκτρόδιο μικραίνει. Τελικά κάποιες φυσαλίδες συγχωνεύονται δημιουργώντας μία μεγαλύτερη φυσαλίδα που καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της ανόδου. Λόγω του γεγονότος ότι η διεργασία χρησιμοποιεί πηγή συνεχούς δυναμικού, η ένταση του ρεύματος υποχωρεί και φτάνει σε μικρές τιμές. Καθώς όμως στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται πηγές σταθερής έντασης, η τάση αυξάνεται στα 30 V περίπου και διαπερνά το στρώμα αερίων μέσω διαφόρων μικρών ηλεκτρικών τόξων.

Στην ηλεκτρόλυση της αλουμίνας η σύσταση των αερίων στην άνοδο μεταβάλλεται, από την επίδραση αυτού του φαινομένου, από  $CO_2$  σε  $CO$ , με σημαντικές ποσότητες  $CF_4$  (3-25%) και μικρές ποσότητες  $C_2F_6$ . Η αυξημένη επιφανειακή τάση του λουτρού με την μείωση της αλουμίνας, μειώνει την διαβροχή του ηλεκτροδίου και μειώνει την γωνία επαφής των φυσαλίδων. Σε υπέρταση περίπου 1.2 V στο ηλεκτρόδιο δημιουργείται αρκετή δραστηριότητα φθοριούχων

ενώσεων ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση του φθορίου με τον άνθρακα. Οι σύνθετες ενώσεις φθοριούχου άνθρακα έχουν μικρή επιφανειακή ενέργεια και εντείνουν την μείωση της διαβροχής ενισχύοντας το φαινόμενο. Η λύση σε αυτό το βιομηχανικό πρόβλημα είναι η αποκατάσταση της συγκέντρωσης της αλουμίνιας και η καταστροφή του στρώματος των αερίων.



Εικόνα 2.7 Σχηματική αναπαράσταση του κελιού ηλεκτρόλυσης της μεθόδου Hall-Heroult.

[20]

# Κεφάλαιο 3

## Μοριακή προσομοίωση

### 3. Μοριακή προσομοίωση

#### 3.1 Εισαγωγή

Στο παρελθόν η διερεύνηση ενός συστήματος ή ενός φαινομένου γινόταν με την βοήθεια πειραματικών μεθόδων ή κάποιου θεωρητικού μοντέλου, το οποίο βασιζόμενο σε απλοποιήσεις, μπορούσε να περιγράψει ικανοποιητικά το υπό μελέτη πρόβλημα. Τα θεωρητικά μοντέλα ωστόσο, αδυνατούσαν να περιγράψουν με ακρίβεια το σύνολο των ιδιοτήτων του συστήματος οδηγώντας έτσι σε ένα χάσμα μεταξύ των μακροσκοπικών παρατηρήσεων και των μικροσκοπικών μηχανισμών που δρουν σε ένα σύστημα.

Η μοριακή δυναμική είναι μια μέθοδος προσομοίωσης με τη χρήση υπολογιστή για την ανάλυση της κίνησης ατόμων και μορίων. Τα άτομα και τα μόρια αφήνονται να αλληλεπιδράσουν για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα, δίνοντας μια εικόνα της δυναμικής “εξέλιξης” του συστήματος. Η μοριακή δυναμική συνέβαλε καθοριστικά σημαντικά στην ελαχιστοποίηση του χάσματος που δημιουργείται από τη χρήση των θεωρητικών μοντέλων. [22]

#### 3.2 Ιστορικά στοιχεία

Η εφαρμογή των μοριακών προσομοιώσεων σε συστήματα συμπυκνωμένης ύλης ξεκίνησε την δεκαετία του 1950 με την εισαγωγή δύο μεθόδων, της Monte Carlo (MC) και της Μοριακής Δυναμικής (MD). Η ταυτόχρονη εμφάνιση των δύο αυτών μεθόδων δεν ήταν τυχαία. Η δεκαετία του 1940 αποτέλεσε μια περίοδο κατά την οποία οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές είχαν αρχίσει να χρησιμοποιούνται για την επίλυση πολλών υπολογιστικών προβλημάτων που ξεπερνούσαν τις ανθρώπινες δυνατότητες. Ο δεύτερος παγκόσμιος πόλεμος και πιο συγκεκριμένα το πρόγραμμα Manhattan και η αποκρυπτογράφηση του κώδικα Enigma οδήγησαν στην ανάπτυξη εργαστηριακών υποδομών με υπολογιστές προηγμένης τεχνολογίας, οι οποίοι μετά το πέρας του πολέμου και λόγω του ακριβού τους κόστους συντήρησης μεταφέρθηκαν σε αστικές περιοχές με στόχο την αξιοποίησή τους. Αυτό το γεγονός αποτέλεσε και το έναυσμα για την επιστημονική τους εφαρμογή. Παρόλο που σήμερα οι μέθοδοι MD και MC μοιάζουν τετριμμένες

και προφανείς σαν διαδικασίες, η επιστημονική κοινότητα της δεκαετίας του 1950 άργησε να τις αποδεχτεί.

Η πρώτη επίσημη δημοσίευση αποτελεσμάτων που είχαν προκύψει από τεχνικές προσομοίωσης έγινε από τον Rahman, το 1964 και αφορούσε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής για ένα σύστημα Αργού (Ar), στην υγρή φάση. Ακολούθησε ο Loup Verlet, ο οποίος δημιούργησε μια μέθοδο αριθμητικής ολοκλήρωσης (τη μέθοδο Verlet), που προσέφερε σταθερότητα τιμών και έναν αλγόριθμο αποδοτικό ως προς τον χρόνο και ανέπτυξε τη λίστα γειτόνων Verlet. Η συμβολή των δύο αυτών εργαλείων ήταν καθοριστική για τη ραγδαία εξέλιξη του τομέα που ακολούθησε. Η πρώτη προσομοίωση που εισήγαγε επιτυχώς τα μόρια σαν δομές έγινε από τους Rahman και Stillinger σε ένα απλό σύστημα νερού στην υγρή φάση. Η αποκάλυψη πολλών μικροσκοπικών διεργασιών και μηχανισμών που διενεργούν σε αυτό το σύστημα, ανέδειξε τις δυνατότητες των μοριακών προσομοιώσεων να προσφέρουν στην επιστημονική εξέλιξη. Μερικά χρόνια αργότερα, το 1977, μια ομάδα επιστημόνων του CECAM (Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire) κατάφεραν να παράγουν την πρώτη προσομοίωση μιας απλής πρωτεΐνης.

Ακολούθησαν δύο σημαντικές εξελίξεις

- η ανάπτυξη της περιοριστικής μεθόδου (constraint method), η οποία διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην μελέτη σπάνιων φαινομένων και στον συνδυασμό της κλασικής μοριακής δυναμικής με την ηλεκτρονική δομή, και
- η ανάπτυξη των ολοκληρωτικών αλγορίθμων MTS (MULTIPLE TIME SCALE) η οποίοι επέτρεψαν την εισαγωγή διαφορετικών ειδών αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων του συστήματος.

Παράλληλα με την εξέλιξη των τεχνικών για την προσομοίωση βιοχημικών συστημάτων, οι εφαρμογές των μεθόδων αυτών εμφανίζονταν και σε άλλους επιστημονικούς κλάδους. Τεχνικές όπως η μεταβαλλόμενη Monte Carlo (variational Monte Carlo), η οποία αναπτύχθηκε για την περιγραφή κβαντικών συστημάτων πολλών σωμάτων, εξελίσσονταν παράλληλα με τις προαναφερθείσες μεθόδους, αλλά η υπολογιστική δυνατότητα των μηχανημάτων της εποχής δεν επέτρεπε την πραγματοποίησή τους. Αυτό ίσχυε μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1970 όπου οι Ceperley και Alder κατάφεραν να προσομοιώσουν κβαντικά συστήματα όπως το ηλεκτρονικό νέφος και το υδρογόνο σε υψηλές τιμές πίεσης.

Το 1980, ο H. C. Andersen, δημοσίευσε ένα έργο στο οποίο περιέγραφε τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να γίνει η επέκταση μιας προσομοίωσης σε ένα σύνολο σταθερής πίεσης. Ο Andersen κατάφερε να μετατρέψει τον όγκο σε μια δυναμική μεταβλητή και να ξεφύγει από τις κλασικές τεχνικές οι οποίες προσομοίωναν ένα σύστημα μόνο σε συνθήκες σταθερής ενέργειας. Στα βήματα του Andersen κινήθηκε και ο Nose ο οποίος δημιούργησε μια δυναμική μεταβλητή επιτρέποντας την προσομοίωση σε σταθερή θερμοκρασία. Οι δύο αυτές καινοτομίες ονομάστηκαν βαροστάτης Andersen και θερμοστάτης Nose-Hoover αντίστοιχα.

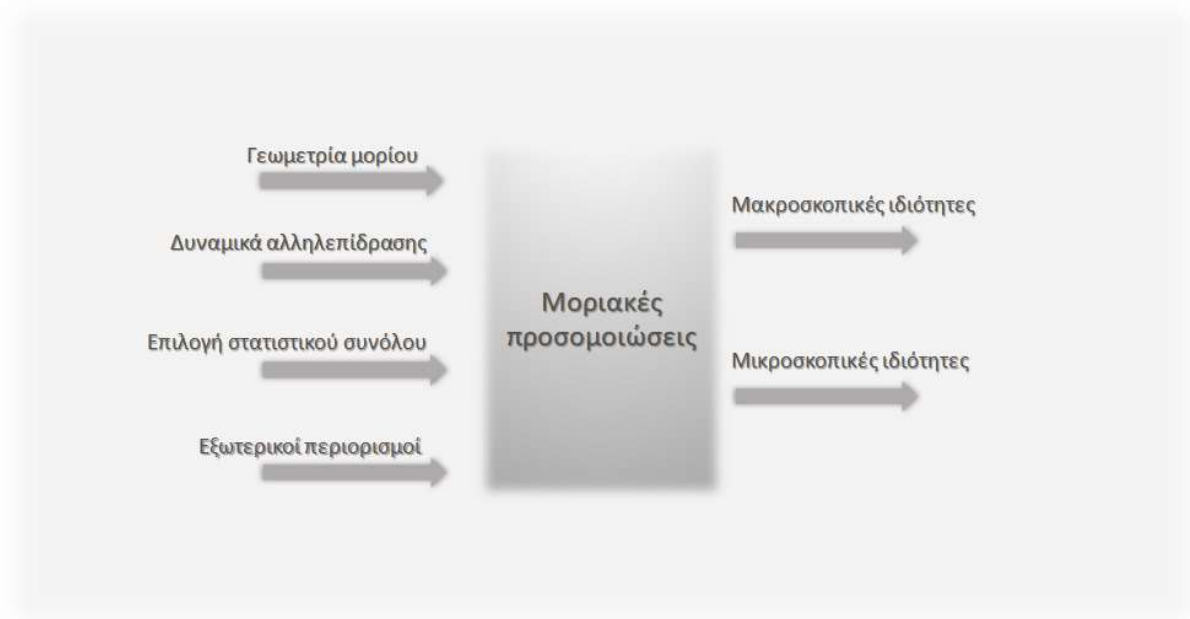
Τέλος, το 1985 προτάθηκε από τους Car και Parrinello ένας τρόπος συνδυασμού της μοριακής δυναμικής με την ηλεκτρονική δομή με την βοήθεια της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Η ιδέα του συνδυασμού της πραγματικής δυναμικής των ιόντων με την φανταστική δυναμική των ηλεκτρονιακών βαθμών ελευθερίας αποτελούσε όχι μόνο μια καινοτόμα τεχνική προσομοίωσης, αλλά και μια γέφυρα μεταξύ δύο επιστημονικών κοινοτήτων που μέχρι τότε παρέμεναν διαφοροποιημένες, της κοινότητας των μοριακών προσομοιώσεων που χρησιμοποιούσε κατά βάση τις αρχές της στατιστικής μηχανικής και της κοινότητας της φυσικής των στερεών σωμάτων και της κβαντικής χημείας, η οποία λειτουργούσε βάση υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής.[23]

Σήμερα οι μοριακές προσομοιώσεις αποτελούν ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο εργαλείο που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση θεωρητικών μοντέλων και σαν εναλλακτική προσέγγιση απέναντι στις ακριβείς και χρονοβόρες πειραματικές μεθόδους.[22]

### 3.3 Γενικά στοιχεία

Εν συντομία, οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να περιγραφούν ως υπολογιστική στατιστική μηχανική, δηλαδή αριθμητικές μέθοδοι που σε συνδυασμό με τις δυνατότητες που προσφέρουν οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές χρησιμοποιούνται για την επίλυση φυσικοχημικών προβλημάτων.[23]

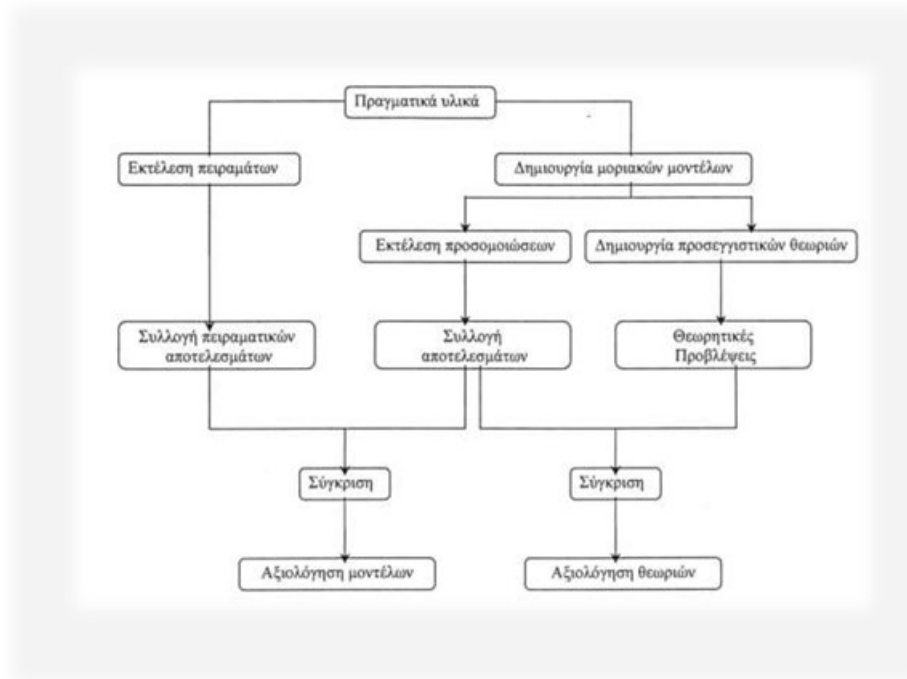
Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται μια τυπική απεικόνιση των δεδομένων και των αποτελεσμάτων των μοριακών προσομοιώσεων:



Εικόνα 3.1 Απεικόνιση της διαδικασίας τροφοδότησης δεδομένων και παραγωγής αποτελεσμάτων.[22]

Χρησιμοποιώντας τις αρχές της στατιστικής μηχανικής και πληροφορίες σχετικά με την γεωμετρία και την μορφή των αλληλεπιδράσεων σε ένα σύστημα πραγματοποιείται η εξερεύνηση της μικροσκοπικής συμπεριφοράς του και αποκαλύπτονται οι λεπτομέρειες οι οποίες περνούν απαρατήρητες από τις παραδοσιακές μεθόδους.[24]

Η σύνδεση μεταξύ των προσομοιώσεων, του πειράματος και της θεωρίας περιγράφεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα ροής προσομοιωτικής, πειραματικής και θεωρητικής διαδικασίας.

Εδώ απεικονίζεται ξεκάθαρα η δυνατότητα χρήσης των προσομοιώσεων για την αξιολόγηση μοριακών μοντέλων και θεωρητικών προβλέψεων, και η αξιοποίηση τους σαν εναλλακτικές προσεγγίσεις στις πειραματικές μετρήσεις.[22]

Οι μοριακές προσομοιώσεις χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις στοχαστικές μεθόδους και τις ντετερμινιστικές μεθόδους. Οι στοχαστικές καλύπτονται κατά κόρον από την μέθοδο Monte Carlo (MC)[25], ενώ οι ντετερμινιστικές από την μέθοδο της μοριακής δυναμικής Molecular Dynamics (MD)[26].[27]

### 3.4 Μέθοδος Monte Carlo (MC)

Η τεχνική Monte Carlo αναπτύχθηκε από τους von Neumann, Ulam και Metropolis την δεκαετία του 1940 με σκοπό την μελέτη της διάχυσης νετρονίων σε υλικά που έχουν συντηχθεί.[22] Η μέθοδος παράγει έναν μεγάλο αριθμό διατάξεων για συστήματα σε κατάσταση ισορροπίας και σε ένα συγκεκριμένο στατιστικό σύνολο. Για κάθε διάταξη γίνονται τυχαίες αλλαγές στις θέσεις των σωματιδίων μαζί με τον προσανατολισμό τους για να δημιουργηθεί μια καινούργια και στο



τέλος λαμβάνεται ο μέσος όρος από όλες τις δομές που έχουν παραχθεί. Ο αλγόριθμος μέσω του οποίου πραγματοποιούνται οι μετατοπίσεις των σωματιδίων και οι νέες διατάξεις καταχωρούνται ή απορρίπτονται, ονομάζεται "Metropolis" και πήρε το όνομα του από τον βασικό ερευνητή που συνέβαλε στην ανάπτυξη του. Για να καταχωρηθεί μια νέα διάταξη και να συμπεριληφθεί στον τελικό μέσο όρο πρέπει να ελεγχθεί η ενεργειακή μεταβολή του συστήματος κατά την δημιουργία της, δηλαδή όταν από το βήμα  $n$  στο βήμα  $n+1$  η νέα διάταξη λαμβάνει την μορφή της ο αλγόριθμος ελέγχει αν η συνολική δυναμική ενέργεια στο σύστημα μεταβλήθηκε. Αν η ενέργεια μειώθηκε τότε η νέα διάταξη καταχωρείται, αν η ενέργεια αυξήθηκε τότε η διάταξη απορρίπτεται και η δομή επιστρέφει στην μορφή που είχε στο βήμα  $n$ , ώστε να γίνει εκ νέου τυχαία μετατόπιση των σωματιδίων.[27] Η απλότητα, η ευελιξία κατά την δειγματοληψία και η ικανότητα προσομοίωσης με διαφορετικά στατιστικά σύνολα αποτελούν κάποια κύρια πλεονεκτήματα της προσομοίωσης με την μέθοδο Monte Carlo.[24]

### 3.5 Μέθοδος Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics - MD)

Χρησιμοποιώντας απλούς όρους, η μοριακή δυναμική μπορεί να περιγραφεί ως "εντοπισμός σωματιδίων". Αποτελεί μια μέθοδο για τον υπολογισμό των ατομικών τροχιών σε ένα σύστημα που αποτελείται από  $N$  σωματίδια, μέσω άμεσης αριθμητικής ολοκλήρωσης των κινητικών νόμων του Νεύτωνα, ορθού καθορισμού του δυναμικού που διέπει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και κατάλληλων αρχικών και οριακών συνθηκών.[28]

Οι μέθοδοι μοριακής δυναμικής μπορούν να διαχωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες, βάση του τρόπου με τον οποίο κάθε μια αντιμετωπίζει την ηλεκτρονική δομή και κατανομή του συστήματος. Όταν το μοντέλο αντιμετωπίζει τα άτομα με την κλασική προσέγγιση, δηλαδή λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη θέση τους και την ορμή τους, τότε ονομάζεται κλασική μοριακή δυναμική. Όταν το μοντέλο αντιμετωπίζει ξεχωριστά τους ιοντικούς και τους ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας τότε ονομάζεται *ab initio*. Η παρούσα εργασία χρησιμοποιεί την μέθοδο της κλασικής μοριακής δυναμικής.[28]

Ο στόχος των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι ο υπολογισμός των θέσεων όλων των σωματιδίων στο σύστημα σε διάφορες χρονικές στιγμές μετά την έναρξη της προσομοίωσης. Η μέθοδο αυτή διαφέρει από την Monte Carlo ως προς το γεγονός ότι η μοριακή δυναμική επιτρέπει την παρακολούθηση της τροχιάς των σωματιδίων, δηλαδή την γνώση της θέσης τους

και της ταχύτητας τους, με την πάροδο του χρόνου και δεν δίνει απλά μια διάταξη των σωματιδίων αυτών στο χώρο. Αυτό αποτελεί και το βασικό πλεονέκτημα της, δηλαδή η ταυτόχρονη μελέτη της μικροδομής του συστήματος μαζί με την παροχή πληροφοριών σχετικά με τις δυναμικές του ιδιότητες. [28]

Η εκτέλεση μιας μοριακής προσομοίωσης αποτελείται από τα παρακάτω βασικά στάδια:

1. Αρχική κατάσταση: Καθορισμός του γεωμετρικού μοντέλου της προσομοίωσης, καθορισμός των αρχικών θέσεων και των αρχικών ταχυτήτων των ατόμων.

2. Υπολογισμός δυνάμεων: Υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας όλων των ατομικών ζευγών και κατά επέκταση της δυναμικής ενέργειας σε κάθε σωματίδιο. Στη συνέχεια παραγωγή της δυναμικής ενέργειας για τον υπολογισμό της δύναμης που δέχεται κάθε σωματίδιο.

3. Επίλυση εξίσωσης του Νεύτωνα: Λαμβάνοντας υπόψη των δεύτερο νόμο του Νεύτωνα ( $F = m \cdot a$ ) και έχοντας υπολογίσει τις δυνάμεις που ασκούνται σε κάθε σωματίδιο μπορούμε να επιλύσουμε την εξίσωση βρίσκοντας την επιτάχυνση.

4. Ενημέρωση της διάταξης: Χρησιμοποιείται ένας αλγόριθμος ολοκλήρωσης για την εύρεση των θέσεων και των ταχυτήτων την χρονική στιγμή  $t(0)+dt$  μετά από την εκκίνηση της προσομοίωσης. Οι θέσεις και οι ταχύτητες των σωματιδίων ενημερώνονται με τα νέα δεδομένα που υπολογίστηκαν.

[28]

Μετά το πέρας του σταδίου 4, οι νέες θέσεις και ταχύτητες αντιμετωπίζονται ως μια νέα αρχική κατάσταση και τα στάδια 2 έως 4 επαναλαμβάνονται όσες φορές χρειαστεί για να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση των μηχανισμών του συστήματος.

Στο παρακάτω διάγραμμα ροής απεικονίζονται τα στάδια μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής:



Εικόνα 3.3 Περιγραφή των σταδίων των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.

[28]

### 3.5.1 Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η κλασική μοριακή δυναμική βασίζεται στην εφαρμογή τριών βασικών αρχών που προκύπτουν από την προσέγγιση Born-Oppenheimer:

- Τα ηλεκτρόνια μένουν στην θεμελιώδη τους κατάσταση
- Το ηλεκτρονιακό νέφος είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο γύρω από τα σωματίδια
- Όταν τα σωματίδια μετατοπίζονται, η δυναμική των ηλεκτρονίων και η ηλεκτρονιακή δομή γύρω τους προσαρμόζονται στιγμιαία.

Με βάση την προσέγγιση αυτή, η περιγραφή της δυναμικής των ηλεκτρονίων εγκαταλείπεται και όλες οι ιδιότητες του συστήματος προκύπτουν από την σχετική θέση των σωματιδίων στο κελί προσομοίωσης. [24], [27]

Η δυναμική οποιουδήποτε συστήματος περιγράφεται από την χρονικά εξαρτώμενη εξίσωση του Schrodinger:

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad [3.1]$$

Στην εξίσωση [3.1] το  $H$  συμβολίζει την συνάρτηση Hamilton, δηλαδή το άθροισμα δυναμικής και κινητικής ενέργειας. Το  $\psi$  συμβολίζει την κυματοσυνάρτηση. Το  $\hbar = h/2\pi$ , όπου  $h$  η σταθερά του Planck.

Η κυματοσυνάρτηση περιλαμβάνει όλα τα σωματίδια του συστήματος και αποτελεί μια συνάρτηση των συντεταγμένων και των ορμών των πυρήνων και των ηλεκτρονίων. Λόγω λοιπόν της πολύ μικρότερης μάζας και των πολύ μεγαλύτερων ταχυτήτων που έχουν τα ηλεκτρόνια, θεωρούμε πως ακολουθούν τις κινήσεις των πυρήνων στιγμιαία. Κάνοντας αυτήν την προσέγγιση (Born-Oppenheimer) η συνολική κυματοσυνάρτηση  $\psi_{total}$  χωρίζεται στις:  $\psi_n$  όπου είναι η κυματοσυνάρτηση των πυρήνων και στην  $\psi_e$  που αποτελεί την κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονιακού νέφους.

Η συνολική κυματοσυνάρτηση λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:

$$\psi_{total}(R,r) = \psi_n(R)\psi_e(R,r) \quad [3.2]$$

Στην εξίσωση [3.2] οι μεταβλητές  $R$  και  $r$  αποτελούν τις συντεταγμένες και τις ορμές των πυρήνων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

Ως αποτέλεσμα της προσέγγισης Born-Oppenheimer η κυματοσυνάρτηση χωρίστηκε σε δύο σε δύο διακριτούς όρους, έναν χρονικά εξαρτώμενο που περιγράφει την κίνηση των πυρήνων και έναν ανεξάρτητος του χρόνου που περιγράφει την δυναμική των ηλεκτρονίων. Έτσι η ηλεκτρονιακή δυναμική του συστήματος δεν αλλάζει με την πάροδο του χρόνου και κατά επέκταση με την κίνηση των σωματιδίων. [30]

### 3.5.2 Η αρχική κατάσταση

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί χωρίς τον καθορισμό της αρχικής κατάστασης του συστήματος. Οι δύο βασικές προϋποθέσεις για την εκκίνηση της προσομοίωσης είναι ο καθορισμός των αρχικών συντεταγμένων και των αρχικών ταχυτήτων όλων των σωματιδίων του συστήματος. Επιπλέον αναγκαία είναι η ύπαρξη ενός μοντέλου που θα περιγράψει τη γεωμετρία των ατόμων και τα είδη και τις μορφές των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η αναπαράσταση του φαινομένου που μελετάται εξαρτάται τόσο από την φύση του συστήματος όσο και από τις ιδιότητες που επιδιώκουμε να υπολογίσουμε μέσω της προσομοίωσης.

Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι για την αναπαράσταση των ατόμων στο σύστημα:

- Το μοντέλο διακριτών ατόμων (Explicit Atom Model - EA), στο οποίο κάθε άτομο θεωρείται ένα ανεξάρτητο, σφαιρικό κέντρο αλληλεπίδρασης.
- Το μοντέλο ενοποιημένων ατόμων (United Atom Model - UA), στο οποίο ομάδες ατόμων, οι οποίες έχουν καθοριστεί πριν την εκκίνηση της προσομοίωσης, αντιμετωπίζονται ως ένα ενιαίο σφαιρικό κέντρο αλληλεπίδρασης.

Σε κάθε περίπτωση που είναι δυνατή η αναπαράσταση του συστήματος με την μέθοδο των ενοποιημένων ατόμων, χωρίς να υπάρχει παράλειψη πληροφοριών σχετικά με την δομή του, αυτή προτιμάται καθώς μειώνει σημαντικά τον αριθμό βαθμών ελευθερίας που εξετάζονται και κατά συνέπεια το σχετικό υπολογιστικό κόστος της προσομοίωσης.[22]. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται το μοντέλο των διακριτών ατόμων.

### 3.5.3 Υπολογισμός των δυνάμεων - Το δυναμικό πεδίο

Το δυναμικό πεδίο αποτελεί ίσως το σημαντικότερο μέρος μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής. Το δυναμικό πεδίο περιγράφει

- τα είδη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ζευγών των ατόμων του συστήματος
- τις μαθηματικές εξισώσεις που διέπουν την κάθε αλληλεπίδραση.

Στόχος είναι ο υπολογισμός την δυναμικής ενέργειας μεταξύ κάθε ζεύγους ατόμων και στην συνέχεια ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας κάθε σωματιδίου. Η συνολική δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο προκύπτει από τον υπολογισμό της πρώτης αρνητικής παραγώγου της δυναμικής του ενέργειας.

$$F(r) = -dU/dr [3.3]$$

Στην εξίσωση [3.3], η μεταβλητή  $r$  αποτελεί την απόσταση του κάθε σωματιδίου από το κέντρο του συστήματος συντεταγμένων ( $3N$ ) που έχουμε θέσει για το κελί προσομοίωσης και έχει προκύψει, όπως προαναφέρθηκε, από τον καθορισμό των αρχικών συντεταγμένων. [24],[28]

Η γενική έκφραση της δυναμικής ενέργειας σε ένα άτομο έχει ως ακολούθως:

$$U(r^{3N}) = \sum_{j=1}^N U_1(r_j) + \sum_{i<j}^N U_2(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k}^N U_3(r_i, r_j, r_k) \dots [3.4]$$

Στην εξίσωση [3.4]: Ο πρώτος όρος αποτελεί την δυναμική ενέργεια από τις αλληλεπιδράσεις ενός σώματος, ο δεύτερος από τις αλληλεπιδράσεις δύο σωμάτων και ο τρίτος όρος από τις αλληλεπιδράσεις τριών σωμάτων κτλ.

Ο όρος που αναπαριστά τις αλληλεπιδράσεις ενός σώματος, έχει ισχύ μόνο όταν το σύστημα που προσομοιώνεται βρίσκεται υπό την επήρεια ενός εξωτερικού πεδίου δυνάμεων. Στα περισσότερα συστήματα, η χρήση μόνο του δεύτερου όρου είναι αρκετή για να επιτευχθεί μια ικανοποιητική προσέγγιση της δυναμικής ενέργειας κάθε σωματιδίου και η προσθήκη παραπάνω όρων κρίνεται απαραίτητη μόνο σε

- πολύπλοκα συστήματα με σύνθετες μορφές αλληλεπιδράσεων
- περιπτώσεις που η χρήση μόνο του όρου αλληλεπίδρασης δύο σωμάτων δεν ικανοποιεί τις απαιτήσεις που έχουν τεθεί στις προδιαγραφές της προσομοίωσης. [28],[29]

Τα είδη των αλληλεπιδράσεων που συνεισφέρουν στην δυναμική ενέργεια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις δεσμικές και τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Για να μπορέσουν να διαχωριστούν αυτές οι δύο μορφές αλληλεπιδράσεων πρέπει να εισαχθεί στο μοντέλο μια ακτίνα αποκοπής, δηλαδή μια ορισμένη απόσταση μεταξύ δύο σωματιδίων που αν ξεπεραστεί και τα

σωματίδια απομακρυνθούν θεωρούνται πλέον μη δεσμευμένα και οι αλληλεπιδράσεις τους μη-δεσμικές.[24]

### 3.5.3.1 Μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Οι δύο βασικές μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι η αλληλεπίδραση Coulomb και η αλληλεπίδραση Van der Waals.

Στην περίπτωση των δυνάμεων Van der Waals άτομα έλκονται σε μικρές αποστάσεις και απωθούνται όταν βρίσκονται πολύ κοντά. Ο μαθηματικός τύπος υπολογισμού της συνεισφοράς των αλληλεπιδράσεων Van der Waals στην δυναμική ενέργεια ενός ατόμου είναι ο ακόλουθος:

$$U_{vdw}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6] \quad [3.5]$$

Στον τύπο [3.5]: Οι παράμετροι  $\varepsilon$  και  $\sigma$  εξαρτώνται από το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση.

Στην περίπτωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή των αλληλεπιδράσεων Coulomb, τα άτομα με όμοιο φορτίο απωθούνται και τα άτομα με διαφορετικό φορτίο έλκονται. Η μαθηματική έκφραση της δυναμικής ενέργειας σε αυτού του είδους την αλληλεπίδραση έχει την εξής μορφή:

$$U_{cb}(r_{ij}) = -(1/4\pi\epsilon_0)(q_1q_2/r_{ij}) \quad [3.6]$$

Το άθροισμα όλων των επιμέρους μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων αποτελεί έναν από τους δύο όρους στην εξίσωση της συνολικής δυναμικής ενέργειας του σωματιδίου που θα παρουσιαστεί σε επόμενη παράγραφο.[24],[27]

### 3.5.3.2 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Λαμβάνοντας υπόψη την έννοια της ακτίνας αποκοπής που εισήχθη στην προηγούμενη παράγραφο, οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να οριστούν ως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατομικών ζευγών που η απόσταση τους είναι μικρότερη από την ακτίνα αποκοπής.

Οι δεσμικές αντιδράσεις περιγράφονται από ένα εννοιολογικά “μηχανικό” μοντέλο. Για την ευκολότερη περιγραφή των αρχών που διέπουν αυτό το μοντέλο, θεωρούμε πως ανάμεσα στα γειτονικά άτομα βρίσκονται δεσμοί, οι οποίοι λειτουργούν σαν ελατήρια με αμελητέο πάχος και με διεύθυνση πάνω στην ευθεία της απόστασης μεταξύ των σωματιδίων. Οι δεσμοί αυτοί βάση της θεώρησης που πραγματοποιήσαμε έχουν ένα φυσικό μήκος  $r_0$  και η αναγκαία ενέργεια για την επιμήκυνση ή την συμπίεση τους περιγράφεται από τον νόμο του Hooke για ένα ιδανικό ελατήριο. Η δυναμική ενέργεια λοιπόν που προκύπτει από την εξέταση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων σε ένα σωματίδιο είναι συνάρτηση της κάμψης, της επιμήκυνσης-συμπίεσης, στρέψης των δεσμών και της ενέργειας που προκύπτει από τις “ακατάλληλες” (improper) γωνίες.

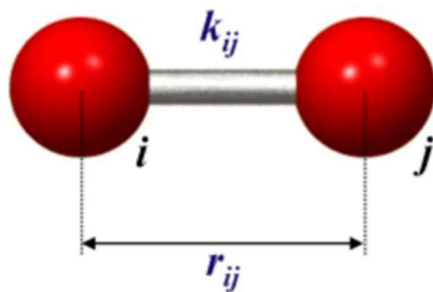
Η συνολική έκφραση της δυναμικής ενέργειας δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι η εξής:

$$U_{bond} = \sum_{bonds} U_{stretch} + \sum_{angles} U_{bend} + \sum_{dihedrals} U_{torsion} + \sum_{dihedrals} U_{improper} \quad [3.7]$$

[32],[33]

Έκταση δεσμών (bond stretching): Ο όρος αυτός συμβολίζει την ενέργεια που απαιτείται για την επιμήκυνση ή την συμπίεση του δεσμού και εκφράζεται μαθηματικά ως ακολούθως:

$$U_{stretch}(r_{ij}) = 1/2 k_{s,ij} (r_{ij} - r_0)^2 \quad [3.8]$$

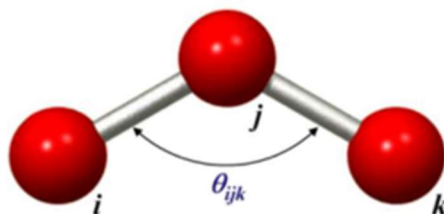


Εικόνα 3.4 Γραφική απεικόνιση μιας δεσμικής αλληλεπίδρασης και του άξονα στον οποίο εφαρμόζεται η έκταση του (bond stretching).



Κάμψη δεσμών (bond bending): Ο όρος αυτός συμβολίζει την ενέργεια που απαιτείται για την μεταβολή της φυσικής γωνίας  $\theta^0$  του δεσμού και περιγράφεται επίσης από τον νόμο του Hooke με τον ακόλουθο τρόπο:

$$U_{bend}(\theta_{ij}) = 1/2k_{b,ijk}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad [3.9]$$

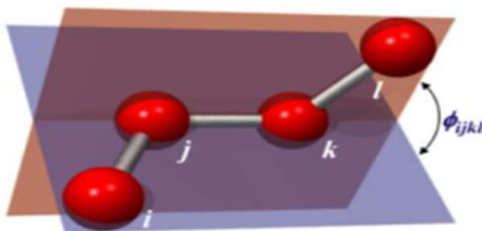


Εικόνα 3.5: Γραφική απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται η κάμψη ενός δεσμού.

Στρέψη δεσμού (bond torsion): Ο τρίτος όρος αντιπροσωπεύει την ενέργεια από την γωνία δύο επιπέδων που ορίζονται από τα άτομα τριών διαδοχικών δεσμών (περιστροφή δύο δεσμών γύρω από τον κεντρικό δεσμό) (dihedral torsions) και εκφράζεται βάση του παρακάτω μαθηματικού τύπου:

$$U_{torsion}(\phi_{ijkl}) = k_t [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi_0)] \quad [3.10]$$

Στον τύπο [3.10] η  $k_t$  είναι μια σταθερά που εξαρτάται από το σύστημα, η  $\phi_{ijkl}$  την δίδεξη γωνία και η  $n$  την πολλαπλότητα.

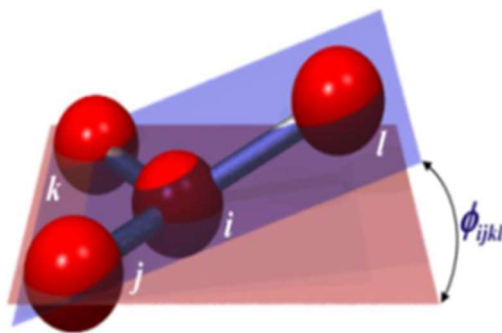


Εικόνα 3.6 Οπτική απεικόνιση της στρέψης της δίδεξης γωνίας μεταξύ τεσσάρων ατόμων.

Ακατάλληλα δίδετρα: Ο όρος αυτός αναφέρεται σε μία ιδιαίτερη κατηγορία δίδεδρων γωνιών, τις improper δίδεδρες γωνίες (improper dihedral angles) και συμβολίζει την ενέργεια που απαιτείται

για την παραμόρφωση της ομάδας ατόμων από την κατάσταση ισορροπίας. Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει αυτήν την αλληλεπίδραση είναι το ακόλουθο:

$$U_{im.dih}(\zeta_{ijkl}) = 1/2k_{ijkl}(\zeta_{ijkl} - \zeta_0)^2 \quad [3.11]$$



Εικόνα 3.7: Οπτική απεικόνιση της “ακατάλληλης” δиеδρης γωνίας και της μεταβολής της.

Οι περισσότερες παράμετροι για τις εξισώσεις που εκφράζουν τα διάφορα είδη αλληλεπιδράσεων λαμβάνονται από πειραματικά δεδομένα και θεωρητικά μοντέλα. Οι γωνίες και τα μήκη των δεσμών λαμβάνονται από κρυσταλλογραφικά δεδομένα και οι σταθερές για την κάθε αλληλεπίδραση προκύπτουν από πειραματικές σπεκτροσκοπικές μεθόδους. Τέλος, τα φορτία των σωματιδίων προκύπτουν από μετρήσεις κβαντικής χημείας και οι παράμετροι για το μοντέλο της αλληλεπίδρασης Van der Waals, όσον αφορά την συμπεριφορά κατά τη διάχυση, το ιξώδες και την θερμοκρασία εξάτμισης των σωματιδίων που συμμετέχουν στο μοντέλο, προκύπτουν από τη σχετική βιβλιογραφία. [24],[27],[31]

6-9 van der Waals		$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
6-12 van der Waals		$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
Electrostatic		$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$
Quadratic bond-stretching		$u_{ij}^s(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - b_{ij})^2$
Morse bond-stretching		$u_{ij}(r_{ij}) = k \left( 1 - e^{-a(r_{ij} - r_0)} \right)^2$
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 3.8: Μοντέλα αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιούνται σε κλασικά δυναμικά πεδία.

Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις [3.5], [3.6] και [3.7] μπορούμε να περιγράψουμε την συνολική δυναμική ενέργεια σε ένα σωματίδιο:

$$U_{total} = U_{bond} + U_{vdw} + U_{cb} = \sum_{bonds} U_{stretch} + \sum_{angles} U_{bend} + \sum_{dihedrals} U_{torsion} + \sum_{dihedrals} U_{improper} + \sum_{nonbond} U_{vdw}$$

$$\sum_{nonbond} U_{cb} \quad [3.12]$$

[24]

#### 3.5.4 Ελαχιστοποίηση της ενέργειας

Ο σχεδιασμός του μοριακού συστήματος συνήθως περιέχει σφάλματα, όπως οι περιπτώσεις στις οποίες κάποια άτομα βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Η λύση είναι η διόρθωση των γεωμετρικών-δομικών σφαλμάτων του μοντέλου και η αφαίρεση της ενεργειακής περίσσειας που προκύπτει από αυτά. Η διαδικασία της ελαχιστοποίησης της ενέργειας (energy minimization) λοιπόν έχει ως σκοπό την αναδιάταξη των σωματιδίων του συστήματος διασφαλίζοντας την αξιοπιστία των τελικών αποτελεσμάτων. Η αναδιάταξη των σωματιδίων γίνεται με κριτήριο την ελαχιστοποίηση της ολικής δυναμικής ενέργειας του συστήματος, δηλαδή της εξίσωσης [3.12].

Μεγέθη που χρησιμοποιούνται ως κριτήριο για την ολοκλήρωση της διαδικασίας προσομοίωσης είναι η μέγιστη ανοχή στην ενέργεια (etol), η μέγιστη ανοχή στη δύναμη (ftol), ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων (maxiter) και ο μέγιστος αριθμός υπολογισμού δυνάμεων και κατανάλωσης ενέργειας (maxeval). Η διαδικασία ελαχιστοποίησης της ενέργειας ολοκληρώνεται όταν η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο επαναλήψεων είναι μικρότερη του etol, η συνολική δύναμη μικρότερη του ftol ή έχει ξεπεραστεί η ορισμένη τιμή maxeval.[31]

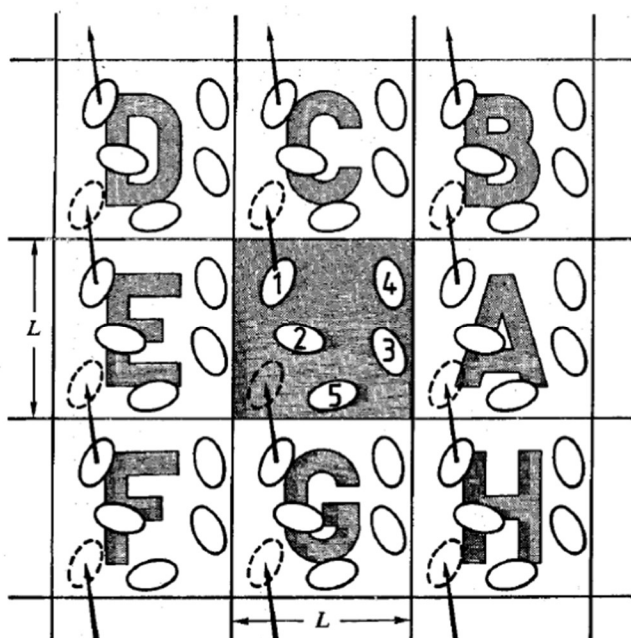
#### 3.5.5 Οριακές συνθήκες κελιού προσομοίωσης MD

Τα συνήθη συστήματα μοριακής δυναμικής περιλαμβάνουν συνήθως  $10^3$  έως  $10^4$  κέντρα αλληλεπίδρασης. Για να μειωθούν οι απαιτήσεις σε υπολογιστικό φόρτο, συνήθως προτιμώνται μικρότερα σε έκταση συστήματα τα οποία μπορούν να δώσουν μια αντιπροσωπευτική προσέγγιση των ιδιοτήτων που μελετώνται. [32]

Το κελί προσομοίωσης μπορεί να λάβει δύο μορφές, είτε να διαθέτει πεπερασμένα όρια είτε να μην υπάρχουν φυσικά όρια για να περιορίσουν την κίνηση των σωματιδίων. Ένας βασικός λόγος για την τοποθέτηση ορίων σε ένα κελί είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των σωματιδίων του συστήματος παρουσία ενός φυσικού εμποδίου με συγκεκριμένες ιδιότητες ή στην περίπτωση που απαιτείται το σύστημα να είναι απομονωμένο. Στην περίπτωση που το φαινόμενο που μελετάται δεν απαιτεί κάποια από τις παραπάνω συμβάσεις τότε είναι προτιμότερο τα σωματίδια να κινούνται ελεύθερα μέσα σε έναν μη πεπερασμένο χώρο προσομοίωσης. Η εφαρμογή της

πρακτικής των μη πεπερασμένων ορίων εισάγεται στις προσομοιώσεις με την τεχνική των περιοδικών οριακών συνθηκών.

Η μέθοδος των περιοδικών οριακών συνθηκών απαιτεί τον καθορισμό μιας στοιχειώδους κυψελίδας η οποία ονομάζεται πρωτεύον κουτί προσομοίωσης και μέσω της επανάληψης του στις τρεις διαστάσεις δημιουργείται ένα μη πεπερασμένο περιβάλλον προσομοίωσης.[31] Στην πράξη, κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης όταν ένα άτομο μετακινείται προς μια έδρα του πρωτεύοντος κουτιού και την διαπερνάει, ένα περιοδικό του είδωλο, δηλαδή ένα τέλει αντίγραφο του σωματιδίου, εισέρχεται από την διαμετρικά απέναντι έδρα του κουτιού. Οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων με τα υπόλοιπα άτομα σε αυτήν την μέθοδο καθορίζονται από την σύμβαση του πλησιέστερου ειδώλου, είτε βρίσκονται στο πρωτεύον κουτί προσομοίωσης είτε σε κάποια από τις περιοδικές του εικόνες. Για να μπορέσει να τεθεί σε ισχύ αυτή η αρχή, η γεωμετρία του συστήματος πρέπει να υπακούει στον παρακάτω περιορισμό  $r_c < L/2$ , όπου το  $r_c$  συμβολίζει την ακτίνα αποκοπής του δυναμικού πεδίου που αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο και  $L$  αποτελεί την διάσταση του πρωτεύοντος κουτιού προσομοίωσης (και των εικόνων του).[32] Η γεωμετρία του πρωτεύοντος κουτιού είναι ενός πολυέδρου που μπορεί να επαναληφθεί σε τρεις διαστάσεις και συνήθως επιλέγεται ένα τρικλινές κουτί με τρία μοναδιαία διανύσματα κατεύθυνσης  $a, b, c$ . [33]



Εικόνα 3.9: Γραφική απεικόνιση των περιοδικών οριακών συνθηκών και της διάστασης του πρωτεύοντος κουτιού προσομοίωσης και των εικόνων του.

### 3.5.6 Λίστα κελιού (cell list) και λίστα γειτόνων (neighbor list)

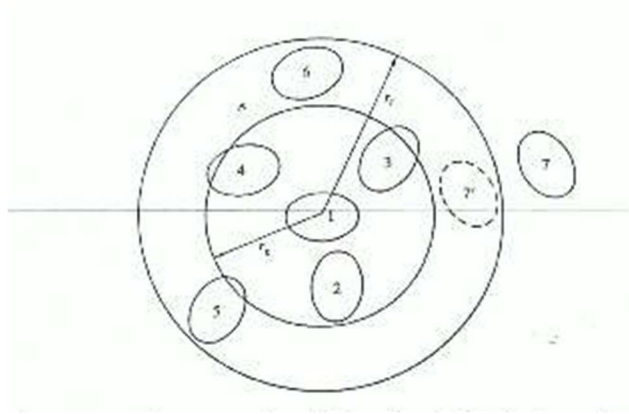
Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, το δυναμικό πεδίο αποτελεί ίσως το σημαντικότερο μέρος των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής και μέσω αυτού γίνεται και ο υπολογισμός των δυνάμεων που δρουν στα σωματίδια. Ο αλγόριθμος του επαναληπτικού υπολογισμού του δυναμικού πεδίου, είναι το στάδιο που απαιτεί το μεγαλύτερο μέρος της υπολογιστικής ισχύος των χρησιμοποιούμενων υποδομών. Για αυτό η μείωση της ποσότητας των δεδομένων και η αποδοτικότητα του τρόπου προσέγγισης των αλληλεπιδράσεων αποτελούν θέματα εξέχουσας σημασίας για την μοριακή δυναμική.[34]

Σε μεγάλα συστήματα, στα οποία το μέγεθος του κελιού προσομοίωσης είναι κατά πολύ μεγαλύτερο της ακτίνας αποκοπής, οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι πιθανό να ξεπεράσουν την ακτίνα αυτή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο αποδοτικός εντοπισμός των γειτονικών σωματιδίων είναι (ένας ακόμη) καθοριστικός παράγοντας για την μείωση της υπολογιστικής ενέργειας. Οι βασικές μέθοδοι για την εύρεση γειτονικών σωματιδίων είναι δύο: η λίστα γειτόνων Verlet και η λίστα κελιών.[33]

Για την εφαρμογή της λίστας γειτόνων Verlet πρέπει να εισαχθεί στο σύστημα μια δεύτερη ακτίνα αποκοπής, μεγαλύτερη από αυτήν που ήδη χρησιμοποιείται για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι αλληλεπιδράσεις, δεσμικές και μη-δεσμικές που πρέπει να ληφθούν υπόψη για το κάθε σωματίδιο καταγράφονται σε μια λίστα γειτόνων, η οποία περιέχει τα άτομα εντός της ακτίνας αποκοπής που εισήχθη για αυτόν τον σκοπό. Δεδομένου ότι οι θέσεις των ατόμων μεταβάλλονται με κάθε βήμα ολοκλήρωσης, έτσι και η λίστα γειτόνων πρέπει να ανακατασκευάζεται. Η μέθοδος όμως της λίστας γειτόνων Verlet επιτρέπει την ανακατασκευή της λίστας κάθε 10 με 20 βήματα ολοκλήρωσης χρησιμοποιώντας την τεχνική του “φλοιού”. Η εν λόγω τεχνική επεκτείνει την ακτίνα αποκοπής της μεθόδου Verlet και το σύστημα, εξετάζοντας την μέγιστη ταχύτητα των σωματιδίων, μπορεί να προβλέψει ποια άτομα πρέπει να εξεταστούν στα επόμενα βήματα ολοκλήρωσης. Η ανακατασκευή της λίστας γίνεται όταν ικανοποιείται το κριτήριο:

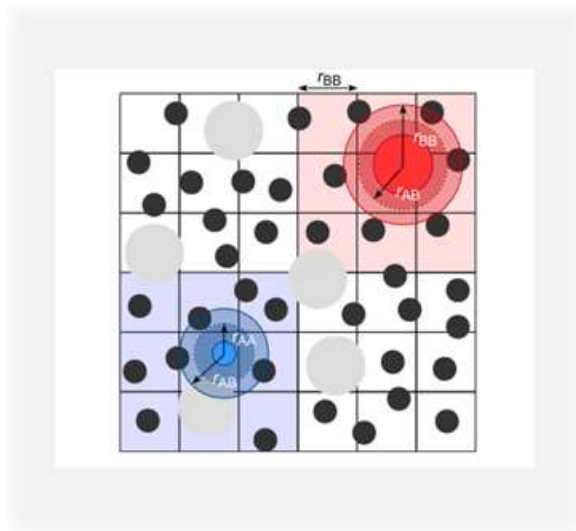
$$\sum_{steps} (\max|v_i|) > \Delta r/2\Delta t [3.13]$$

Στον τύπο [3.13]: Η τιμή  $\Delta r$  αποτελεί το πάχος του φλοιού και υπολογίζεται από την διαφορά της ακτίνας αποκοπής της μεθόδου λίστας γειτόνων και της ακτίνας αποκοπής που χρησιμοποιεί το σύστημα για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις και η μεταβλητή  $v_i$  αποτελεί την μέγιστη τιμή των ταχυτήτων των σωματιδίων.



Εικόνα 3.10: Οπτική αναπαράσταση της μεθόδου της λίστας γειτόνων Verlet. Η μικρότερη ακτίνα αποκοπής συμβολίζει της δεσμικές αλληλεπιδράσεις του κεντρικού σωματιδίου ενώ η μεγαλύτερη ακτίνα την ακτίνα αποκοπής της μεθόδου Verlet. Σύμφωνα με αυτό τα σωματίδια 2,3,4 κατηγοριοποιούνται ως δεσμικά και στο δυναμικό συμπεριλαμβάνονται τα σωματίδια 2,3,4,5,6 και όχι το 7 που βρίσκεται εκτός της λίστας γειτόνων.

Η μέθοδος της λίστας κελιών αποτελεί την πιο συνήθη τεχνική μείωσης του αριθμού των ατομικών ζευγών που εξετάζονται κατά τον υπολογισμό του δυναμικού πεδίου. Η αρχή της βασίζεται στον διαχωρισμό του κελιού προσομοίωσης σε όμοιες τετράγωνες ζώνες και για κάθε άτομο εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις του με άλλα σωματίδια γειτονικών ζωνών. Οι διαστάσεις των ζωνών καθορίζονται από την ακτίνα αποκοπής των μακρινότερων αλληλεπιδράσεων στο σύστημα και σε τρισδιάστατα κελιά προσομοίωσης πρέπει να εξετάζονται 27 γειτονικές ζώνες. Η μέθοδος της λίστας κελιών είναι ιδιαίτερα αποδοτική σε συστήματα που έχουν όμοια μήκη για τα διαφορετικά είδη αλληλεπιδράσεων και που εμφανίζουν μια ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στον χώρο.



Εικόνα 3.11: Οπτική απεικόνιση της μεθόδου της λίστας κελιών. Οι δύο ακτίνες που βρίσκονται γύρω από κάθε σωματίδιο αποτελούν τις ακτίνες αποκοπής για τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων και οι χρωματισμένες ζώνες γύρω συμβολίζουν τις ζώνες οι οποίες θεωρούνται γειτονικές από το μοντέλο.

[33][34]

### 3.5.7 Δυναμικό Buckingham-Coulomb

Ο τύπος Buckingham, αποτελεί μια εξίσωση που περιλαμβάνει την επέκταση Pauli και την ενέργεια τύπου Van Der Waals και περιγράφει την αλληλεπίδραση δύο ατόμων τα οποία δεν είναι δεσμευμένα άμεσα, σε συνάρτηση με την ατομική τους απόσταση  $r$ .

Η μαθηματική έκφραση της αλληλεπίδρασης αυτής είναι η ακόλουθη:

$$U_{12} = A \exp(-Br) - C/r^6 \quad [3.14]$$

Στον τύπο [3.14]: Οι μεταβλητές  $A$ ,  $B$  και  $C$  είναι σταθερές.[35] Οι σταθερές αυτές εξαρτώνται από το μέγεθος του ιόντος, την σκληρότητα και τα απωθητικά φαινόμενα που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση.[36] Οι δύο όροι στο δεξί μέρος της εξίσωσης [3.14] συμβολίζουν τις απωθητικές και ελκτικές δυνάμεις και οι πρώτες παράγωγοι τους είναι αρνητική και θετική αντίστοιχα. Εφόσον ο εκθετικός όρος συγκλίνει σε μια σταθερή τιμή όταν η ατομική ακτίνα ( $r$ ) τείνει στην



τιμή 0, ενώ ο όρος  $r^{-6}$  αποκλίνει, το δυναμικό Buckingham γίνεται ελκτικό όταν η ατομική ακτίνα ( $r$ ) μικραίνει. [35]

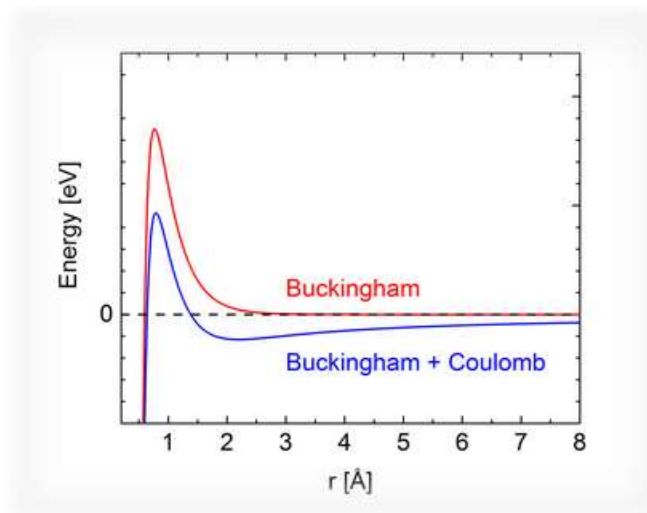
Το δυναμικό Coulomb-Buckingham αποτελεί μια επέκταση του δυναμικού Buckingham που εφαρμόζεται σε ιοντικά συστήματα. Η εξίσωση που το περιγράφει έχει την ακόλουθη μορφή:

$$U_{12} = A \exp(-Br) - C/r^6 + q_1q_2/4\pi\epsilon_0r \quad [3.15]$$

Ο όρος που προστέθηκε αντιπροσωπεύει την δυναμική ηλεκτροστατική ενέργεια. Η εξίσωση [3.15] μπορεί να γραφτεί με τον ακόλουθο τρόπο:

$$U(r) = \epsilon[6/(\alpha-6) \exp\alpha(1-r/r_0) - [\alpha/(\alpha-6)] (r_0/r)^6] + q_1q_2/4\pi\epsilon_0r \quad [3.16]$$

Στον τύπο [3.16] Το  $\alpha$  αποτελεί την ελεύθερη αδιάστατη μεταβλητή και το  $\epsilon$  αποτελεί το βάθος της ελάχιστης ενέργειας. [38]



Εικόνα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση μεταξύ της δυναμικής ενέργειας και της ατομικής ακτίνας με δυναμικό Buckingham και δυναμικό Buckingham-Coulomb. [35]

### 3.5.8 Εξισώσεις κίνησης

Για ένα απλό ατομικό ρευστό ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα είναι αρκετός για την περιγραφή του συστήματος, όμως η περιγραφή πιο σύνθετων συστημάτων απαιτεί πιο σύνθετες μορφές. Στην κλασική μοριακή δυναμική ο φορμαλισμός Lagrange αποτελεί μια γενική βάση για την αντιμετώπιση αυτών των πιο πολύπλοκων συστημάτων [22], ωστόσο η περιγραφή και επίλυση των εξισώσεων κίνησης του συστήματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με μία πληθώρα φορμαλισμών .[22],[37]

#### Εξίσωση Lagrange:

Ο θεμελιώδης τύπος Lagrange έχει την ακόλουθη μαθηματική μορφή:

$$d/dt (\partial L/\partial \dot{q}_k) - \partial L/\partial q_k = 0, \quad k = 1, \dots, N \quad [3.17]$$

Στον τύπο [3.17]: Η μεταβλητή L αποτελεί την συνάρτηση Lagrange.

Η Lagrange αποτελεί μια συνάρτηση μορφής  $L(q, \dot{q}^0)$ , όπου  $q_k, k=1, 2, \dots$  είναι οι γενικευμένες συντεταγμένες των σωματιδίων του συστήματος και  $\dot{q}^0$  οι παράγωγοί τους.

Η συνάρτηση Lagrange μπορεί να εκφραστεί και ως η διαφορά της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας του συστήματος:

$$L = K - U \quad [3.18]$$

Η συζυγής ορμή  $p_k$  της γενικευμένης συντεταγμένης  $q_k$  ορίζεται ως:

$$p_k = \partial L/\partial \dot{q}_k \quad [3.19]$$

#### Εξίσωση Hamilton

Μέσω της εξίσωσης Lagrange μπορούμε να ορίσουμε την εξίσωση Hamilton. Ο φορμαλισμός αυτός εμφανίζεται πολύ συχνά στην βιβλιογραφία που αφορά τις προσομοιώσεις μοριακής

δυναμικής. Αντικαθιστώντας την γενικευμένη μορφή των ταχυτήτων  $\{q^o_k\}$  στην εξίσωση Lagrange με την γενικευμένη ορμή [3.19] και θεωρώντας την Χαμιλτονιανή συνάρτηση  $H = H(\{q_k\}, \{p_k\}, t)$ , οι γενικευμένες συντεταγμένες ικανοποιούν τις εξισώσεις:

$$q^o_k = \partial H / \partial p_k, \quad [3.20]$$

$$p^o_k = -\partial H / \partial q_k \quad [3.21]$$

Η συνάρτηση του Hamilton έχει τη μορφή:

$$H = \sum_k q^o_k p_k - L \quad [3.22]$$

Στην εξίσωση [3.22]: Η μεταβλητή L αποτελεί την συνάρτηση Lagrange.

Επιπλέον αν η συνάρτηση Hamilton δεν εξαρτάται ρητά από τον χρόνο τότε  $H^o = 0$  και η H είναι ίση με την ολική ενέργεια του συστήματος και αποτελεί διατηρούμενη ποσότητα. [32], [37]

Αρχές εξισώσεων κίνησης:

- Αρχή διατήρησης της ενέργειας: Η χαμιλτονιανή συνάρτηση του συστήματος είναι σταθερή σε σχέση με τον χρόνο, όταν η κινητική και η δυναμική ενέργεια του συστήματος είναι σταθερές ( $dH/dt = 0$ ). Για να πληρείται η προϋπόθεση της διατήρησης της ενέργειας, πρέπει οι δυνάμεις που ασκούνται στο σύστημα να είναι ανεξάρτητες του χρόνου.
- Αρχή χρονικής αντιστρεπτότητας: Για να ικανοποιείται αυτή η αρχή, πρέπει να αντιστραφούν τα πρόσημα των ταχυτήτων τα σωματίδια να καλύψουν τις ίδιες τροχιές αντίθετα όμως στην πάροδο του χρόνου.

[22]

### 3.5.9 Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης

Στην προηγούμενη παράγραφο εξετάστηκαν οι φορμαλισμοί με τους οποίους μπορούν να εκφραστούν οι εξισώσεις κίνησης στο σύστημα. Επιπλέον έχει περιγραφεί με λεπτομέρεια το μοντέλο το οποίο διέπει τις αλληλεπιδράσεις στο σύστημα και τον τρόπο με τον οποίο υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια. Συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω και δεδομένου ότι έχει καθοριστεί και υπολογιστεί η συνάρτηση Hamilton του συστήματος μπορούμε να συντάξουμε την παρακάτω εξίσωση η οποία καθορίζει την ανάπτυξη όλων των φαινομένων στο σύστημα:

$$d^2r/dt^2 = -\nabla U(r) \quad [3.23]$$

[29]

#### Διάφορα μοντέλα ολοκλήρωσης

Ο στόχος της μοριακής προσομοίωσης, όπως έχει περιγραφεί στις προηγούμενες παραγράφους, είναι η δημιουργία στιγμιότυπων του συστήματος σε διάφορες χρονικές στιγμές σε ένα συγκεκριμένο στατιστικό σύνολο και στη συνέχεια ο υπολογισμός της μέσης τιμής των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του και η παρακολούθηση της εξέλιξης των μικροσκοπικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Η εξίσωση [3.23] διέπει το σύστημα και μέσω της ολοκλήρωσης της λαμβάνονται οι θέσεις των ατόμων στο τέλος του επόμενου χρονικού βήματος. Υπάρχουν διάφορα μοντέλα ολοκλήρωσης της διαφορικής εξίσωσης [3.23] και τα κριτήρια επιλογής του κατάλληλου παρουσιάζονται παρακάτω.

Κριτήρια επιλογής μεθόδου ολοκλήρωσης:

- Η μέθοδος ολοκλήρωσης πρέπει να είναι χρονικά αντιστρέψιμη, όπως οι εξισώσεις του Νεύτωνα.
- Θα πρέπει να είναι γρήγορη και να μην καταναλώνει πολύ υπολογιστική ενέργεια.
- Οι τροχιές που παράγονται θα πρέπει να είναι κοντά στις πραγματικές.
- Θα πρέπει να είναι προγραμματιστικά απλή.
- Θα πρέπει να επιτρέπει την εφαρμογή του μεγαλύτερου επιτρεπόμενου χρονικού βήματος.

- Η συνολική ενέργεια θα πρέπει να μένει σταθερή με την πάροδο του χρόνου, δηλαδή με την ολοκλήρωση διαδοχικών βημάτων ολοκλήρωσης.

[27]

Στις προσομοιώσεις MD οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις αριθμητικές μέθοδοι υψηλής τάξης ή μέθοδοι πρόβλεψης-διόρθωσης (predictor-corrector methods) και στους αλγορίθμους τύπου Verlet.[22]

### Αριθμητικές μέθοδοι υψηλής τάξης / Πρόβλεψης-Διόρθωσης

Βάση των μεθόδων υψηλής τάξης είναι πως τα δεδομένα των θέσεων, των ταχυτήτων και των δυναμικών παραμέτρων του συστήματος μπορούν να οδηγήσουν στον υπολογισμό των παραπάνω μεγεθών σε μια χρονική στιγμή  $t+\delta t$ , μέσω επίλυσης των εξισώσεων βήμα προς βήμα. Τα διανύσματα θέσης περιγράφονται μέσω αναπτύγματος Taylor και συμπεριλαμβάνεται μέχρι και ο όρος τέταρτης τάξης του αναπτύγματος. Η μορφή των αναπτυγμάτων παρουσιάζεται παρακάτω:

- $r^p(t+dt) = r(t) + dt v(t) + dt^2/2 r^{(2)}(t) + dt^3/6 r^{(3)}(t) + dt^4/24 r^{(4)}(t) \dots [3.24]$
- $v^p(t+dt) = v(t) + dt r^{(2)}(t) + dt^2/2 r^{(3)}(t) + dt^3/6 r^{(4)}(t) \dots [3.25]$
- $r^{p(2)}(t+dt) = r^{(2)}(t) + dt r^{(3)}(t) + dt^2/2 r^{(4)}(t) \dots [3.26]$
- $r^{p(3)}(t+dt) = r^{(3)}(t) + dt r^{(4)}(t) \dots [3.27]$

Στις παραπάνω σχέσεις ο δείκτης  $p$  δηλώνει την πρόβλεψη (prediction). Στη συνέχεια τα αποτελέσματα των εξισώσεων πρόβλεψης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δυνάμεων και των επιταχύνσεων. Το βήμα υπολογισμού των μεγεθών με την χρήση των προβλέψεων ονομάζεται βήμα διόρθωσης (corrector). Στο βήμα διόρθωσης οι δυνάμεις και οι επιταχύνσεις που υπολογίστηκαν από τις προβλεπόμενες θέσεις συγκρίνονται με τις προβλεπόμενες δυνάμεις και επιταχύνσεις.

Το βήμα διόρθωσης έχει την παρακάτω μορφή:

- $r^c(t+dt) = r^p(t+dt) + c_0 \Delta x [3.28]$
- $v^c(t+dt) = v^p(t+dt) + c_1 \Delta x [3.29]$

- $r^{c(2)}(t+dt) = r^{p(2)}(t+dt) + c_2 \Delta x$  [3.30]
- $r^{c(3)}(t+dt) = r^{p(3)}(t+dt) + c_3 \Delta x$  [3.31]

Ο δείκτης  $c$  υποδηλώνει το βήμα διόρθωσης (corrector) και οι σταθερές  $c_0, c_1, c_2, c_3$  τίθενται κατάλληλα ώστε να διατηρείται η ακρίβεια και η σταθερότητα του αλγορίθμου.

Το σφάλμα  $\Delta x$  που περιέχεται στον τύπο του βήματος διόρθωσης έχει τη μορφή:

$$\Delta x = r^{(2)}(r^{(p)}(t+dt)) - r^{(p)(2)}(t+dt) \quad [3.32]$$

[22]

### Εναλλακτική προσέγγιση αριθμητικών μεθόδων υψηλής τάξης / Πρόβλεψης-Διόρθωσης

Για το βήμα της πρόβλεψης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο τύπος Adams-Bashforth, ο οποίος ουσιαστικά περιέχει τις ίδιες πληροφορίες με ένα ανάπτυγμα Taylor. Για συγκεκριμένη τιμή  $k$ , ο τύπος αυτός παράγει ακριβή αποτελέσματα για  $x(t) = t^q$  εφόσον  $q \leq k$ . Στην γενική περίπτωση το τοπικό σφάλμα είναι  $O(h^{k+1})$ .

Η μορφή του βήματος πρόβλεψης είναι η ακόλουθη:

$$P(x) : x(t+h) = x(t) + hx'(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k-1} \alpha_i f(t+[1-i]h) \quad [3.33]$$

Για να ισχύσουν τα παραπάνω, οι συντελεστές  $\{\alpha_i\}$  πρέπει να ικανοποιούν μια ομάδα  $k-1$  εξισώσεων που έχουν τη μορφή:

$$\sum_{i=1}^{k-1} (1-i)^q \alpha_i = 1/(q+1)(q+2), q=0, \dots, k-2 \quad [3.34]$$

Ίδια μορφή ακολουθεί το  $x''$ :

$$P(x'') : hx''(t+h) = x(t+h) - x(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k-1} \alpha'_i f(t+[1-i]h) \quad [3.35]$$

και

$$\sum_{i=1}^{k-1} (1-i)^q \alpha'_i = 1/(q+2) \quad [3.36]$$

Αφού υπολογιστεί η τιμή  $f(t+h)$  χρησιμοποιώντας τις τιμές  $x$  και  $x^o$ , οι διορθώσεις γίνονται μέσω του τύπου Adams-Moulton που έχει την ακόλουθη μορφή:

$$C(x) : x(t+h) = x(t) + hx^o(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k-1} \beta_i f(t+[2-i]h) \quad [3.37]$$

και

$$C(x^o) : hx^o(t+h) = x(t+h) - x(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k-1} \beta'_i f(t+[2-i]h) \quad [3.38]$$

και οι συντελεστές προκύπτουν μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\sum_{i=1}^{k-1} (2-i)^q \beta_i = 1/(q+1)(q+2) \quad [3.16] \quad \text{και} \quad \sum_{i=1}^{k-1} (2-i)^q \beta'_i = 1/(q+2) \quad [3.39]$$

[37]

### Αλγόριθμοι τύπου Verlet

Ο αλγόριθμος Verlet αποτελεί μια από τις δύο απλές αριθμητικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Η άλλη μέθοδος είναι η Leap-frog που είναι παραπλήσια του αλγορίθμου Verlet. Στην απλούστερη μορφή τους αυτές οι μέθοδοι παράγουν συντεταγμένες, οι οποίες έχουν ακρίβεια τρίτης τάξης στο  $\Delta t$  και είναι πολύ πιο ενεργειακά οικονομικές από τις μεθόδους μεγαλύτερης τάξης που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο τμήμα, ειδικά όταν στο σύστημα εφαρμόζονται δυναμικά που βασίζονται στο μοντέλο Lennard-Jones.[37] Λόγω της απλότητας, της ακρίβειας και της χρονικής της αντιστρεπτότητας η μέθοδος Verlet αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης.[22]

Αλγόριθμος Verlet:

Το ανάπτυγμα Taylor της θέσης σε σχέση με τον χρόνο παρουσιάστηκε στην εξίσωση:

$$r(t+dt) = r(t) + dt v(t) + dt^2/2 r^{(2)}(t) + dt^3/6 r^{(3)}(t) + O(dt^4)...[3.24]$$

Αντιστρέφοντας τον χρόνο, η εξίσωση [1.24] γίνεται ως ακολούθως:

$$r(t-dt) = r(t) - dt v(t) + dt^2/2 r^{(2)}(t) - dt^3/6 r^{(3)}(t) + O(dt^4)... [3.40]$$

Από το άθροισμα της εξίσωσης [3.24] και [3.40] προκύπτει:

$$r(t+dt) = 2r(t) - r(t-dt) dt^2 r^{(2)}(t) + O(dt^4) [3.41]$$

Η εξίσωση [3.41] αποτελεί την εξίσωση μέσω της οποίας ανανεώνονται οι θέσεις των σωματιδίων. Ακολουθώντας την ίδια λογική προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση για την ανανέωση των ταχυτήτων:

$$v(t) = r(t + dt) - r(t-dt)/2dt [3.42]$$

Οι εξισώσεις [3.41] και [3.42] αποτελούν τις εξισώσεις που παράγουν τα τελικά αποτελέσματα για τις θέσεις και τις ταχύτητες σε κάθε βήμα ολοκλήρωσης.[29]

Ο αλγόριθμος Verlet λειτουργεί σε δύο βήματα, καθώς υπολογίζει το  $x(t+dt)$  από την τωρινή θέση  $x(t)$  και την προηγούμενη θέση  $x(t-dt)$ , δηλαδή η γνώση των αρχικών θέσεων  $x(0)$  και των αρχικών ταχυτήτων  $v(0)$  δεν αρκεί και πρέπει να εφαρμοστεί μια αντίστροφη μέθοδος Euler στο  $t=0$  ώστε να βρεθεί το  $x(-dt)$ . [24]

Δύο παραλλαγές του αλγορίθμου Verlet που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι ο αλγόριθμος velocity-Verlet και ο αλγόριθμος leap-frog. [22]

Αλγόριθμος Velocity-Verlet:



Ο αλγόριθμος velocity-Verlet αποτελεί την ολοκληρωμένη μορφή του απλού αλγορίθμου Verlet. Σε αυτή την μορφή της μεθόδου οι ταχύτητες και οι θέσεις υπολογίζονται ταυτόχρονα. Στην χρονική στιγμή  $t$  οι θέσεις και οι ταχύτητες χρησιμοποιούνται για την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης, δηλαδή τα μεγέθη την χρονική στιγμή  $t+\Delta t$  λαμβάνονται από τα αντίστοιχα μεγέθη που έχουν υπολογιστεί την στιγμή  $t$ . Η μορφή του αλγορίθμου velocity-Verlet είναι η ακόλουθη:

$$x(t+\Delta t) = \Delta t^2/2m F(t) + V(t)\Delta t + x(t) \quad [3.43]$$

$$v(t+\Delta t) = \Delta t/2m [F(t) + F(t+\Delta t)] + v(t) \quad [3.44]$$

[24]

Λόγω της απλότητας του, την σταθερότητα του ως προς τον υπολογισμό των τιμών και της ακρίβειας των τελικών του αποτελεσμάτων, ο αλγόριθμος Velocity-Verlet αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο αλγόριθμο ολοκλήρωσης. [29]

Αλγόριθμος leap-frog:

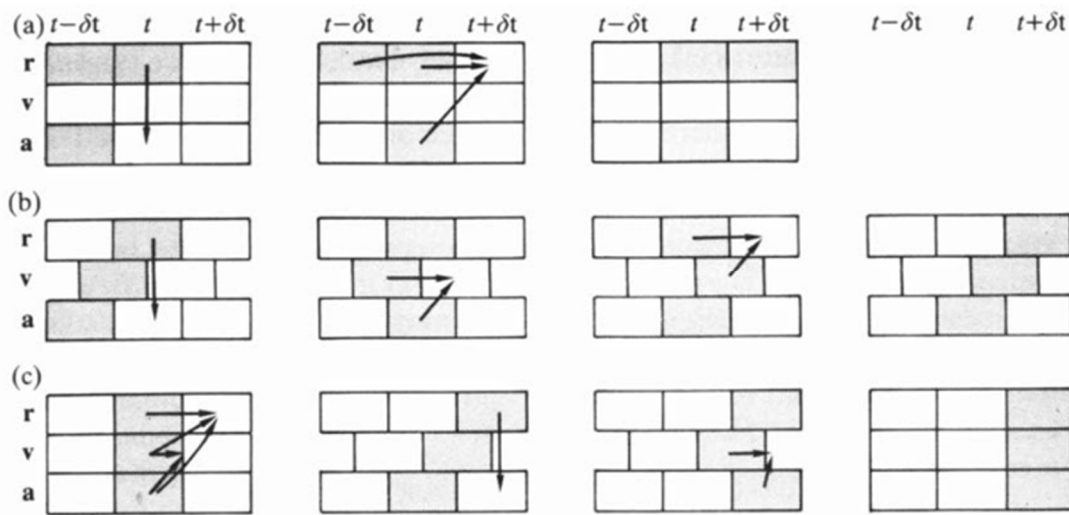
Ο αλγόριθμος leap-frog αποτελεί μια ακόμη ευρέως χρησιμοποιούμενη παραλλαγή του αλγορίθμου Verlet, αλλά διαφοροποιείται ως προς το γεγονός ότι οι ταχύτητες και οι θέσεις δεν υπολογίζονται ταυτόχρονα. Αρχικά οι ταχύτητες υπολογίζονται την χρονική στιγμή  $(t+1/2\Delta t)$  και στην συνέχεια χρησιμοποιούνται ως αρχικές ταχύτητες για τον υπολογισμό των θέσεων την χρονική στιγμή  $(t+\Delta t)$ . Η μορφή του αλγορίθμου είναι η παρακάτω:

$$x(t+\Delta t) = v(t+1/2\Delta t)\Delta t + x(t) \quad [3.45]$$

$$v(t+1/2\Delta t) = v(t-1/2\Delta t) + a(t)\Delta t \quad [3.46]$$

$$v(t) = 1/2[v(t-1/2\Delta t) + v(t+1/2\Delta t)] \quad [3.47]$$

[22]



Εικόνα 3.13: Οπτική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας διαφόρων μορφών του αλγορίθμου Verlet. Πιο συγκεκριμένα έχουμε (α) Αλγόριθμος Verlet (β) Αλγόριθμος leap-frog (γ) Αλγόριθμος Velocity-Verlet. Σε κάθε σχήμα το γκρι κελιά συμβολίζουν τα αποθηκευμένα δεδομένα.[30]

### 3.5.10 Μέθοδοι πολλαπλών βημάτων ολοκλήρωσης

Ο υπολογισμός των δυνάμεων που ασκούνται σε κάθε σωματίδιο του συστήματος αποτελεί το πιο χρονοβόρο και υπολογιστικά απαιτητικό κομμάτι μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής. Οι αλγόριθμοι πολλαπλών βημάτων ολοκλήρωσης αναπτύχθηκαν στα πλαίσια μιας προσπάθειας μείωσης του χρόνου που απαιτείται για τους προαναφερθέντες υπολογισμούς. Ο αντιστρεπτός αλγόριθμος διάδοσης συστήματος αναφοράς (rRESPA - reversible Reference System Propagator Algorithm) αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο αλγόριθμο πολλαπλού βήματος και η αρχή στην οποία βασίζεται η μέθοδος αυτή είναι η κατηγοριοποίηση των δυνάμεων σε “γρήγορες” και “αργές” ανάλογα με τον χαρακτηριστικό τους χρόνο. Στις “γρήγορες” δυνάμεις συγκαταλέγονται οι δεσμικές δυνάμεις οι οποίες αλλάζουν με μεγάλη συχνότητα, ενώ στις “αργές” δυνάμεις συγκαταλέγονται οι μη δεσμικές. Η βάση πίσω από αυτόν τον διαχωρισμό είναι ότι οι “γρήγορες” δυνάμεις ολοκληρώνονται σε ένα βήμα  $dt$ , ενώ οι αργές ολοκληρώνονται σε βήμα  $ndt$  (με το  $n$  να είναι ακέραιος μεγαλύτερος του μηδενός).[22]

Ο τελεστής Liouville μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των κλασικών εξισώσεων κίνησης και έχει την ακόλουθη μορφή:

$$iL = \sum_{i=1}^N [r_i^o \partial/\partial r_i + F_i \partial/\partial p_i] \quad [3.48]$$

Επιπλέον η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος στον χώρο των φάσεων μπορεί να περιγραφεί μέσω του τελεστή εξέλιξης:

$$\Gamma(t) = \exp(iLt)\Gamma(0) \quad [3.49]$$

Ο τελεστής Liouville μπορεί να χωριστεί σε δύο όρους κατά τον ακόλουθο τρόπο:

$$iL = iL_1 + iL_2 = \sum_{i=1}^N [F_i \partial/\partial p_i] + \sum_{i=1}^N [r_i^o \partial/\partial r_i] \quad [3.50]$$

Μέσω του θεωρήματος Trotter οδηγούμαστε στην σχέση:

$$\exp(iLt) = \exp(iL_1 dt/2)\exp(iL_2 dt)\exp(iL_3 dt/2) + O(dt^3) \quad [3.51]$$

[22]

Η παραπάνω μεθοδολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εισαγωγή των “αργών” και των “γρήγορων” δυνάμεων στον τελεστή Liouville:

$$iL = iL_1 + iL_2 + iL_3 \quad [3.52]$$

με τους όρους της εξίσωσης [3.52] να ορίζονται ως:

$$iL_1 = v \partial/\partial r \quad [3.53], \quad iL_2 = f_{fast} \partial/\partial p \quad [3.54], \quad iL_3 = f_{slow} \partial/\partial p \quad [3.55]$$

Ο πολλαπλασιαστής  $U(\Delta t) = \exp(iL\Delta t)$  παραγοντοποιεί προσεγγιστικά ως ακολούθως:

$$U(\Delta t) \simeq U_3(1/2\Delta t) \exp((iL_1 + iL_2)\Delta t) U_3(1/2\Delta t) \quad [3.56]$$

Στην εξίσωση [3.56] το  $\Delta t$  αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο χρονικό βήμα. Το μεσαίο μέρος χωρίζεται και πάλι, χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο, σε επαναλαμβανόμενα χρονικά βήματα  $\delta t/n_{short}$ :

$$\exp[(iL_2 + iL_1)\Delta t] \simeq [U_2(1/2\delta t)U_1(\delta t)U_2(1/2\delta t)]^{n_{short}} \quad [3.57]$$

[38]

Η τελική μορφή είναι η ακόλουθη:

$$\exp(iL\Delta t) = \exp(iL_3\Delta t/2)[\exp(iL_1dt/2)\exp(iL_2dt)\exp(iL_1dt/2)]^n\exp(iL_3\Delta t/2) [3.58]$$

Η μέθοδος αυτή μπορεί να επεκταθεί και σε περισσότερες από δύο κλίμακες χρόνου ώστε να αυξηθεί ακόμη περισσότερο η αποδοτικότητα της. Ο διαχωρισμός παραμένει βασισμένος στην κατηγοριοποίηση των δυνάμεων σε δεσμικές ή μη δεσμικές, αλλά οι μη δεσμικές μπορούν και πάλι να χωριστούν αν το σύστημα παρουσιάζει “αργές” δυνάμεις με μεγάλη διακύμανση στις συχνότητες τους. Επιπλέον ο αλγόριθμος rRESPA μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα στατιστικά σύνολα όπως τα NVT και το NPT.[22]

### 3.5.11 Στατιστικά σύνολα

Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο το οποίο καθορίζει σε μεγάλο βαθμό μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής είναι το στατιστικό σύνολο στο οποίο πραγματοποιείται. Μια τυπική προσομοίωση μοριακής δυναμικής πραγματοποιείται στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο (NVE), στο οποίο ο συνολικός αριθμός των ατόμων (N), ο όγκος (V) και η συνολική ενέργεια (E) μένουν σταθερά κατά την διαγραφή των τροχιών από όλα τα σωματίδια του συστήματος. Σύμφωνα με τα παραπάνω το NVE σύνολο περιγράφει ένα απομονωμένο σύστημα, το οποίο όμως δεν γίνεται να επιτευχθεί σε πραγματικές διεργασίες. Για αυτό τον λόγο στις προσομοιώσεις MD συνήθως χρησιμοποιούνται θερμοστάτες και βαροστάτες.[39] Τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής: Μικροκανονικό (NVE), κανονικό (NVT) και ισοβαρές-ισοθερμοκρασιακό (NPT).

#### Μικροκανονικό σύνολο (NVE)

Η θερμοδυναμική αυτή κατάσταση χαρακτηρίζεται από έναν σταθερό αριθμό ατόμων (N), από έναν σταθερό όγκο (V) και από μια σταθερή ολική ενέργεια (E) όπως και προαναφέρθηκε. Από θερμοδυναμικής άποψης το μικροκανονικό σύνολο αντιστοιχεί σε ένα απομονωμένο σύστημα με σταθερή συνολική ενέργεια. Συνεπώς το σύστημα δεν υφίσταται μεταβολές στην συνολική του

ενέργεια και μπορεί να μετασχηματιστεί μόνο σε φάσεις που συμφωνούν με την τιμή της συνολικής ενέργειας  $E$ . Ο συνολικός αριθμός των μικροσκοπικών φάσεων που αντιστοιχούν στην τιμή της ενέργειας ονομάζεται εκφυλισμός (degeneracy) του συστήματος και συμβολίζεται ως ακολούθως:

$$\Omega = \Omega(E, N, V) \quad [3.59]$$

Ένα πραγματικό σύστημα σπανίως είναι απομονωμένο και συνήθως βρίσκεται σε μια πεπερασμένη θερμοκρασία που εξαρτάται από το περιβάλλον του. Στην γενική περίπτωση η θερμοκρασία του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί ως ακολούθως:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad [3.60]$$

Στον τύπο [3.60] η μεταβλητή  $T$  συμβολίζει η θερμοκρασία, η  $N$  τον αριθμό των σωματιδίων και  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann.

Κάθε τιμή της ενέργειας αντιστοιχεί και σε μια τιμή θερμοκρασίας, οπότε για να υπολογιστεί η δυναμική σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία η ενέργεια πρέπει να τεθεί καταλλήλως. [40]

### Ισοθερμοκρασιακό σύνολο (NPT)

Σύμφωνα με την στατιστική μηχανική η τιμή της θερμοκρασίας συνδέεται με την ταχύτητα των σωματιδίων και κατ' επέκταση με την κινητική ενέργεια ως ακολούθως:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} k_B T N_{dof} \quad [3.61]$$

Στον τύπο [3.61] η μεταβλητή  $k_B$  συμβολίζει τη σταθερά Boltzmann, η  $N_{dof}$  αποτελεί τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας, ο οποίος υπολογίζεται από την διαφορά των ολικών βαθμών κινητικής ελευθερίας και των δεσμευμένων:  $N_{dof} = 3N - N_c$  [3.62].

Η μακροσκοπική μετρήσιμη θερμοκρασία αποτελεί μια μέση τιμή ενός συνόλου στιγμιαίων θερμοκρασιών  $\langle T \rangle$ .

Η θερμοκρασία μπορεί να ελεγχθεί εφαρμόζοντας έναν θερμοστάτη στα άτομα είτε μεταβάλλοντας χειρωνακτικά τις ταχύτητες είτε εισάγοντας επιπλέον όρους στην Χαμιλτονιανή εξίσωση του συστήματος επιτρέποντας την ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ των σωματιδίων και ενός φανταστικού θερμοδοχείου. Παραδείγματα θερμοστατών που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής αποτελούν ο θερμοστάτης Berendsen, ο θερμοστάτης Nosé-Hoover και ο θερμοστάτης κλιμακούμενων ταχυτήτων.[41]

- Θερμοστάτης κλιμακούμενων ταχυτήτων

Η κλιμάκωση των ταχυτήτων αποτελεί την βασικότερη μέθοδο για την μεταβολή της θερμοκρασίας σε ένα σύστημα. Θεωρώντας πως η θερμοκρασία του συστήματος την χρονική στιγμή  $t$  είναι  $T$  και οι ταχύτητες είναι πολλαπλασιασμένες με έναν παράγοντα  $\lambda$ , τότε η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να υπολογιστεί με τον παρακάτω τρόπο:

$$\Delta T = \sum_{i=1}^N m_i (\lambda v_i)^2 - \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad [3.63]$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1)T \quad [3.64]$$

$$\lambda = (T_0 / T)^{1/2} \quad [3.65]$$

Με απλά λόγια ο ευκολότερος τρόπος ελέγχου της θερμοκρασίας είναι ο πολλαπλασιασμός των ταχυτήτων σε κάθε χρονικό βήμα με έναν παράγοντα  $\lambda$ , με  $T_0$  να αντιπροσωπεύει την επιθυμητή θερμοκρασία του συστήματος. Ένα βασικό πρόβλημα που έχει αυτή η προσέγγιση είναι ότι δεν επιτρέπει διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και ακυρώνει την κατανομή Maxwell-Boltzmann (MB) των ταχυτήτων, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για ένα σύστημα στο θερμοδυναμικό του όριο.[41]

- Θερμοστάτης Berendsen

Μια εναλλακτική μέθοδο αποτελεί ο θερμοστάτης τύπου Berendsen. Για την διατήρηση της θερμοκρασίας του, το σύστημα συνδέεται με ένα εξωτερικό θερμοδοχείο με σταθερή θερμοκρασία  $T_0$ . Οι ταχύτητες κλιμακώνονται με κάθε χρονικό βήμα με κατάλληλο τρόπο ώστε

ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας να είναι ανάλογος της διαφοράς μεταξύ της ισχύουσας και της επιθυμητής θερμοκρασίας:

$$dT/dt = (T_0 - T)/\tau \quad [3.66]$$

Στον τύπο [3.66] η μεταβλητή  $\tau$  είναι ο παράγοντας που καθορίζει την σχέση εναλλαγής θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του θερμοδοχείου.

Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε μια εκθετική σύγκλιση της θερμοκρασίας του συστήματος προς την επιθυμητή. Η μεταβολή της θερμοκρασίας σε κάθε διαδοχικό χρονικό βήμα  $\delta t$  υπολογίζεται ως:

$$\Delta T = \delta t(T_0 - T)/\tau \quad [3.67]$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1)T \quad [3.68]$$

$$\lambda = (1 + \delta t(T_0/T - 1)/\tau)^{1/2} \quad [3.69]$$

Αξίζει να υπογραμμιστεί η σημασία του παράγοντα  $\tau$ , ο οποίος ρυθμίζει την ένταση της εναλλαγής θερμότητας. Για μεγαλύτερες του επιθυμητού τιμές του  $\tau$ , ο θερμοστάτης Berendsen είναι πρακτικά απενεργοποιημένος και η προσομοίωση εκτελείται στο μικροκανονικό σύνολο. Για πολύ μικρές τιμές του  $\tau$ , οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας θα είναι αμελητέες και η προσομοίωση μη ρεαλιστική. [41]

- Θερμοστάτης Nosé-Hoover (κανονικό σύνολο - NVT)

Όταν σε ένα σύστημα εφαρμόζεται η μέθοδος θερμοστάτη Nose-Hoover τότε το σύστημα προσομοιώνεται στο κανονικό σύνολο. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε αρχικά από τον Nosé και αποτελεί μια μέθοδο επέκτασης. Η αρχή της βασίζεται στην επέκταση της εξίσωσης Hamilton ενός συστήματος  $N$  σωματιδίων, προσθέτοντας μια επιπλέον συντεταγμένη  $s$  η οποία δημιουργεί μια σχέση ανταλλαγής ενέργειας με ένα τεχνητό θερμοδοχείο. Η εξίσωση Hamilton του διευρυμένου συστήματος ορίζεται ως:

$$H_{\text{ext}}(\{p^N, p_s\}, \{r^N, s\}) = \sum_{i=1}^N p_i^2/2m_i s^2 + U(r^N) + p_s^2/2Q + gk_B T_0 \ln(s) \quad [3.70]$$

όπου η μεταβλητή  $s$  αποτελεί την τεχνητή συντεταγμένη η οποία συνδέεται με μία μάζα  $Q > 0$  και με την ορμή  $p_s$ . [41]

Η τιμή του όρου  $Q$  καθορίζει τον δεσμό μεταξύ του συστήματος και του θερμοδοχείου και επηρεάζει τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί πως ένα μικροκανονικό σύνολο ενός διευρυμένου συστήματος είναι από μαθηματικής άποψης αντίστοιχο του κανονικού συνόλου όταν  $g = 3N + 1$  και οι επιπρόσθετοι όροι λειτουργούν μόνο με σκοπό να διασφαλίσουν ότι ο αλγόριθμος θα παράγει ένα κανονικής μορφής σύνολο για το αρχικό σύστημα. Βάση των παραπάνω οι εξισώσεις κίνησης του διευρυμένου συστήματος παίρνουν την μορφή:

$$dp/dt = F_i(r^N) \text{ [5.12] , } dp_s/dt = (\sum_{i=1}^N p_i^2 / (m_i s^2) - g k_B T_0) / s \text{ [3.71] ,}$$

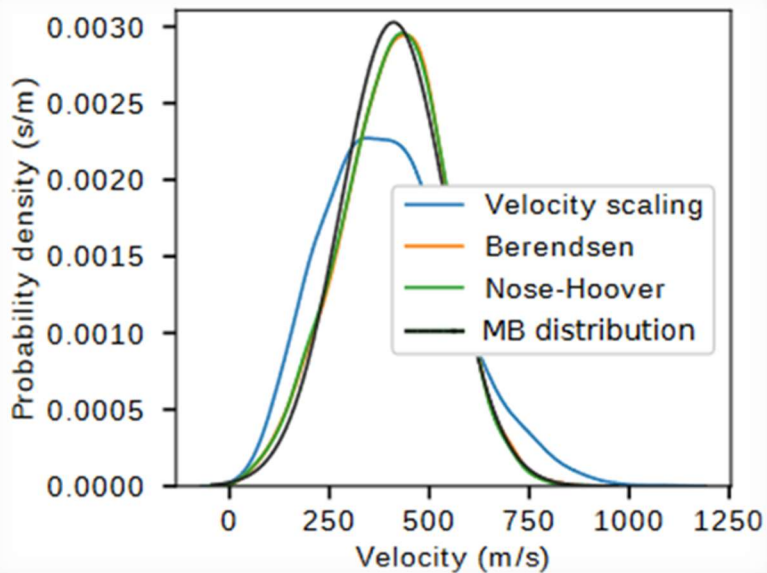
$$dr_i/dt = p_i / (m_i s^2) \text{ [5.14] , } ds/dt = p_s / Q \text{ [3.72]}$$

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου εμφανίστηκαν προβλήματα αριθμητικής εκτέλεσης και η προσέγγιση του Nosé αναπτύχθηκε περαιτέρω από τον Hoover ώστε να μπορεί να παράξει ένα πιο ακριβές κανονικό σύνολο. Εισάγοντας ένα συντελεστή τριβής και θέτοντας  $g = 3N$  οι εξισώσεις της κίνησης λαμβάνουν την παρακάτω απλοποιημένη μορφή:

$$dp/dt = F_i(r^N) - \xi p_i \text{ [5.16] , } d\xi/dt = (\sum_{i=1}^N p_i^2 / m_i - g k_B T_0) / Q \text{ [3.73] ,}$$

$$dr_i/dt = p_i / m_i \text{ [5.18] , } d \ln(s) / dt = \zeta \text{ [3.74]}$$





Εικόνα 3.14: Απεικόνιση της συνάρτησης της κατανομής των ταχυτήτων για προσομοίωση μοριακής δυναμικής αργού(Ar) στους 300K με την χρήση του λογισμικού LAMMPS. Φαίνεται πως με την χρήση των θερμοστατών Nosé-Hoover και Berendsen έχουμε καλύτερη απεικόνιση του πραγματικού συστήματος από ότι έχουμε με την κλασική κλιμάκωση ταχυτήτων. Τα αρχικά MB συμβολίζουν την κατανομή Maxwell-Boltzmann.

[41]

### Ισοβαρές σύνολο (NPT)

Οι κλασικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής γίνονται με σταθερή την παράμετρο του όγκου, όμως οι περισσότερες προσομοιώσεις γίνονται σε συνθήκες σταθερής πίεσης με τον όγκο να έχει ρυθμιστικό χαρακτήρα. Η κλασική προσέγγιση υπολογισμού της πίεσης γίνεται με την λήψη μέσω των όρων των τιμών της μικροσκοπικής πίεσης (στιγμιαίας) χρησιμοποιώντας το θεώρημα του Clausius:

$$P = [1/3V \sum_{i=1}^N (m_i v_i^2 - F_{r,i})] = \rho k_B T - [1/3V \sum_{i=1}^N F_{r,i}] \quad [3.75]$$

Στον τύπο [3.75] ισχύει ότι  $\rho=N/V$ , όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα. Για την εφαρμογή αυτού του στατιστικού συνόλου χρησιμοποιούμε παρόμοια μεθοδολογία με το ισοθερμοκρασιακό σύνολο, δηλαδή δημιουργούμε μία συνδετική σχέση μεταξύ του συστήματος και ενός δοχείου πίεσης, το οποίο διατηρεί μια σταθερή τιμή πίεσης  $P_0$ .

Ένα παράδειγμα αποτελεί ο βαροστάτης Berendsen, ο οποίος μεταβάλλει τον όγκο και όχι τις ταχύτητες των σωματιδίων. Σε κάθε χρονικό βήμα ο βαροστάτης επαναφέρει την πίεση επαναφέροντας το σύστημα στον αρχικό του όγκο και μεταβάλλοντας τις συντεταγμένες των σωματιδίων εντός του κελιού προσομοίωσης.

Η έκφραση για την επαναφορά της πίεσης είναι η ακόλουθη:

$$dP/dt = 1/\tau_P (P_0 - P) \quad [3.76]$$

Στον τύπο [3.76] η μεταβλητή  $\tau_P$  ελέγχει το πόσο έντονη είναι η σύνδεση μεταξύ του συστήματος και του δοχείου.

Μια απλή αναλογική κλιμάκωση συντεταγμένων, που συνδέεται με την κλιμάκωση όγκου εφαρμόζεται προσθέτοντας ένα ακόμη όρο στην εξίσωση  $dr/dt = v$  και έτσι ο όγκος δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$dr/dt = v + ar \quad [5.22], \quad dV/dt = 3aV \quad [3.77]$$

Η μεταβολή της πίεσης που σχετίζεται με την ισόθερμη συμπιεστότητα εκφράζεται ως:

$$dP/dt = 1/\gamma V (dV/dt) = -3a/\gamma \quad [3.78]$$

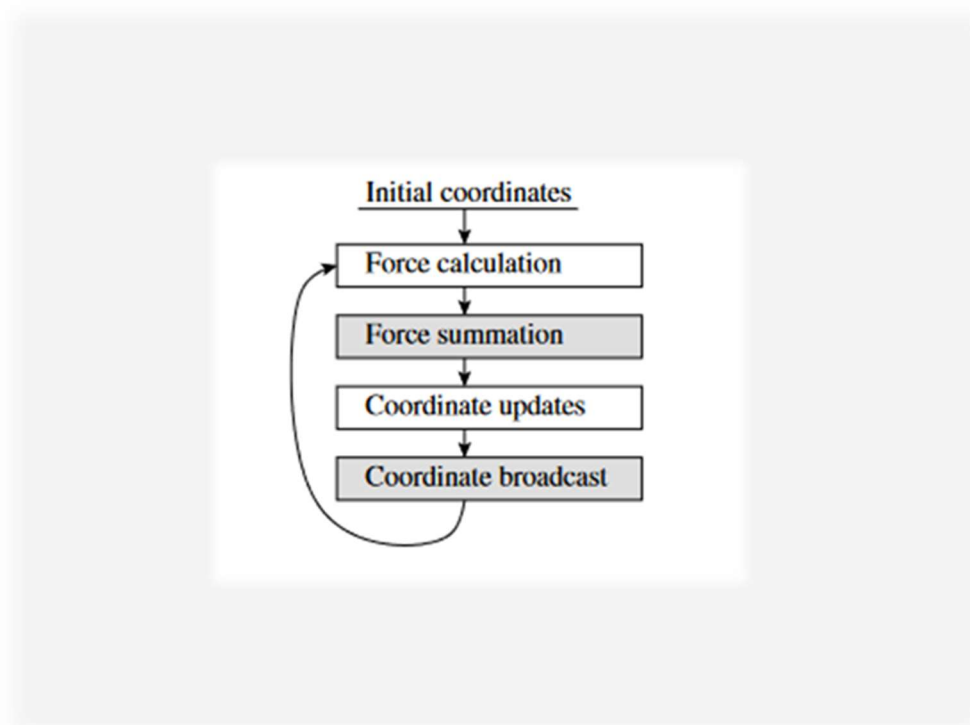
Και χρησιμοποιώντας και την εξίσωση [3.73] έχουμε τελικά πως:

$$A = -\gamma(P_0 - P)/3\tau_P \quad [3.79]$$

[41]

### 3.5.12 Παράλληλες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής

Στις παράλληλες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, περισσότεροι του ενός επεξεργαστές αξιοποιούνται ταυτόχρονα για την εκτέλεση των υπολογισμών που απαιτεί κάθε προσομοίωση, δηλαδή τον υπολογισμό των δυνάμεων και την ενημέρωση των συντεταγμένων. Από την φύση τους τα στάδια των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι διαδοχικά, δηλαδή οι νεότερες συντεταγμένες είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό των δυνάμεων και η ενημέρωση των συντεταγμένων γίνεται μόνο όταν έχουν υπολογιστεί επιτυχώς όλες οι δυνάμεις. Αυτό σημαίνει πως παρόλο που οι επεξεργαστές εργάζονται παράλληλα, μια λειτουργία ανταλλαγής πληροφοριών είναι απαραίτητη ώστε τα δεδομένα για τις διεργασίες να είναι διαθέσιμα στον εκάστοτε επεξεργαστή.



*Εικόνα 3.15: Ο βασικός βρόγχος παράλληλων υπολογισμών στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Αποτελείται από δύο υπολογιστικές φάσεις και δύο φάσεις επικοινωνίας που συμβολίζονται με το γκρι χρώμα.*

## Μέθοδοι για παράλληλες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής

Οι βασικές παράλληλες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι τρεις: διαχωρισμός ατόμων (replicated data), διαχωρισμός χώρου (spatial/domain decomposition) και διαχωρισμός δυνάμεων (force decomposition). Ορισμένες νεότερες και πιο εξειδικευμένες μέθοδοι συνδυάζουν τον διαχωρισμό χώρου και δυνάμεων. Οι μέθοδοι διαφέρουν στον τρόπο με τον οποίο κατανέμουν τον υπολογιστικό φόρτο ανάμεσα στους διαθέσιμους επεξεργαστές. Ο τρόπος κατανομής του υπολογιστικού φόρτου των δεδομένων καθορίζει και το είδος των δεδομένων που λαμβάνει κάθε επεξεργαστής σε κάθε βήμα της απαραίτητης επικοινωνίας για το συγχρονισμό τους..

### Διαχωρισμός ατόμων (replicated data)

Η μέθοδος αυτή είναι η πιο απλή μέθοδος παράλληλης προσομοίωσης, αλλά το μειονέκτημα της είναι ότι απαιτεί μεγαλύτερη υπολογιστική ισχύ για την επικοινωνία μεταξύ των επεξεργαστών. Σε αυτή όλα τα δεδομένα που αφορούν τα σωματίδια πρέπει να διατίθενται με αποτελεσματικό τρόπο στους κατάλληλους επεξεργαστές. Έτσι σε κάθε λειτουργικό βήμα επικοινωνίας, τα δεδομένα των  $N$  ατόμων αντιγράφονται σε  $P$  επεξεργαστές οι οποίοι αναλαμβάνουν να εκτελέσουν την προσομοίωση για ένα μέρος από αυτά (ο καθένας). Αυτή η ανάγκη επικοινωνίας μεγάλου πλήθους δεδομένων δημιουργεί μια σημαντική επιπλέον απαίτηση σε υπολογιστική ισχύ. Η επικοινωνία μπορεί να απλοποιηθεί με αυτόν τον τρόπο σε μια συνολική ρουτίνα, ώστε όλοι οι επεξεργαστές να μπορούν να υπολογίσουν τις δυνάμεις και να επικαιροποιήσουν τις συντεταγμένες. Λόγω της απλότητας της παραπάνω διαδικασίας η ατομική κατανομή είναι πολύ ομαλή.[42]

Συνοπτική περιγραφή των βημάτων του αλγόριθμου:

- Κάνοντας χρήση λιστών γειτονικών ατόμων, κάθε επεξεργαστής υπολογίζει τις δεσμικές και μη δεσμικές δυνάμεις που αναλογούν στα σωματίδια τα οποία του έχουν αποδοθεί.
- Η επικοινωνία μεταξύ των επεξεργαστών επιτρέπει τον υπολογισμό της συνολικής δύναμης σε κάθε άτομο με άθροιση των διανυσμάτων.
- Κατά τη διάρκεια της επικοινωνίας, κάθε επεξεργαστής λαμβάνει και παρέχει πληροφορίες μόνο για τα άτομα που του αντιστοιχούν.
- Γίνεται ανανέωση των θέσεων και των ταχυτήτων για το κάθε άτομο.

- Οι ανανεωμένες θέσεις των ατόμων μεταφέρονται και αντιγράφονται και στους υπόλοιπους επεξεργαστές του συστήματος.

[22]

#### Διαχωρισμός χώρου (spatial decomposition)

Στη μέθοδο αυτή, ο χώρος του κελιού διαχωρίζεται σε ίσα τεμάχια (χώροι προσομοίωσης). Συνήθως κάθε τεμάχιο αντιστοιχεί σε έναν επεξεργαστή ο οποίος λαμβάνει τα αντίστοιχα δεδομένα και κάνει τους απαραίτητους υπολογισμούς. [42] Συνήθως αυτός ο τρόπος προσομοίωσης εφαρμόζεται σε συστήματα με μικρή ακτίνα αποκοπής. Με την πάροδο του χρόνου, ανανεώνεται η θέση των σωματιδίων, αφού αυτά κινούνται, και ανακατανέμονται στους επεξεργαστές. Για τον υπολογισμό των δυνάμεων, ο κάθε επεξεργαστής χρειάζεται μόνο τη θέση των σωματιδίων των γειτονικών κελιών.

Οι ανάγκες σε επικοινωνία είναι περιορισμένες και ο όγκος των μεταφερόμενων δεδομένων (σχετικά) μικρός.

Συνοπτική περιγραφή των βημάτων του αλγορίθμου:

- Υπολογισμός των δεσμικές και μη δεσμικών δυνάμεων για τα άτομα κάθε κελιού.
- Ανταλλαγή πληροφοριών ανάμεσα σε επεξεργαστές που εργάζονται σε γειτονικά κελιά.
- Υπολογισμός της συνολικής δύναμης σε κάθε σωματίδιο.
- Ανανέωση των θέσεων των σωματιδίων (ατόμων),
- Ανταλλαγή πληροφοριών ανάμεσα σε επεξεργαστές που εργάζονται σε γειτονικά κελιά.
- Ανανέωση των λιστών γειτόνων.
- Προσδιορισμός των ατόμων που εξέρχονται από κάθε χώρο προσομοίωσης και απόδοση του στον κατάλληλο επεξεργαστή.

Το υπολογιστικό πακέτο LAMMPS, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων αυτής της εργασίας, κάνει χρήση αυτής της μεθόδου.

### Διαχωρισμός δυνάμεων (force decomposition)

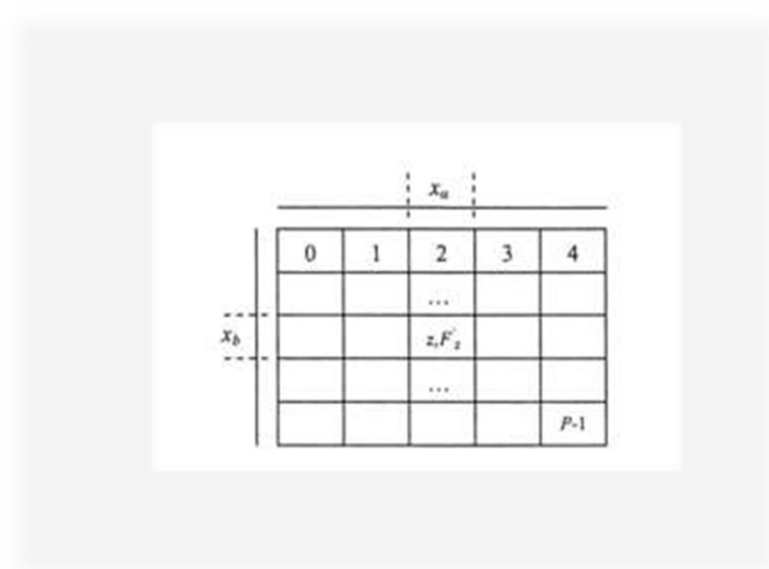
Η βάση της μεθόδου αυτής βασίζεται στον διαχωρισμό του  $N^2$  δυναμικού πλέγματος, όπου το  $N$  συμβολίζει τα ατομικά ζεύγη και άρα έχουμε  $N^2$  αλληλεπιδράσεις, σε διαχωρισμένες ομάδες που ονομάζονται δομικά στοιχεία (blocks). Ο αριθμός των blocks συμβολίζεται με  $P$  και εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των επεξεργαστών που συμμετέχουν στην προσομοίωση. Ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται ο διαχωρισμός οδηγεί σε διαχωρισμό της ομάδας των  $N$  ατόμων σε  $N/\sqrt{P}$  υποομάδες. Ο κάθε επεξεργαστής υπολογίζει τις αλληλεπιδράσεις στην περιοχή που του αναλογεί, δηλαδή τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων σε δύο blocks. Γίνεται ανταλλαγή  $O(N/\sqrt{P})$  δεδομένων και ο κάθε επεξεργαστής επικοινωνεί με  $\sqrt{P}$  άλλους επεξεργαστές που βρίσκονται στην ίδια γραμμή ή στήλη. Η συντεταγμένες των ατόμων σε ένα μπλοκ ανανεώνονται από έναν από τους  $\sqrt{P}$  επεξεργαστές που έχουν σχέση με το block, καθώς τα δεδομένα βρίσκονται ήδη έτοιμα στον επεξεργαστή.[42]

Για να κατανοηθεί σε βάθος η τεχνική του διαχωρισμού δυνάμεων πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι εμφανίζει πολλές ομοιότητες με τον διαχωρισμό πινάκων σε δύο διαστάσεις που χρησιμοποιείται στην γραμμική άλγεβρα. Έστω ένας πίνακας  $F$  και  $F'$  ένας πίνακας που προκύπτει από την αναδιάταξη των στηλών του πίνακα  $F$ , κάθε κελί  $F'_{z}$  αποδίδεται σε έναν επεξεργαστή. Τα στοιχεία  $(ij)$  που περιέχονται στον πίνακα  $F$  αποτελούν την δύναμη στο άτομο  $i$  (στο διάνυσμα  $x$ ) από το άτομο  $j$  (στο διάνυσμα  $x'$ ). Άρα το μέγεθος του πίνακα  $F'$  είναι  $(N/P)^{1/2} \times (N/P)^{1/2}$ . Για τον υπολογισμό των μη-δεσμικών δυνάμεων από έναν επεξεργαστή για το κελί που του αντιστοιχεί  $F'_{z}$  πρέπει να κατέχει τα δεδομένα  $x_a$  και  $x_b$  που αποτελούν την οριζόντια και την κάθετη διάσταση του κελιού αντίστοιχα. Τα στοιχεία αυτά αντιστοιχούνται στα υποκελιά  $f_a$  και  $f'_b$  και οι δείκτες αποτελούν την γραμμή και την στήλη στην οποία ανήκει το κελί αντίστοιχα.

Συνοπτική περιγραφή των βημάτων του αλγορίθμου:

- Αρχικά υπολογίζονται οι μη-δεσμικές δυνάμεις και το αποτέλεσμα αθροίζεται στα υποκελιά  $f_a$  και  $f'_b$ . Στη συνέχεια υπολογίζονται οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις από κάθε επεξεργαστή. Οι πληροφορίες που αφορούν τις θέσεις των ατόμων πρέπει να είναι διαθέσιμες σε κάθε επεξεργαστή για αυτήν την διεργασία.
- Η ολική δύναμη στο άτομο  $i$  υπολογίζεται αθροίζοντας τα στοιχεία της γραμμής  $i$  και αφαιρώντας τα στοιχεία της στήλης  $i'$ . Η στήλη  $i$  τοποθετείται στη θέση της στήλης  $i'$ .

- Κάθε επεξεργαστής ολοκληρώνει τις εξισώσεις που του αναλογούν.
- Οι επεξεργαστές ανταλλάσσουν τις απαραίτητες πληροφορίες θέσεων ώστε να μπορεί να εκτελεστεί το επόμενο βήμα.



Εικόνα 3.16 Μοντέλο του πίνακα που χρησιμοποιείται για την μέθοδο διαχωρισμού δυνάμεων.

[22]

# Κεφάλαιο 4

Στοιχεία για το σύστημα

NaF-AlF<sub>3</sub>



## 4. Στοιχεία για το σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub>

### 4.1 Κρυόλιθος

#### 4.1.1 Γενικά στοιχεία

Η εισαγωγή του κρυολίθου στον επιστημονικό κόσμο έγινε περίπου το 1800. Η πραγματική του χημική σύσταση  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$  έγινε γνωστή το 1823 από τον Berzelius το 1823. Η πρώτη κρυσταλλογραφική του περιγραφή έγινε από τον πορτογάλο ορυκτολόγο D' Andrada e Silva, ο οποίος του έδωσε και το όνομα κρυόλιθος, αφού οι κρύσταλλοι του κάτω από το νερό μοιάζουν με πάγο.[43] Όταν ο κρυόλιθος κρυσταλλώνεται με φυσικό τρόπο, τις περισσότερες φορές φέρει έντονες προσμίξεις με άλλα σύνδρομα ορυκτά όπως ο σιδηρίτης, ο σφαλερίτης, ο γαληνίτης και ο χαλκοπυρίτης.[43] Ο φυσικά κρυσταλλωμένος κρυόλιθος δεν χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της σπανιότητάς του, για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συνθετικός κρυόλιθος ο οποίος κατασκευάζεται από το ορυκτό φθορίτης.[44]

#### 4.1.2 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Ο κρυόλιθος κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με στοιχεία συμμετρίας (2/m) και με ομάδα συμμετρίας χώρου (P2<sub>1</sub>/n). Έχει πινακοειδή κρυσταλλική μορφή και οι διαστάσεις της κυψελίδας του είναι η ακόλουθη:  $a_0 = 5,47\text{\AA}$ ,  $b_0 = 5,62\text{\AA}$ ,  $c_0 = 7,82\text{\AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 11'$ .

Οι δείκτες διαθλάσεως του κρυολίθου είναι:  $n_\alpha = 1,338$ ,  $n_\beta = 1,338$ ,  $n_\gamma = 1,339$  και η γωνία οπτικών αξόνων του είναι  $2V = 43^\circ$ .

Η σκληρότητα του είναι 2,5 - 3 στην κλίμακα Mohs και η πυκνότητα του κυμαίνεται από 2,95 έως 3,0 gr/cm<sup>3</sup>. Έχει υαλώδη λάμψη και το χρώμα του είναι συνήθως άχρωμο ως λευκό, αλλά σε περιπτώσεις μπορεί να εμφανιστεί σε αποχρώσεις του γκρι και του καφέ.

Σε θερμοκρασίες άνω των 550°C η κρυσταλλική του δομή μετατρέπεται σε κυβική, με ομάδα συμμετρίας χώρου (Fm3m).

Η τυπική σύσταση του καθαρού κρυσταλλίτου είναι 32,8% νάτριο (Na), 12,8% αργίλιο (Ag) και 54,4% φθόριο (F). [45],[46]

#### 4.2 Θερμοδυναμικά μοντέλα για το σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub>

Η μοντελοποίηση του συστήματος του τηγμένου κρυσταλλίτου υποστηρίζεται σημαντικά από τη λειτουργία “θερμοδυναμικών” βάσεων δεδομένων. Σημαντικά δεδομένα για την πυκνότητα και το ιξώδες του συστήματος έχουν παραχθεί με την χρήση του μοντέλου MQMQA (Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation).

Το μοντέλο MQMQA αξιολογεί την αλληλεπίδραση του δεύτερου πιο κοντινού γειτονικού σωματιδίου για ζεύγη σωματιδίων τύπου κατιόν - κατιόν, η οποία εκφράζεται με την ακόλουθη μορφή:

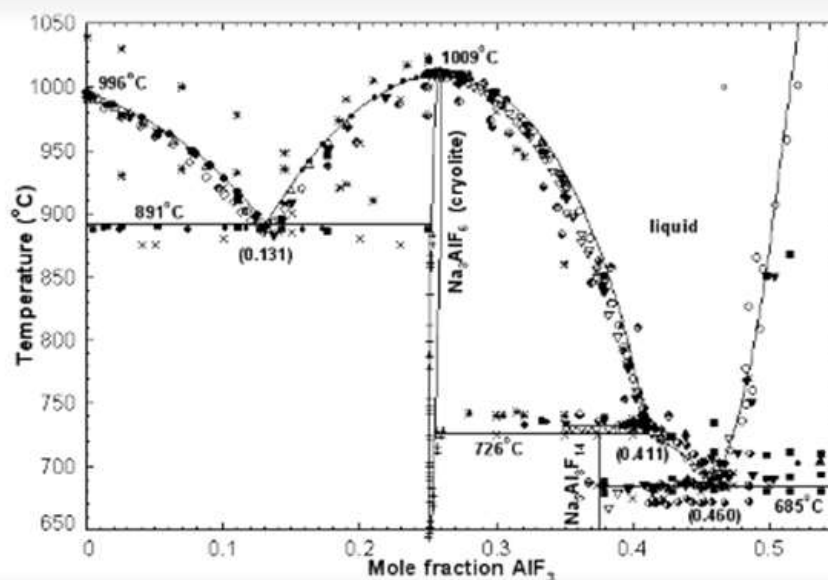
$$(A - F - A)_{pair} + (B - F - B)_{pair} = 2(A - F - B)_{pair}, \Delta g_{AB/F} \quad [4.1]$$

όπου οι παράμετροι της εξίσωσης είναι η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs ( $\Delta g$ ) και τα A,B συμβολίζουν δύο διαφορετικά κατιόντα.

Η αξιολόγηση της αλληλεπίδρασης του δεύτερου πιο κοντινού γειτονικού σωματιδίου για ζεύγη τύπου ανιόν-ανιόν έχει την ακόλουθη μορφή:

$$(F - A - F)_{pair} + (O - A - O)_{pair} = 2(F - A - O)_{pair}, \Delta g_{A/FO} \quad [4.2]$$

όπου τα A,B αποτελούν δύο διαφορετικά κατιόντα και ο όρος  $\Delta g_{A/FO}$  αναπτύσσεται ως εμπειρικό πολυώνυμο στα μοριακά κλάσματα  $X_{A_2/F_2}$ ,  $X_{A_2/O_2}$ ,  $X_{B_2/F_2}$  και  $X_{B_2/O_2}$  των τετραπλών ζευγών  $A_2F_2$ ,  $A_2O_2$ ,  $B_2F_2$  και  $B_2O_2$ .



Διάγραμμα 4.1 Διάγραμμα φάσεων του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> με χρήση της βάσης θερμοδυναμικών δεδομένων (Chartrand, P. & Pelton A. D. (2002). *Light Metals* (Warrendale, PA), pp. 245-52.).

Τα κατιόντα και τα ανιόντα που συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο του υγρού κρυσθλίθου είναι τα ακόλουθα: Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+<sub>v</sub></sup>, Al<sup>3+<sub>iv</sub></sup>, Al<sup>6+<sub>2</sub></sup>, Ca<sup>2+</sup> και F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> αντίστοιχα. Το κατιόν Al<sup>3+<sub>v</sub></sup> συμβολίζει τα κατιόντα Al<sup>3+</sup> τα οποία έχουν 5 δεσμούς, το κατιόν Al<sup>3+<sub>iv</sub></sup> τα κατιόντα με 4 δεσμούς και το κατιόν Al<sup>6+<sub>2</sub></sup> συμβολίζει το διμερές Al<sup>3+</sup> με ένα συνδετικό ανιόν φθορίου. Η ύπαρξη και η συγκέντρωση των σύνθετων ανιόντων AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup> και AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> στο κρυσθλιθικό τήγμα έχουν επιβεβαιωθεί από τις σπεκτροσκοπικές μεθόδους και αποτελούν ένα πολύ σημαντικό ερευνητικό θέμα για το σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub>.

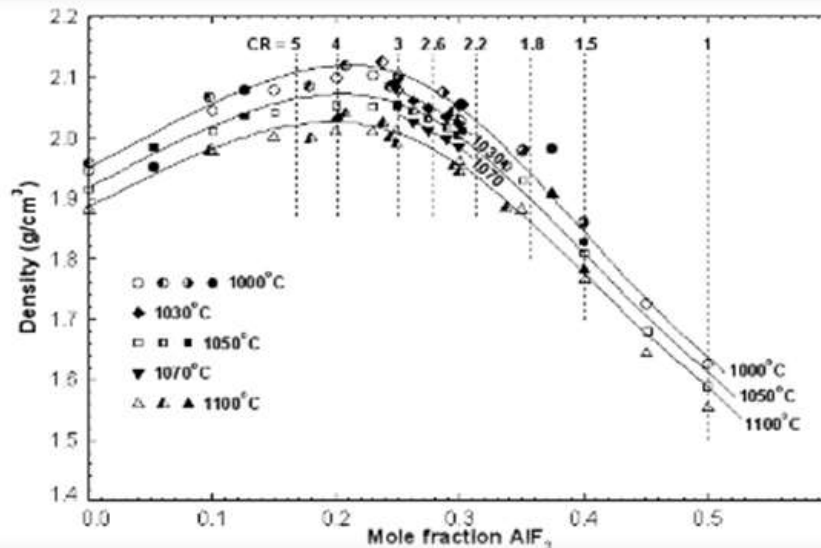
#### Θερμοδυναμικό μοντέλο πυκνότητας

Για μια συγκεκριμένη υγρή φάση η πυκνότητα μπορεί εύκολα να προκύψει από τον μοριακό όγκο, ο οποίος μοριακός όγκος προσδιορίζεται ως η μερική παράγωγος ως προς την πίεση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για δεδομένη σύσταση και θερμοκρασία.

Ο υπολογισμός του μοριακού όγκου βασίζεται στην παρακάτω εξίσωση (πλήρης σύσταση τηγμένου άλατος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία T):

$$V_m^{salt}(T) = V_m^{salt}(T_{ref}) \exp\left(\int_{T_{ref}}^T \alpha(T) dT\right) \quad [4.3]$$

όπου η μεταβλητή  $T_{ref}$  συμβολίζει μια θερμοκρασία αναφοράς, η  $\alpha(T)$  αποτελεί την θερμική εκτατικότητα. Η ενέργεια Gibbs δίνεται από μια εξίσωση παρόμοια της [4.1]. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες πυκνότητας για τις θερμοκρασίες 1000, 1030, 1050, 1070 και 1100 °C, για διάφορες τιμές του λόγου κρυσλίθου:



Διάγραμμα 4.2 Καμπύλες πυκνότητας για τις θερμοκρασίες 1000, 1030, 1050, 1070 και 1100 °C με μεταβαλλόμενη της σύσταση του AlF<sub>3</sub>.

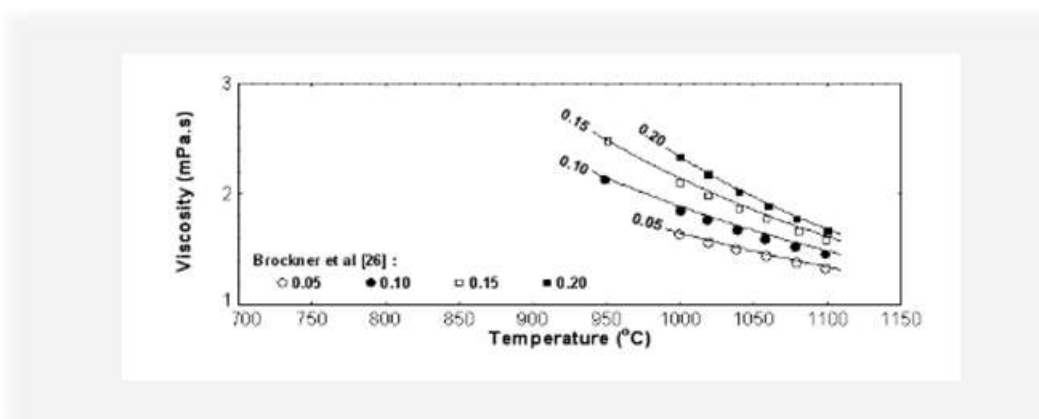
### Θερμοδυναμικό μοντέλο ιξώδους

Για την θεωρητική μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του ιξώδους στο σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση τύπου Eyring:

$$H = h N_{AV} / V_m \exp(G'/RT) \quad [4.4]$$

όπου η μεταβλητή  $h$  αποτελεί την σταθερά του Planck, η μεταβλητή  $N_{AV}$  τον αριθμό Avogadro και η μεταβλητή  $G'$  είναι μια σταθερά που υπολογίζεται μέσω του μοντέλου MQMQA.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες του ιξώδους για διαφορετικές συστάσεις του τήγματος (διαφορετικές τιμές του λόγου CR) όπως υπολογίστηκαν από το μοντέλο:



Διάγραμμα 4.3: Καμπύλες ιξώδους για διαφορετικές τιμές λόγου κρυσλίθου CR.

[47]

### 4.3 Μελέτη της δομής του κρυσλιθικού τήγματος

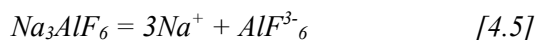
Στην προηγούμενη παράγραφο παρουσιάστηκε ένα θεωρητικό μοντέλο, το οποίο λαμβάνοντας υπόψη τα μικροσκοπικά δομικά χαρακτηριστικά του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub>, μπορεί επιτυχώς να προσδιορίσει την συμπεριφορά ενός κρυσλιθικού λουτρού σε μια βιομηχανική διάταξη. Οι σπεκτροσκοπικές μέθοδοι υψηλής θερμοκρασίας NMR και Raman αποτελούν τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την απόκτηση αυτών των απαραίτητων δομικών πληροφοριών και τα αποτελέσματά τους έχουν συμβάλει καθοριστικά στον σχεδιασμό όλων των μοντέλων που περιγράφουν το κρυσλιθικό σύστημα.

#### 4.3.1 Χημικά είδη του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub>

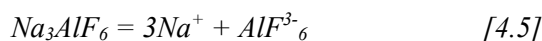
Ο προσδιορισμός των χημικών ειδών που σχηματίζονται εντός του τήγματος και η κατανόηση της κατανομής τους σε διάφορες θερμοκρασίες και συστάσεις αποτελεί την βάση για τον πλήρη καθορισμό της μικροδομής του.

Το αρχικό μοντέλο για το σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub>, περιέγραφε τον αρχικό ιοντισμό του κρυσλίθου (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) σε ένα κατιόν νατρίου (Na<sup>+</sup>) και σε ένα φθοροαλουμινικό ιόν (AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>) και στη συνέχεια

τον διαχωρισμό του ανιόντος ( $AlF_6^{3-}$ ) σε δύο ανιόντα φθορίου ( $2F^-$ ) και ένα φθοροαλουμινικό ανιόν ( $AlF_4^-$ ). Οι χημικές εξισώσεις που περιγράφουν το παραπάνω μοντέλο είναι οι ακόλουθες:



Η σταθερά K, η οποία διέπει τον ιοντισμό του φθοροαλουμινικού ιόντος ( $AlF_6^{3-}$ ), υπολογίστηκε μέσω κρυσκοπικών και θερμοδυναμικών μετρήσεων, όμως αποτελέσματα σπεκτροσκοπικών μετρήσεων Raman εμφάνισαν μεγάλη απόκλιση, διεγείροντας το ερευνητικό ενδιαφέρον. Επιπρόσθετα ορισμένες αποκλίσεις στις τιμές της θερμοχωρητικότητας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι στο τήγμα σχηματίζεται ένα ακόμη φθοροαλουμινικό χημικό είδος με μορφή,  $AlF_5^{2-}$ . Το πρώτο μοντέλο που λάμβανε υπόψη το χημικό αυτό είδος προτάθηκε από τον Dewing και περιγραφόταν από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:

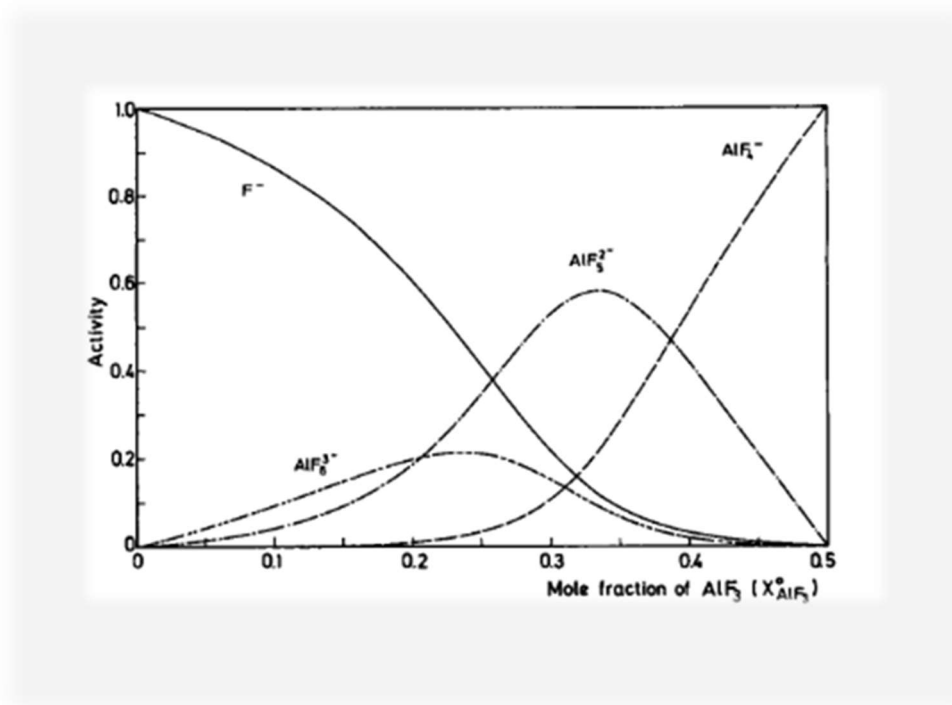


Ο Gilbert et al. [48] χρησιμοποίησε την τεχνική Raman για να επιβεβαιώσει το μοντέλο του Dewing και ανέπτυξε ένα μοντέλο για την κατανομή των ιοντικών χημικών ειδών του συστήματος.

Στην σπεκτροσκοπική μέθοδο Raman, η ποσοτική ανάλυση βασίζεται στην μελέτη της μεταβολής της έντασης μιας ζώνης ή του λόγου των εντάσεων δύο ζωνών σε σχέση με την σύσταση του δείγματος. Στην έρευνα [48], οι ζώνες που αντιστοιχούν στα ιοντικά είδη  $AlF_6^{3-}$  και  $AlF_5^{2-}$  επικαλύπτονταν σε μεγάλο βαθμό και εφαρμόστηκε μια μέθοδος αποσυμπίεσης. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ακολουθούν.

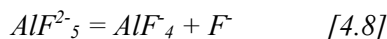
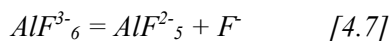
Στο σύστημα NaF- $AlF_3$  υπάρχουν τρία φθοροαλουμινικά ιόντα  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlF_5^{2-}$  και  $AlF_4^-$  και οι κατανομές τους εξαρτώνται από τις χημικές ισορροπίες των εξισώσεων ιοντισμού τους. Σε σύσταση τήγματος 50% NaF - 50%  $AlF_3$ , στο σύστημα υπάρχουν σχεδόν αποκλειστικά ιόντα  $AlF_4^-$ . Όσο η συγκέντρωση του  $AlF_3$  μειώνεται, τα ιόντα  $AlF_4^-$  αντικαθίστανται σταδιακά από ιόντα  $AlF_5^{2-}$ . Όταν η συγκέντρωση του  $AlF_3$  φτάσει κοντά στο 33% mol, τότε στο σύστημα αρχίζουν να

εντοπίζονται ιόντα  $AlF_6^{3-}$ . Η κατανομή των φθοροαλουμινικών ειδών παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.4.



Διάγραμμα 4.4 Διάγραμμα ποσοτικής κατανομής των φθοροαλουμινικών ειδών  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlF_5^{2-}$  και  $AlF_4^-$  σε σχέση με την συγκέντρωση  $AlF_3$ .

Οι δύο βασικές χημικές εξισώσεις ισορροπίας στο σύστημα είναι:



Θεωρώντας μια ιδανική συμπεριφορά για το σύστημα, οι δύο σταθερές ιοντισμού για τις εξισώσεις [4.7] και [4.8] αντίστοιχα έχουν την ακόλουθη μορφή:

$$K_B = \frac{[n(AlF_5^{2-}) * n(F^-)]}{[n(AlF_6^{3-}) * N]} \quad [4.9]$$

$$K_A = \frac{[n(AlF_4^-) * n(F^-)]}{[n(AlF_5^{2-}) * N]} \quad [4.10]$$

όπου η μεταβλητή  $n(x)$  συμβολίζει των αριθμό των mol για το αντίστοιχο ανιοντικό είδος και η μεταβλητή  $N$ , τον συνολικό αριθμό mol όλων των ιοντικών ειδών.

Από τις εξισώσεις [4.9],[4.10] έχουμε:

$$[n(\text{AlF}_6^{3-})]/[n(\text{AlF}_4^-)] = cst \cdot (aF^-)^2, \quad cst = 1/(K_A/K_B) \quad [4.11]$$

Όπου η μεταβλητή  $aF^-$  συμβολίζει τα ελεύθερα ιόντα φθορίου στο σύστημα.

Επιπλέον ισχύει:

$$[I(\text{AlF}_6^{3-})]/[I(\text{AlF}_4^-)] = (k_6/k_4) \cdot [n(\text{AlF}_6^{3-})]/[n(\text{AlF}_4^-)] \quad [4.12]$$

όπου οι συντελεστές  $k_x$  αντιστοιχούν σε κάθε ιοντικό είδος.

Από τις εξισώσεις [4.11] και [4.12] προκύπτει η βασική εξίσωση για τον υπολογισμό των σταθερών ιοντισμού:

$$[I(\text{AlF}_6^{3-})]/[I(\text{AlF}_4^-)] = cst' \cdot (aF^-)^2, \quad cst' = 1/(K_A/K_B) \cdot (k_6/k_4) \quad [4.13]$$

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα από την έρευνα [48]:

$X^o \text{ AlF}_3$	$I_5/I_6$	$I_5/I_4$	$I_6/I_4$	$\omega_6^{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_5^{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_4^{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
0.30	0.15	4.11	0.6	70	75	35
0.29	0.18	8	1.4	72	75	35
0.27	0.30	7.4	2.2	70	76	35
0.25	0.40	8.6	3.4	71	73	35
0.23	0.42	13.5	5.7	69	72	35
0.21	0.58	15.3	8.9	71	72	35
0.19	0.64	20.1	12.8	68	72	35
0.176	0.81	21.2	17.2	64	67	35

Πίνακας 4.1 Πίνακας με τα ποσοτικά αποτελέσματα ιοντικών ειδών. Οι δείκτες συμβολίζουν το αντίστοιχο ιοντικό είδος και στην πρώτη στήλη αναγράφεται η σύσταση του τήγματος εκφρασμένη σε συγκέντρωση  $\text{AlF}_3$ .

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Gilbert et al. επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια με παρόμοιες έρευνες. [49],[50]



#### 4.3.2 Μελέτη συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> με την μέθοδο NMR

Όπως περιγράφηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, το μοντέλο του Dewing επιβεβαιώθηκε από τις μελέτες του Gilbert et al. και πλέον αποτελεί τον τρόπο με τον οποίο περιγράφεται το υγρό σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub>. Οι προαναφερθείσες μελέτες πραγματοποιήθηκαν κυρίως με την σπεκτροσκοπική μέθοδο Raman. Η μέθοδος NMR αποτελεί ένα ακόμη σημαντικό εργαλείο για την έρευνα του κρυολιθικού τήγματος. Η χρήση της σε συνδυασμό με το μοντέλο του Gilbert et al., δίνει σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα.

Αρχικά, όταν ένα τήγμα βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, το σήμα που λαμβάνεται από την μέθοδο NMR είναι μια λεπτή γραμμή, λόγω της της γρήγορης δυναμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των στοιχείων του συστήματος. Η κορυφή σχηματίζεται από την μέση τιμή των χημικών μετατοπίσεων (chemical shifts), όλων των μονάδων που συμμετέχουν στο σύστημα και η συνεισφορά τους καθορίζεται από το σχετικό τους βάρος. Στην περίπτωση των κρυολιθικών τηγμάτων, τα οποία έχουν ιοντικά είδη όπως F<sup>-</sup>, AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup> και AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>, η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα N εκφράζεται ως ακολούθως:

$$\delta(N) = \sum_{i} x_{Ai}^N \delta^N(A_i) \quad [4.14]$$

όπου η μεταβλητή  $x_{Ai}^N$  αποτελεί τον ατομικό λόγο του N στο είδος A<sub>i</sub> και η  $\delta^N$  αποτελεί την χημική μετατόπιση του N για τα είδη A<sub>i</sub>.

Για να δημιουργηθεί μια αρχική εμπειρική προσέγγιση πρέπει να γνωρίζουμε την χημική μετατόπιση για κάθε αλουμινικό είδος με στόχο στο τέλος να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε τα ποσοστά του κάθε είδους που βρίσκεται στο σύστημα. Στις στερεές αλκαλικές φθοροαλουμινικές ενώσεις, τα άτομα του αλουμινίου βρίσκονται συνδεδεμένα με οκτώ ανιόντα φθορίου και η χημική τους μετατόπιση κυμαίνεται από -15 έως 2 ppm. [51]

Σε έρευνα της Ioana Nuta et al. [51] πραγματοποιήθηκε μελέτη του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> με την σπεκτροσκοπική τεχνική NMR σε υψηλή θερμοκρασία.

Σε αυτή, η επιλογή των τιμών των χημικών μετατοπίσεων για τα ιοντικά είδη στο σύστημα έγινε με τον ακόλουθο τρόπο:

### Επιλογή τιμών χημικής μετατόπισης για τα φθοροαλουμινικά είδη

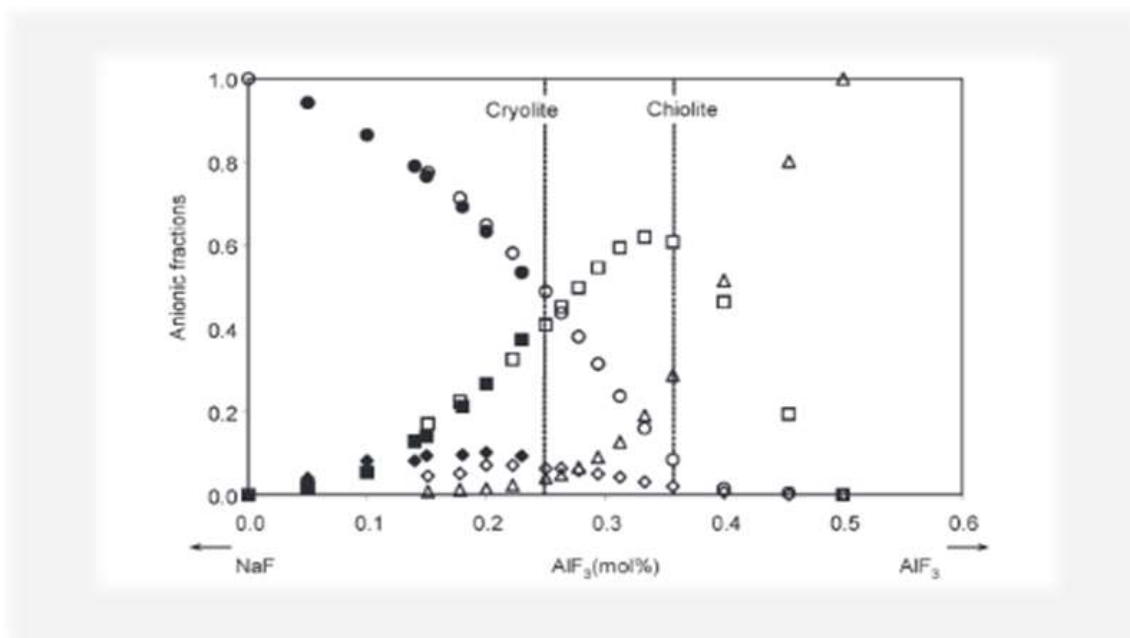
- **AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>**: Η τιμή για τα φθοροαλουμινικά είδη με αριθμό συνδυάταξης 6, αντλήθηκε από μετρήσεις στερεού κρυσταλλικού σε υψηλή θερμοκρασία λίγο πριν την τήξη (1253 K). Ο λόγος είναι ότι το τοπικό χημικό περιβάλλον του είδους αυτού έχει μεγάλη ομοιότητα τόσο στην στερεά κατάσταση όσο και στην υγρή. Η τιμή που επιλέχθηκε είναι  $\delta^{Al_{VI}} = 2$  ppm.
- **AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup>**: Για αυτό το χημικό είδος η βιβλιογραφία είναι περιορισμένη και οι πληροφορίες για τον καθορισμό της τιμής της χημικής μετατόπισης αντλήθηκαν από τις έρευνες [52] και [53]. Η τιμή  $\delta^{Al_V} = 20$  ppm συμφωνεί με τα αποτελέσματα της έρευνας [54], η οποία θα αναλυθεί παρακάτω, οπότε και χρησιμοποιήθηκε.
- **AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>**: Η τιμή για το χημικό είδος AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>, υπολογίστηκε σε σύστημα με σύσταση 50% mol AlF<sub>3</sub>, καθώς σε αυτή τη σύσταση τα πειραματικά δεδομένα έχουν δείξει ότι το μόνο είδος που υπάρχει είναι αυτό. Η τιμή που επιλέχθηκε είναι  $\delta^{Al_{IV}} = 40$  ppm.

Όπως προτάθηκε από τις έρευνες του Gilbert et al., που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, σε συστήματα με συγκέντρωση AlF<sub>3</sub> μικρότερη του 20% mol, τα είδη που υπάρχουν είναι τα AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> και AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup>, ενώ τα ιόντα AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> εμφανίζονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του AlF<sub>3</sub>. Συμπερασματικά για ένα σύστημα με 0-20% mol AlF<sub>3</sub>, η εξίσωση που περιγράφει την χημική μετατόπιση είναι η [4.15] και οι επιμέρους όροι της αναλύονται βάσει της εξίσωσης [4.14].

$$\delta_F = \delta(F^-) + \delta(AlF_6^{3-}) + \delta(AlF_5^{2-}) \quad [4.15]$$

Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων για τα ιόντα φθορίου πάρθηκαν από την έρευνα [54]. Σε αυτήν πραγματοποιήθηκε μελέτη του συστήματος με συγκέντρωση AlF<sub>3</sub> από 20 έως 50% mol. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της, το ελεύθερο ιόν φθορίου (F<sup>-</sup>) έχει τιμή χημικής μετατόπισης,  $\delta^F = -228$  ppm και για τα φθοροαλουμινικά ιόντα, λαμβάνουμε τις τιμές χημικής μετατόπισης  $\delta^{F_V} = -188$  ppm και  $\delta^{F_{VI}} = -176$  ppm. Μέσω της ακόλουθης εξίσωσης, λαμβάνονται οι λόγοι των ιοντικών ειδών από τις τιμές χημικής μετατόπισης:

$$X_i = n_i^0 / \sum n_i^0 \quad [4.16]$$



Διάγραμμα 4.5 Διάγραμμα κατανομής των ιοντικών φθοροαλουμινικών ειδών για διάφορες συστάσεις του τήγματος, βάση των αποτελεσμάτων που παρήχθησαν από το ερευνητικό έργο [51].

Η έρευνα [54] παρήγαγε επίσης σημαντικά αποτελέσματα σχετικά με την κατανομή των φθοροαλουμινικών ειδών και την επίδραση της σύστασης του λουτρού σε αυτήν. Σε αυτή, η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με την χρήση της μεθόδου NMR σε υψηλή θερμοκρασία, με την βοήθεια με θερμαινόμενης από laser διάταξης.

Στους παρακάτω πίνακες περιγράφεται οι συνθήκες και οι παράμετροι με τις οποίες εκτελέστηκαν τα πειράματα NMR:

aluminum coordination	$\delta^{Al}$ (ppm)
$AlO_4^{5-}$	90/55
$AlO_5^{7-}$	30/40
$AlO_6^{9-}$	20/-20
$AlF_4^-$	38
$AlF_5^{2-}$	20
$AlF_6^{3-}$	1.4/-13

Πίνακας 4.2 Πίνακας τιμών χημικών μετατοπίσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων NMR[54].

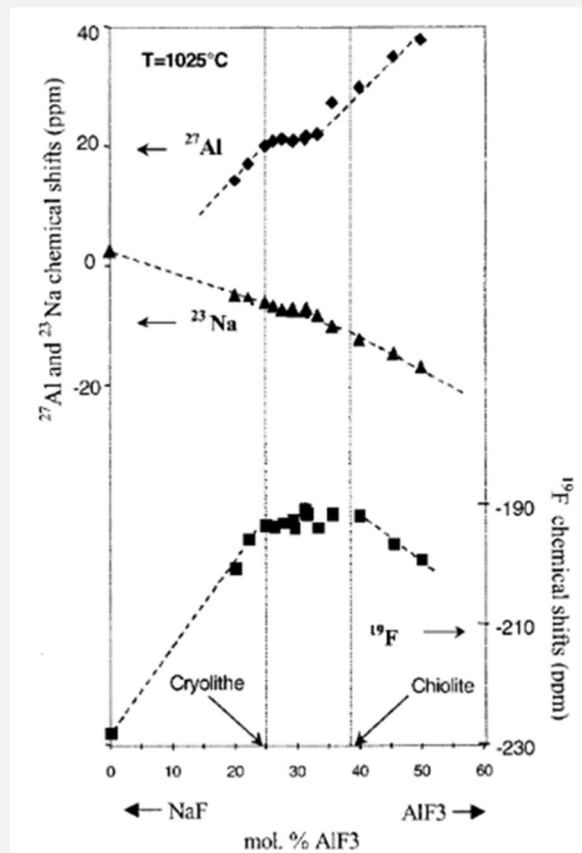
nucleus	frequency (MHz) (9.4 T)	number of scans	pulse length ( $\mu$ s)	recycle delay (s)	reference
$^{19}\text{F}$	376.3	8	$\pi/2$	1	$\text{CFCl}_3$ 1 M
$^{27}\text{Al}$	104.2	64	$\pi/8$	0.5	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M
$^{23}\text{Na}$	105.8	64	$\pi/8$	0.5	$\text{NaCl}$ 1 M
$^{17}\text{O}$	54.2	64	$\pi/2$	0.5	$\text{H}_2\text{O}$

Πίνακας 4.3 Πίνακας τυπικών συνθηκών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αποτελεσμάτων με την μέθοδο NMR. Αυτές οι συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτό το έργο[54].

Τα αποτελέσματα της έρευνας [54] ακολουθούν.

Το πάχος της γραμμής τύπου Longregian που εμφανίζουν οι χημικές μετατοπίσεις για τα ιοντικά είδη του τήγματος, τυπικά κυμαίνεται μεταξύ 100 και 200 Hz και η διακύμανση οφείλεται κυρίως στην ανομοιογένεια του πεδίου που εφαρμόζεται.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή των χημικών μετατοπίσεων (F, Na, Al) για σύσταση από 20% έως 50% mol  $\text{AlF}_3$ , όπως αυτή προέκυψε από τα πειράματα NMR:

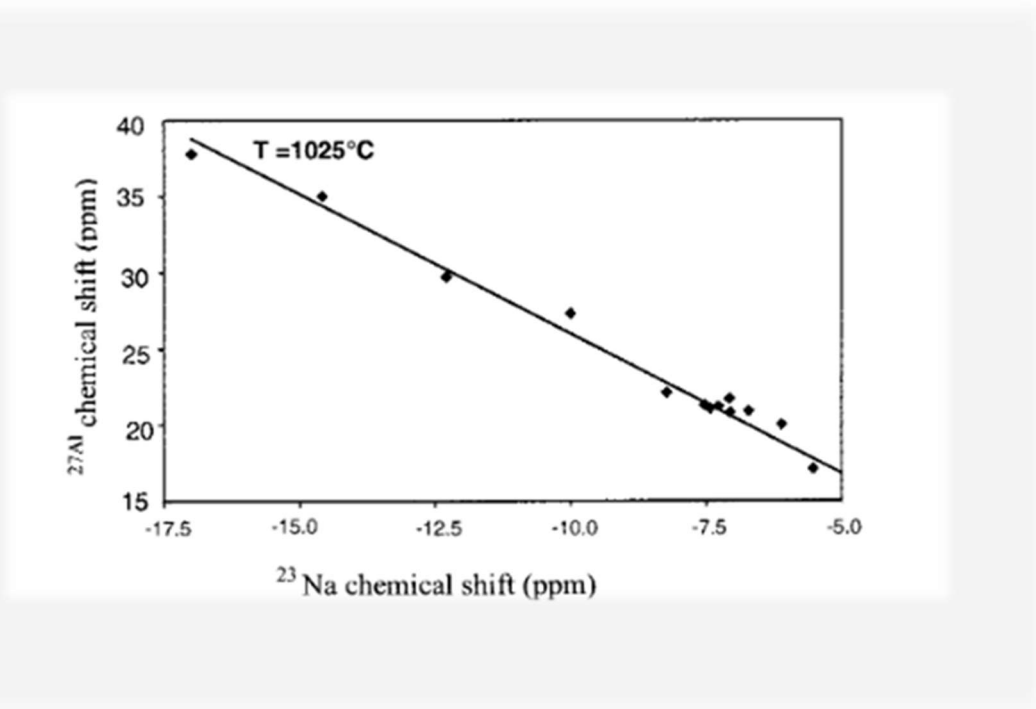


Διάγραμμα 4.6 Διάγραμμα μεταβολής των χημικών μετατοπίσεων συναρτήσει της συγκέντρωσης του  $AlF_3$  στο τήγμα.

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πως μεταβαίνοντας από την σύσταση 100%-NaF σε κρυολιθικό τήγμα, εμπλουτίζοντας δηλαδή με  $AlF_3$ , έχουμε σταθερή μείωση της χημικής μετατόπισης του Na και συνεχή αύξηση αυτής του Al. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί πως στην περιοχή ανάμεσα στην σύσταση του κρυολίθου  $Na_3AlF_6$  (25% mol  $AlF_3$ ) και του χιολίθου ( $Na_5Al_3F_{14}$ ) έχουμε αλλαγή της κλίσης των ευθειών των χημικών μετατοπίσεων. Η χημική μετατόπιση του φθορίου ακολουθεί μια διαφορετική πορεία καθώς αυξάνεται μέχρι την κρυολιθική σύσταση, εμφανίζει ένα σημείο καμπής στην περιοχή ανάμεσα στον κρυόλιθο και τον χιόλιθο και στην συνέχεια μειώνεται με την προσθήκη περαιτέρω ποσότητας  $AlF_3$ .

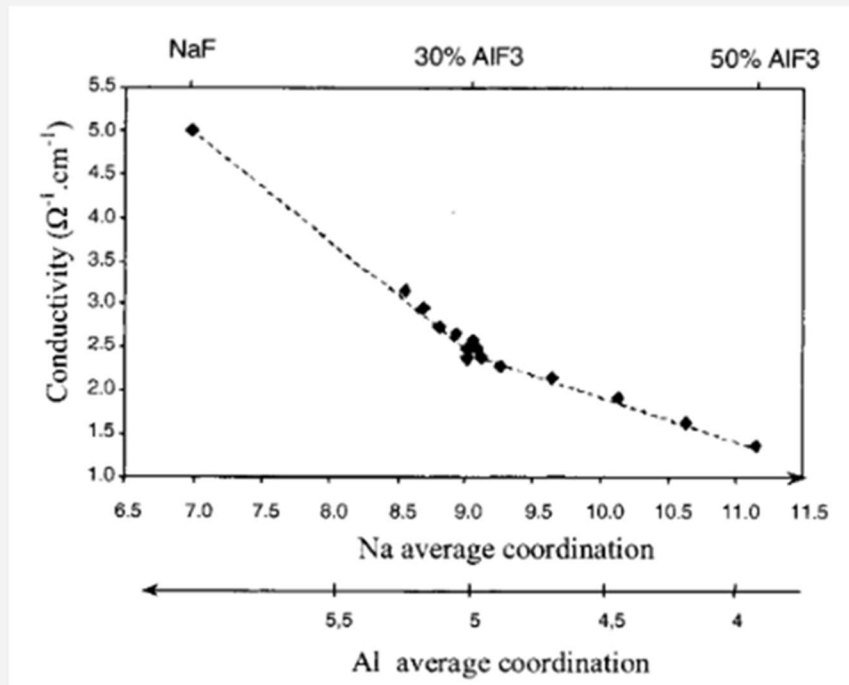
Όπως αναφέρθηκε, τα κρυολιθικά τήγματα αποτελούνται από πολλά φθοροαλουμινικά ιοντικά είδη, των οποίων η κατανομή εξαρτάται από την σύσταση του συστήματος. Για σύσταση από

18% έως 50%  $\text{AlF}_3$ , ο μέσος αριθμός συνδιάταξης των φθοραλουμινικών ιόντων μειώνεται από 5.5 σε 4 και για τα είδη νατρίου αυξάνεται από 8.5 σε 11. Η συμπεριφορά του αριθμού συνδιάταξης των ειδών νατρίου και αλουμινίου παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά με αυτή των χημικών μετατοπίσεων. Αυτό σημαίνει ότι ένα κρυολιθικό τήγμα μπορεί να περιγραφεί τόσο από την σχέση Al-F όσο και από την σχέση Na-F.



Διάγραμμα 4.7 Διάγραμμα που δείχνει τη γραμμική σχέση μεταξύ της μεταβολής των αριθμών συνδιάταξης των ειδών αλουμινίου και νατρίου.

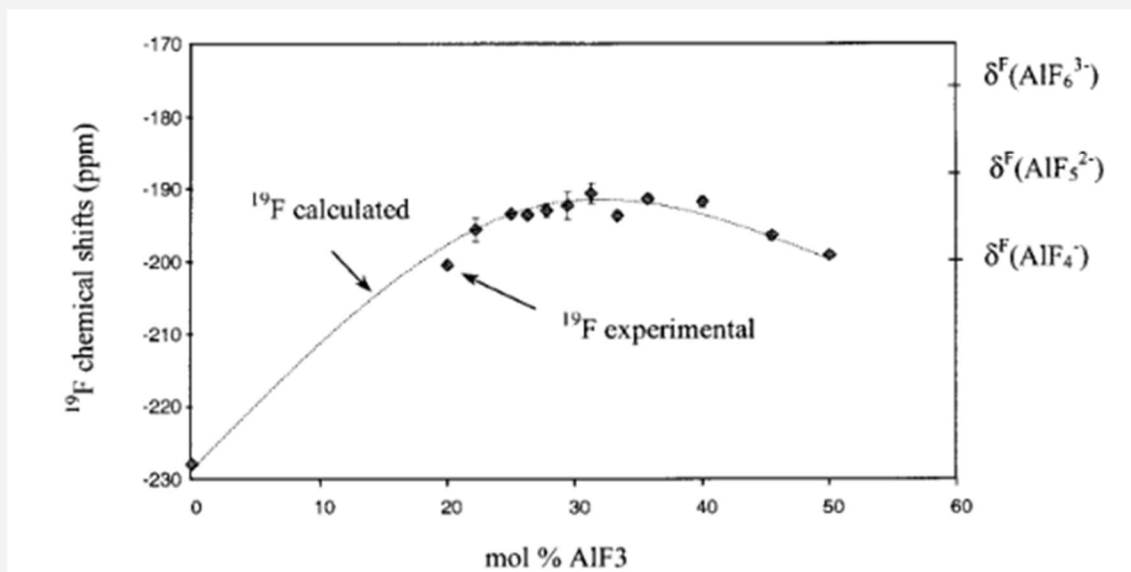
Ένα ακόμη σημείο που παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον είναι η παρόμοια συμπεριφορά των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του συστήματος και της εξέλιξης του αριθμού συνδιάταξης. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ της εξέλιξης του αριθμού συνδιάταξης και της αγωγιμότητας για διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{AlF}_3$ .



Διάγραμμα 4.8 Διάγραμμα πειραματικών τιμών αγωγιμότητας σε σχέση με την εξέλιξη του αριθμού συνδιάταξης για διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{AlF}_3$ .

Στο παραπάνω διάγραμμα, η κλίση της ευθείας αλλάζει σημαντικά περίπου στην περιοχή όπου η συγκέντρωση του  $\text{AlF}_3$  είναι ίση με 30% mol. Έρευνες που χρησιμοποίησαν την σπεκτροσκοπική τεχνική Raman έχουν δείξει πως αυτή η μεταβολή οφείλεται στην μικρή ποσότητα ελεύθερων φθοριούχων ανιόντων, στην έντονη κυριαρχία του είδους  $\text{AlF}_5^{2-}$  και στην εμφάνιση του είδους  $\text{AlF}_4^-$ , που ισχύουν σε αυτή τη σύσταση.

Χρησιμοποιώντας την ανιοντική κατανομή από την έρευνα του Gilbert et al. μπορούν να υπολογιστούν οι κατανομές των φθοροαλουμινικών ιόντων. Από πειραματικά δεδομένα, για τήγμα με καθαρό  $\text{NaF}$  υπολογίζεται η χημική μετατόπιση για τα ελεύθερα ιόντα φθορίου, η οποία είναι ίση με 228 ppm. Η χημική μετατόπιση για το είδος  $\text{AlF}_4^-$  υπολογίζεται για σύσταση τήγματος 50% mol  $\text{AlF}_3$  και η τιμή είναι -200 ppm. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα [4.9] το μοντέλο που υιοθετήθηκε χρησιμοποιώντας τις χημικές μετατοπίσεις  $\delta\text{FV} = -188$  ppm and  $\delta\text{FVI} = -176$  ppm. αντίστοιχα, έχει καλή συσχέτιση με πειραματικά αποτελέσματα.



Διάγραμμα 4.9 Διάγραμμα χημικών μετατοπίσεων για τα ιόντα F, από πειραματικά αποτελέσματα και μέσω υπολογισμών από τις ιοντικές κατανομές της έρευνας του Gilbert et al.[48]

#### 4.4 Μελέτη του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> με μοριακή δυναμική

Στις προηγούμενες παραγράφους υπογραμμίστηκε το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον που έχει το κρυσθιτικό τήγμα που χρησιμοποιείται στην διεργασία Hall-Heroult. Το ενδιαφέρον αυτό προκύπτει από την κρίσιμη θέση του στην παραγωγική διαδικασία του αλουμινίου, καθώς η συμπεριφορά του σε μια βιομηχανική διάταξη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Οι προσπάθειες για τον πλήρη καθορισμό της μικροδομής του συστήματος και των φαινομένων που συμβαίνουν σε αυτό έχουν κατά κύριο λόγο πραγματοποιηθεί με την βοήθεια θεωρητικών μοντέλων [49] και των σπεκτροσκοπικών μεθόδων Raman και NMR [47],[48],[50],[51],[54]. Οι έντονα διαβρωτικές συνθήκες όμως, που επικρατούν στο κελί ηλεκτρόλυσης δεν επιτρέπουν την εκτέλεση μεγάλου αριθμού πειραμάτων. Επιπλέον η πολυπλοκότητα του συστήματος έχει αφήσει αρκετά ερωτήματα αναπάντητα και έχει διατηρήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον αμείωτο. Η μοριακή δυναμική αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για



την αντιμετώπιση των δυσκολιών αυτών. Βασιζόμενη στα αποτελέσματα και στα μοντέλα που έχουν παραχθεί από τα πειραματικά ερευνητικά έργα, έχει τη δυνατότητα της προσομοίωσης των φαινομένων και την παραγωγή χρήσιμων αποτελεσμάτων χωρίς την ανάγκη της χρήσης πειραματικών διατάξεων.

#### 4.4.1 Στερεό σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub>

Το ερευνητικό έργο του Bucko Thomas et al. [55], δίνει πολύτιμες πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών φάσεων και της υγρής κατάστασης του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> τόσο σε υψηλές όσο και χαμηλές θερμοκρασίες. Για την πραγματοποίηση της έρευνας έγινε χρήση προσομοίωσης μοριακής δυναμικής *ab initio* σε ισοβαρές και ισοθερμοκρασιακό στατιστικό σύνολο.

##### 4.4.1.1 Φάση α

Η κρυσταλλική φάση α είναι σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η δομή της εμφανίζει συμμετρία P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n (μονοκλινής), η οποία αποτελείται από παραμορφωμένα οκτάεδρα AlF<sub>6</sub> και Na(1)F<sub>6</sub>. Τα οκτάεδρα που απαρτίζουν την κρυσταλλική δομή είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω των ατόμων φθορίου που βρίσκονται στις κορυφές της κυψελίδας. Οι κενές θέσεις του πλέγματος καταλαμβάνονται από άτομα Na(2). Οι παράμετροι που περιγράφουν το πλέγμα είναι οι ακόλουθες: a=5.414, b=5.601, c=7.777, γ=90.183°. Τα μήκη μεταξύ των ατόμων στο πλέγμα είναι 1.798 Å (Al-F), 2.506 Å (Na(2)-F) και 2.263 Å (Na(1)-F).

Στην έρευνα [58], ο καθορισμός της βέλτιστης γεωμετρίας σε συνθήκες μηδενικής θερμοκρασίας έγινε μέσω μιας σειράς υπολογισμών υπό σταθερό όγκο κελιού. Η σχέση ενέργειας-όγκου που προέκυψε μέσω των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκε στην σχέση EOS (Murnaghan Equation of States) και η επίλυση της καθόρισε τον όγκο της αρχικής δομής. Σημείο αναφοράς για τον έλεγχο της ακρίβειας των αποτελεσμάτων αποτέλεσε η έρευνα του Yang et al. [56], Τα αποτελέσματα της [56], αφού πρώτα εφαρμόστηκε σε αυτά αριθμητική παρέκταση συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα για την δομή της [55].

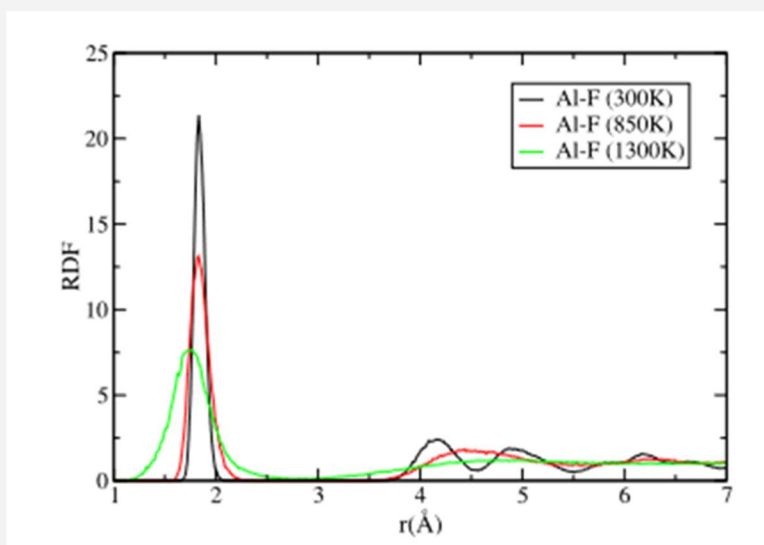
Η τελική γεωμετρία του πλέγματος υπολογίστηκε με την χρήση προσομοίωσης μοριακής δυναμικής σε στατιστικό σύνολο NpT. Η θερμοκρασία του συστήματος κατά την προσομοίωση ήταν 300K και οι γεωμετρικές παράμετροι που περιγράφουν το πλέγμα λήφθηκαν ως μέσες τιμές

σε διάρκεια 90 ps. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με την έρευνα [56] και είχαν ικανοποιητική συμφωνία. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων που παρήχθησαν μέσω μοριακής προσομοίωσης και των πειραματικών αποτελεσμάτων της [56] φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα:

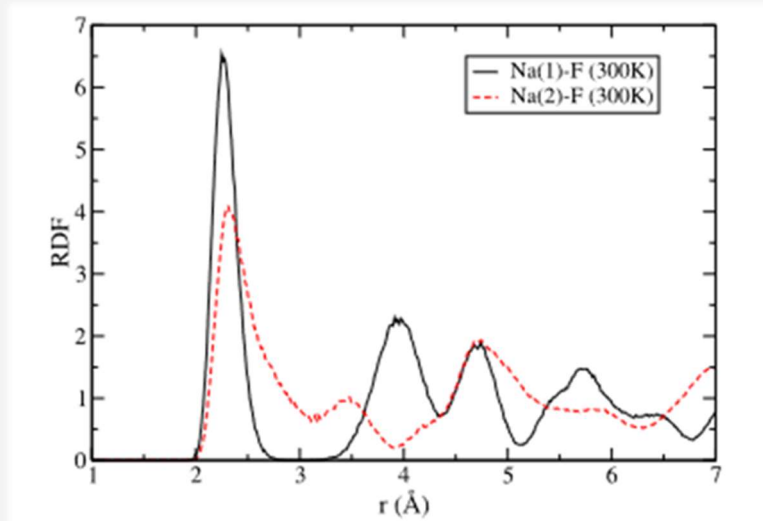
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (deg)	V (Å <sup>3</sup> )
<b>Phase <math>\alpha</math></b>					
T = 0 K (exp1)	5.381	5.581	7.693	90.285	232.6
T = 295 K (exp1)	5.414	5.601	7.777	90.183	235.8
T = 0 K (calc.)	5.42	5.63	7.83	90.2	238.9
T = 300 K (calc.)	5.48	5.66	7.90	90.1	245.0

Πίνακας 4.4 Πίνακας πειραματικών αποτελεσμάτων των πλεγματικών παραμέτρων (exp1) [56] και υπολογιστικά αποτελέσματα (calc) [55].

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής που παρήχθησαν από την προσομοίωση μοριακής δυναμικής:



Διάγραμμα 4.10 Διάγραμμα της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Al-F του κρυολίθου σε θερμοκρασίες 300K, 850K και 1300K.



Διάγραμμα 4.11 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Na(1)-F και Na(2)-F σε θερμοκρασία 300K.

Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Οι κορυφές κοντινότερου γειτονικού ατόμου για τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών Al-F και Na(1)-F είναι απότομες και οι μέγιστες τιμές τους εντοπίζονται στις αποστάσεις 1.83 Å και 2.26 Å αντίστοιχα. Φαίνεται πως οι δεσμοί των ατόμων είναι δύσκαμπτοι, κάτι που είναι αναμενόμενο για χημικούς δεσμούς ενός κρυσταλλικού στερεού υλικού. Οι μέσες τιμές που υπολογίστηκαν για τα μήκη των δεσμών είναι Al-F (1.85 Å) και Na(1)-F (2.26 Å) και παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τις τιμές σε μηδενική θερμοκρασία. Στα διαγράμματα ακτινικής κατανομής για τους δεσμούς Al-F και Na(1)-F, η ελάχιστη τιμή η οποία διαχωρίζει το πρώτο από το δεύτερο κοντινότερο γειτονικό άτομο και η εξαφανιζόμενη γραμμή RDF σε αυτή την περιοχή δείχνουν πως οι πρώτες κοντινότερες σφαίρες συνδιάταξης, για τα άτομα Al και Na, είναι ξεκάθαρα σχηματισμένες και ο αντίστοιχος αριθμός συνδιάταξης υπολογίζεται CN=6.

Αντίθετα με τα άτομα Al και Na(1), η κορυφή που αντιστοιχεί στο πρώτο γειτονικό άτομο στη συνάρτηση ακτινικής κατανομής του Na(2) είναι πλατιά και μη-συμμετρική. Επιπλέον το ελάχιστο που παρουσιάζεται στην απόσταση 3.1 Å είναι ρηχό και η τιμή RDF στην περιοχή είναι σχετικά μεγάλη. Αυτό υποδηλώνει πως η πρώτη σφαίρα γειτόνων για το άτομο Na(2) δεν είναι καλά σχηματισμένη και οι αλληλεπιδράσεις με τα γειτονικά άτομα F είναι ασθενής. Η τιμή

συνδιάταξης για την πρώτη σφαίρα γύρω από τα άτομα Na(2) είναι CN=8 και η δεύτερη είναι CN=11.

Atomic pair	T (K)	$\langle r \rangle$ (Å)	$r_{max}$ (Å)	CN
Al-F	300	1.85	1.83	6.0
	850	1.86	1.83	5.9
	1300	1.84	1.75	4.9
Na(1)-F	300	2.30	2.26	6.0
	850	2.39	2.25	6.0
	1300	2.53	2.21	4.2
Na(2)-F	300	2.53 (2.85)	2.31	8.0 (11.9)
	850	2.92	2.34	11.8
	1300	2.53	2.21	4.2

Πίνακας 4.5 Πίνακας με πληροφορίες σχετικά με τα ζεύγη Al-F, Na(1)-F και Na(2)-F που προκύπτουν από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής RDF.[55]

#### 4.4.1.2 Φάση β

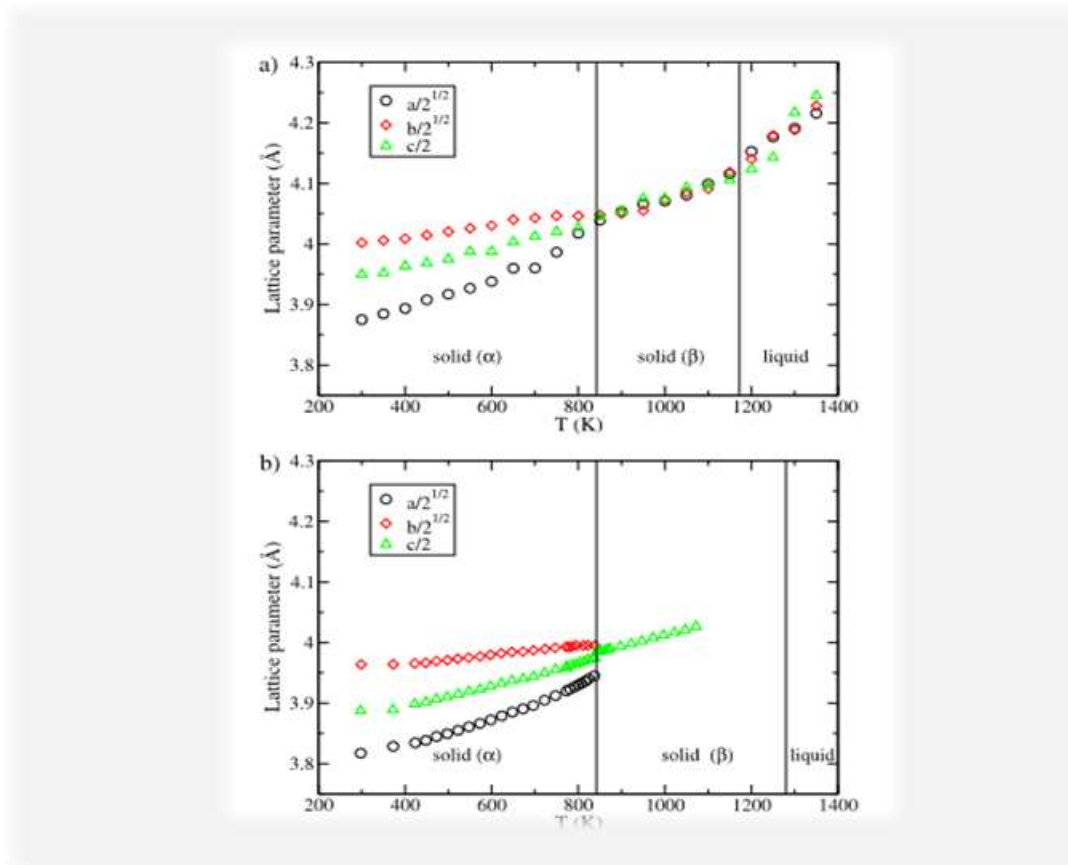
Το κρυσταλλικό πλέγμα του κρυσολίθου επεκτείνεται ανισότροπα όταν θερμαίνεται και οι τρεις πλεγματικές παράμετροι που το περιγράφουν αυξάνονται με τις ακόλουθες ταχύτητες:  $a_b < a_c \approx a_a$ . Περίπου στην θερμοκρασία των 830-840K, ο κρυσολίθος υφίσταται έναν μετασχηματισμό πρώτης τάξης σε μια φάση υψηλής θερμοκρασίας β. Η θερμοκρασία μετασχηματισμού έχει υπολογιστεί πειραματικά από τον Yang et al.[56], στους 885K.

Στην έρευνα του Yang et al.[56], η φάση β περιγράφεται ως μια ορθορομβική κρυσταλλική δομή, η οποία ανήκει στην χωρική ομάδα Immm. Σε αυτή τη δομή, όπως υπολογίστηκε από την έρευνα [56], το μήκος του δεσμού Al-F είναι 1.72 Å, το οποίο είναι πολύ μικρότερο από τα πειραματικά αποτελέσματα και η δομή αυτή που παράχθηκε χαρακτηρίστηκε ως μια προέκταση της μονοκλινούς φάσης α.

Σε μεταγενέστερη έρευνα, Zhou et al.[57] η φάση β χαρακτηρίστηκε ως κυβική με συμμετρία Fm $\bar{3}$ m. Οι πλεγματικές παράμετροι σε αυτή τη δομή εκφράζονται μέσω των παραμέτρων του

μονοκλινούς συστήματος ως ακολούθως:  $a_1 = \sqrt{2}a$ ,  $a_2 = \sqrt{2}b$ ,  $a_3 = c$ . Το μήκος των διανυσμάτων διεύθυνσης είναι  $a_1=a_2=a_3=7.92 \text{ \AA}$  και η μέση τιμή για το μήκος των δεσμών Al-F είναι  $1.80 \text{ \AA}$ . Τέλος η έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τον Smircok et al.[58], δεν κατάφερε να παράγει μια δομή που να συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η φάση β δεν μπορεί να περιγραφεί από ένα κρυσταλλικό σύστημα.

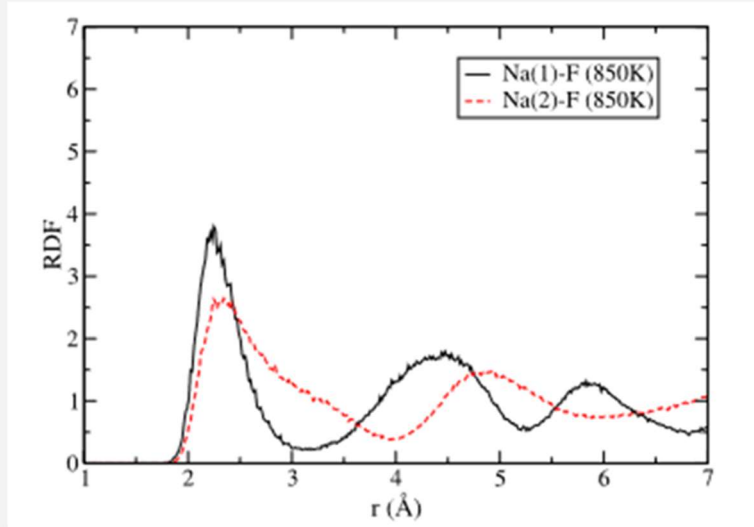
Στην έρευνα [55], για να μειωθεί η αβεβαιότητα που σχετίζεται με την δομή της φάσης β, το μοντέλο παράχθηκε με αργή θέρμανση της φάσης α. Αυτή η στρατηγική έχει χρησιμοποιηθεί και από τους Foy και Madden [59], οι οποίοι προσομοίωσαν τον μετασχηματισμό φάσης της φάσης α σε φάση β με την χρήση μοριακής δυναμικής στο στατιστικό σύνολο  $NpT$ . Στην [55] λοιπόν, εφαρμόστηκε προσομοίωση μοριακής δυναμικής *ab initio*, στο στατιστικό σύνολο  $NpT$ , με διαδοχικές προσομοιώσεις ανά 50K διάρκειας 6 ps. Τα μήκη των πλεγματικών παραμέτρων συναρτήσει της θερμοκρασίας, συγκρίνονται με πειραματικά αποτελέσματα στα ακόλουθα διαγράμματα:



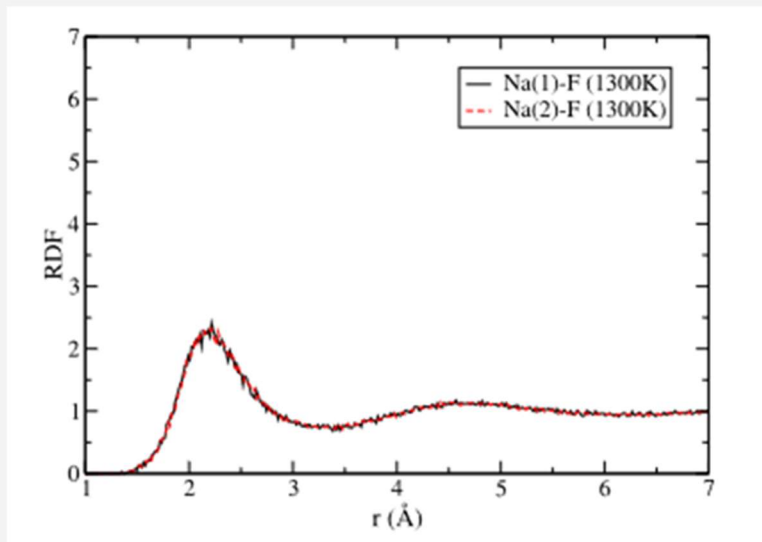
Διάγραμμα 4.12 Διάγραμμα που παρουσιάζει α) Αποτελέσματα προσομοίωσης , β) πειραματικά δεδομένα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην τιμή των πλεγματικών παραμέτρων.

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, βλέπουμε ότι το μήκος πλεγματικών παραμέτρων της φάσης α αυξάνεται με τέτοιο τρόπο ώστε το κρυσταλλικό σύστημα μετατρέπεται σε ψευδοκυβικό, του οποίου οι παράμετροι ικανοποιούν τις παρακάτω σχέσεις:  $a/\sqrt{2}=b/\sqrt{2}=1/2*c$ . Λόγω του μικρού χρόνου προσομοίωσης και της έντονης μεταβολής της θερμοκρασίας η θερμοκρασία κατά την οποία πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός δεν υπολογίστηκε με ακρίβεια, αλλά η επιμήκυνση των πλεγματικών παραμέτρων συμβαίνει ανάμεσα στους 800K και 900K που συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα.

Οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τις θερμοκρασίες 850K και 1300K παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:



Διάγραμμα 4.13 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Na(1)-F και Na(2)-F σε θερμοκρασία 850K.



Διάγραμμα 4.14 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Na(1)-F και Na(2)-F σε θερμοκρασία 1300K.

Στον πίνακα [4.5] παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από αυτές. Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα ακτινικής κατανομής βλέπουμε πως στη φάση β (όπως και στη φάση α) για τα άτομα Al και Na(1), τα οκτάεδρα  $AlF_6$  και  $Na(1)F_6$  μπορούν να θεωρηθούν οι βασικές δομικές μονάδες του πλέγματος. Επίσης ο αριθμός συντονισμού για τα άτομα αυτά παραμένει ίδιος με αυτόν που υπολογίστηκε στην φάση α και η πρώτη κοντινότερη σφαίρα είναι ξεκάθαρα καθορισμένη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι με την βοήθεια οπτικών μέσων, ο Busco et al.[55] έφτασαν στο συμπέρασμα ότι στην δομή της φάσης β υπάρχει μεγάλη κινητικότητα των ατόμων φθορίου. Η κίνηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού συνδιάταξης από CN=8 σε CN=11.8.

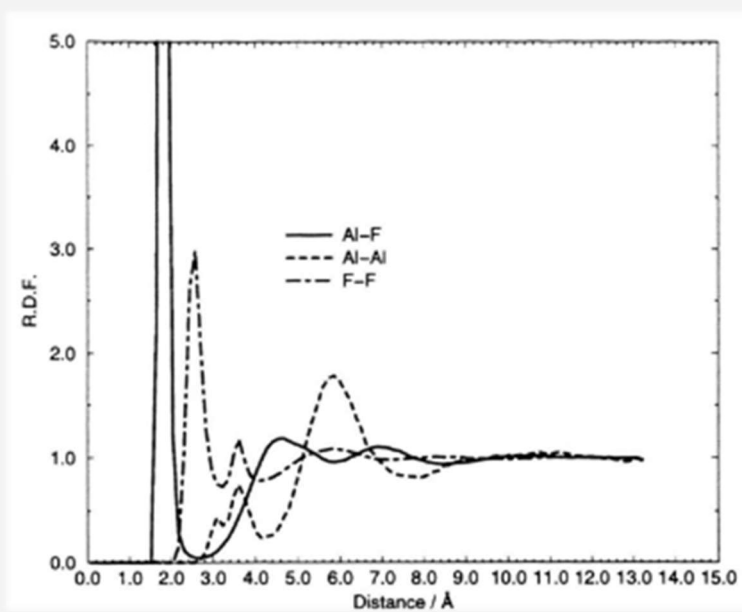
#### 4.4.2 Μελέτη του συστήματος NaF- $AlF_3$ στην υγρή φάση

Οι σπεκτροσκοπικές μελέτες του κρυσταλλικού τήγματος, που αναφέρθηκαν με λεπτομέρεια σε προηγούμενη παράγραφο, έχουν δημιουργήσει ένα μοντέλο τριών χημικών ειδών, των οποίων οι κατανομές και οι αλληλεπιδράσεις καθορίζουν τόσο την μικροδομή όσο και τις μακροσκοπικές

ιδιότητες του συστήματος. Βασιζόμενοι σε αυτές, πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για να τελειοποιήσουν τα μοντέλα που περιγράφουν το κρυσταλλικό λουτρό.

Ο Castiglione et al. [60] μελέτησε την δομή και την κατανομή των φθοροαλουμινικών ειδών χρησιμοποιώντας προσομοίωση μοριακής δυναμικής. Το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο πολώσιμου ιόντος (polarizable ion model).

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής όπως αυτές προέκυψαν από το μοντέλο της μελέτης [60]:



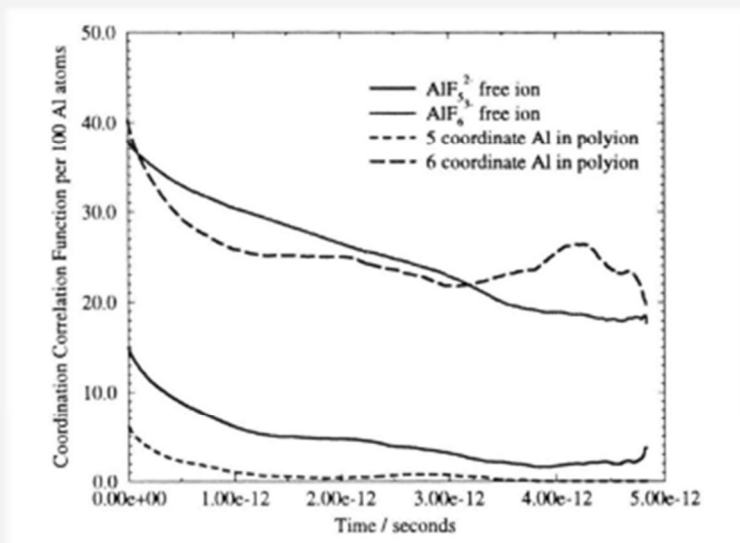
Διάγραμμα 4.15 Διάγραμμα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Al-Al, Al-F και F-F, που προέκυψε από την προσομοίωση μοριακής δυναμικής[60].

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τον κρυσταλλικό (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) παρουσιάζει μια κορυφή στην απόσταση 3.5 Å για το ζεύγος Al-Al και αυξάνεται με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας AlF<sub>3</sub>. Αυτή η κορυφή, η οποία αποτελείται από δύο



επιμέρους κορυφές, βρίσκεται σε πολύ μικρή απόσταση για να θεωρηθεί ότι δημιουργείται λόγω δυνάμεων Van Der Waals ανάμεσα σε άτομα  $\text{AlF}_n$  και το συμπέρασμα του ερευνητή ήταν ότι πρόκειται για μια σύνθετη δομή A-F-Al.

Επιπλέον, η έρευνα [60] παράγαγε και αποτελέσματα σχετικά με τον αριθμό συνδιάταξης για τα φθοροαλουμινικά είδη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.16 Διάγραμμα με συγκριτικές συναρτήσεις του αριθμού συνδιάταξης των φθοροαλουμινικών ειδών.[60]

Στο διάγραμμα αυτό, στην τιμή  $t=0$  των συναρτήσεων δίνεται η μέση τιμή για τον αριθμό των ιόντων  $\text{AlF}_6^{3-}$  με έναν συγκεκριμένο αριθμό συνδιάταξης στο σύστημα. Ο ρυθμός με τον οποίον μειώνεται η τιμή των καμπυλών δείχνει τον χρόνο ζωής του κάθε είδους μέσα στο τήγμα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν κυριαρχία του ιόντος  $\text{AlF}_6^{3-}$  και καθώς ο λόγος mol NaF μειώνεται έχουμε αύξηση των ιόντων  $\text{AlF}_5^{2-}$  και τον πολυμερισμένων δομικών μονάδων  $\text{AlF}_n$ .

Στις έρευνες [60],[61] όπως και στην [62] χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο πολώσιμου ιόντος (polarizable ion model). Όλες τους καταλήγουν στο ίδιο συμπέρασμα, πως το ιοντικό είδος  $\text{AlF}_5^{2-}$  είναι το κυρίαρχο στη κρυσταλλική σύσταση ( $\text{AlF}_3 = 25\% \text{ mol}$ ).

Οι παραπάνω ερευνητές κατάφεραν να προσομοιώσουν το κρυσταλλικό τήγμα (σε μεγάλο βαθμό), όμως η συμπεριφορά και η ακριβής ποσοτική κατανομή για τα είδη δεν είχε ακόμη αποσαφηνιστεί. Σημαντική συνεισφορά σε αυτό αποτέλεσε η έρευνα της Kelly Machado et al. [63].

Σε αυτή, πραγματοποιούνται πειράματα NMR και προσομοίωση μοριακής δυναμικής χρησιμοποιώντας το μοντέλο του πολώσιμου ιόντος. Η γενική μορφή του δυναμικού πεδίου που χρησιμοποιείται προέρχεται από το μοντέλο Born. Για κάθε ατομικό ζεύγος η δυναμική ενέργεια αποτελείται από 4 όρους και η εξίσωση που την περιγράφει είναι η ακόλουθη:

$$V^{total} = V^{charge} + V^{repulsion} + V^{dispersion} + V^{polarization} \quad [4.17]$$

Στην εξίσωση [4.17], οι όροι συμβολίζουν τις αλληλεπιδράσεις Coulomb, την απωστική δύναμη λόγω επικάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών, την απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ των δίπολων και τα φαινόμενα πόλωσης των δίπολων αντίστοιχα.

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε 9 διαφορετικές συστάσεις, από 5% mol AlF<sub>3</sub> έως 50% mol AlF<sub>3</sub>. Οι πληροφορίες σχετικά με τις δυνάμεις και τα δίπολα στο σύστημα αντλήθηκαν από υπολογισμούς DFT. Οι υπολογισμοί DFT πραγματοποιήθηκαν εφαρμόζοντας μια προσέγγιση GGA (generalized gradient approximation) μαζί με μια Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) συσχέτιση εναλλαγής στο πακέτο προσομοίωσης VIENNA (VASP).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι παράμετροι για το δυναμικό πεδίο της προσομοίωσης:

ion pair	$B_{ij}$	$\alpha_{ij}$	$C_{ij}^6$	$C_{ij}^8$
F <sup>-</sup> - F <sup>-</sup>	392.57	2.48	3.11	104.93
F <sup>-</sup> - Al <sup>3+</sup>	37.97	1.88	1.89	100.43
F <sup>-</sup> - Na <sup>+</sup>	52.4	1.97	9.43	132.55
Al <sup>3+</sup> - Al <sup>3+</sup>	7.57	6.50	60.0	400.00
Al <sup>3+</sup> - Na <sup>+</sup>	0.23	6.37	29.98	400.00
Na <sup>+</sup> - Na <sup>+</sup>	0.37	1.38	3.79	399.88

Πίνακας 4.6 Πίνακας παραμέτρων για το δυναμικό πεδίο εκφρασμένων σε ατομικές μονάδες.

Οι προσομοιώσεις κλασικής μοριακής δυναμικής της έρευνας [63], πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του κώδικα PIM. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό σύνολο NPT. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 1305 K και η μέση τιμή της πίεσης στα 0 GPa. Οι συνθήκες επιτεύχθηκαν με την χρήση ενός θερμοστάτη Nose-Hoover και έναν βαροστάτη. Στο σύστημα εφαρμόστηκε χαλάρωση για 100 ps ώστε να φτάσει σε μια κατάσταση ισορροπίας πριν την εκκίνηση της συλλογής αποτελεσμάτων. Το βήμα ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης είναι 1 fs.

Το στάδιο παραγωγής των αποτελεσμάτων έγινε στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT. Οι συνθήκες παρουσιάζονται στον πίνακα της επόμενης εικόνας.

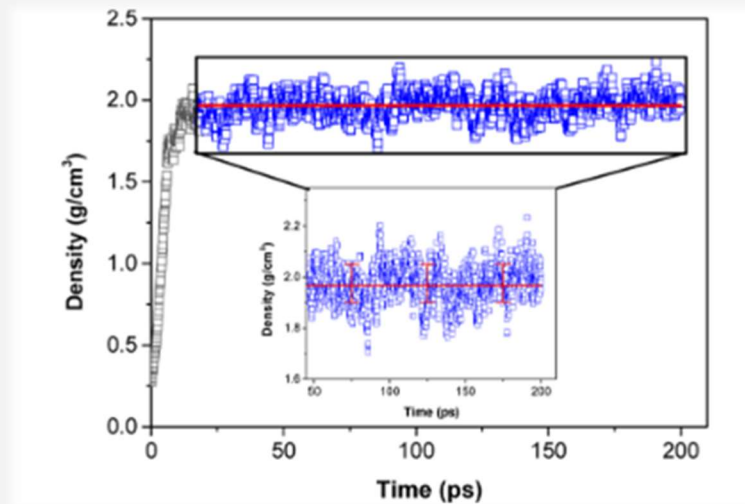
no.	mol % $\text{AlF}_3$	$N_{\text{F}^-}$	$N_{\text{Na}^+}$	$N_{\text{Al}^{3+}}$	volume ( $\text{\AA}^3$ )
1	5	115	100	5	3426
2	10	124	94	10	3450
3	15	138	90	16	3405
4	20	148	85	21	3536
5	25	120	60	20	3543
6	28	122	56	22	3609
7	29	120	54	22	3726
8	31	124	52	24	4182
9	33	125	50	25	4025
10	37	126	45	27	2989
11	39	128	44	28	3954
12	45	131	38	31	4035
13	50	132	33	33	4215

Πίνακας 4.7 Πίνακας συνθηκών προσομοίωσης μοριακής δυναμικής[63].

Τα αποτελέσματα της έρευνας [63] έχουν ως εξής

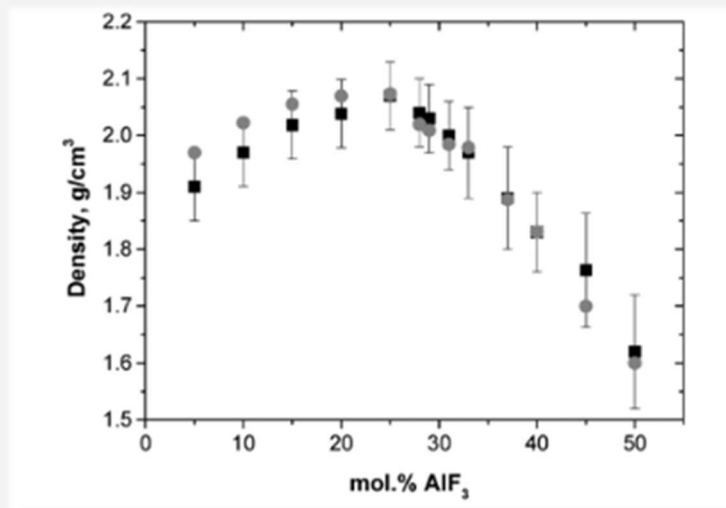
#### Πυκνότητα :

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανομή της πυκνότητας για σύσταση τήγματος 67%NaF-33% $\text{AlF}_3$  σε συνάρτηση του χρόνου και σε θερμοκρασία 1305 K:



Διάγραμμα 4.17 Διάγραμμα κατανομής της πυκνότητας για σύσταση τήγματος 67%NaF-33%AlF<sub>3</sub> σε θερμοκρασία 1305K.

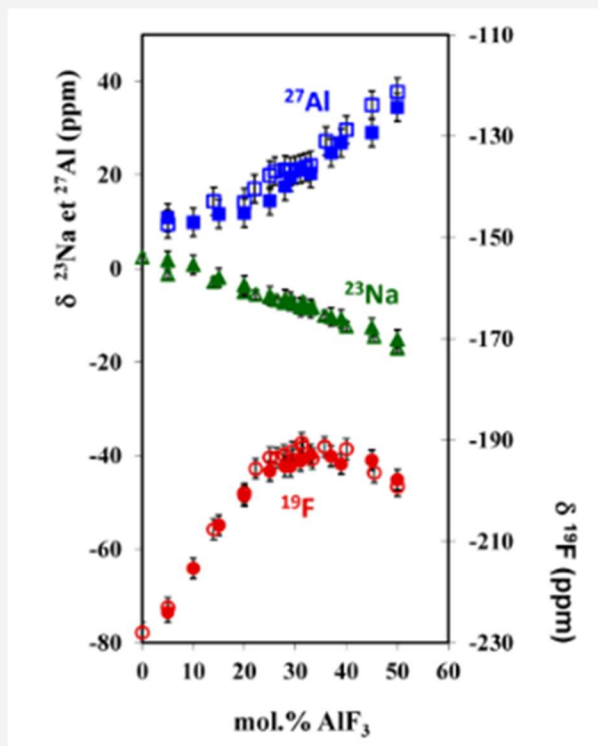
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη μεταβολής της πυκνότητας σε διάφορες συστάσεις και συγκρίνεται με πειραματικά αποτελέσματα:



Διάγραμμα 4.18 Διάγραμμα μεταβολής της πυκνότητας ανάλογα με την συγκέντρωση AlF<sub>3</sub> σε θερμοκρασία 1305K.. Τα μαύρα σημεία είναι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης [63] και τα γκρι αποτελούν πειραματικές μετρήσεις.

## Χημική μετατόπιση

Οι τιμές σύγκλισης για τις χημικές μετατοπίσεις των τριών κύριων πυρήνων του συστήματος είναι:  $\delta^{19}\text{F} = -206.8 \pm 0.8$  ppm,  $\delta^{23}\text{Na} = -1.9 \pm 0.9$  ppm και  $\delta^{27}\text{Al} = 11.7 \pm 2.1$  ppm. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι μεταβολές των χημικών μετατοπίσεων σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα:

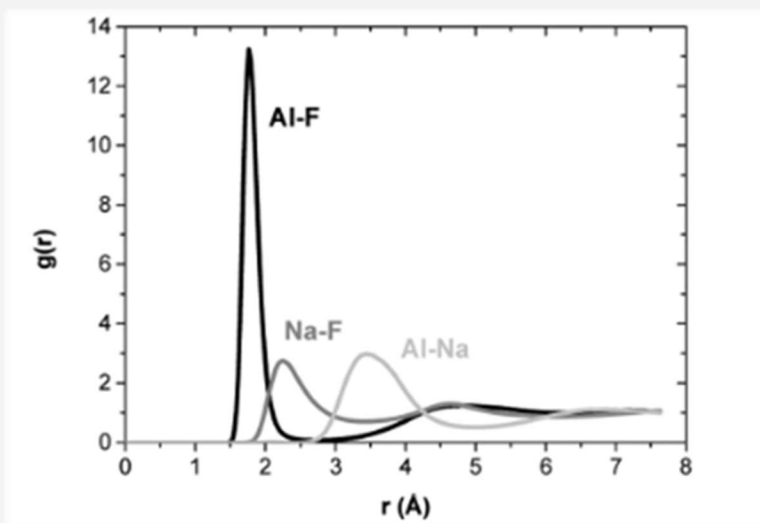


Διάγραμμα 4.19 Διάγραμμα σύγκρισης μεταξύ πειραματικών (άδεια σημεία) και υπολογισμένων (γεμάτα σημεία) τιμών για τις χημικές μετατοπίσεις για τους τρεις κύριους ατομικούς πυρήνες σε θερμοκρασία 1305K.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, οι μεταβολές των χημικών μετατοπίσεων για τα άτομα Al και Na ακολουθούν σταθερή τάση με την αύξηση της συγκέντρωσης του AlF<sub>3</sub>. Αυτό δείχνει πως οι μεταβολές στο τοπικό τους περιβάλλον ακολουθούν και αυτές μια σταθερή τάση. Αντίθετη συμπεριφορά έχουν οι ατομικές μετατοπίσεις των ατόμων F. Η καμπύλη των χημικών μετατοπίσεων για τα ιόντα φθορίου εμφανίζει ένα μέγιστο και στη συνέχεια υποχωρεί όταν ξεπεραστεί η συγκέντρωση 35% mol AlF<sub>3</sub>.

### Αριθμός συνδιάταξης

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για σύσταση τήγματος 31% mol  $\text{AlF}_3$ :



Διάγραμμα 4.20 Διάγραμμα συναρτήσεων ακτινικής κατανομής για σύσταση τήγματος 31% mol  $\text{AlF}_3$  στους 1305K. Τα αποτελέσματα προήλθαν από τις προσομοιώσεις MD[63].

Όπως και στις μελέτες που έχουν περιγραφεί σε προηγούμενες παραγράφους βλέπουμε στο διάγραμμα 4.20, πως για το ζεύγος Al-F έχουμε μια απότομη και με μικρό πλάτος κορυφή. Αυτό αποτελεί χαρακτηριστικό των ισχυρών και ξεκάθαρα σχηματισμένων δομών τύπου  $\text{AlF}_x^{3-x}$ . Επιπλέον η συνάρτηση  $g(r)$ , ο οποίος αποτελεί συμβολισμό που χρησιμοποιείται από την συγγραφέα για την συνάρτηση ακτινικής κατανομής, εμφανίζει ένα ελάχιστο μετά την πρώτη κορυφή για το ζεύγος AL-F, στην οποία περιοχή η τιμή RDF είναι εξαιρετικά μικρή. Αυτό δείχνει πως το ιόντα  $\text{F}^-$  πρέπει να διαπεράσουν ένα φράγμα για να εξέλθουν από την πρώτη σφαίρα συνδιάταξης των ατόμων Al. Σε αντίθεση με το ζεύγος AL-F, το ζεύγος Na-F εμφανίζει μια πρώτη

κορυφή πολύ μικρότερου ύψους και μεγαλύτερου πλάτους υποδηλώνοντας την χαλαρή δομή που επικρατεί γύρω από τα άτομα Na. Η απόσταση για την πρώτη σφαίρα συνδιάταξης του δεσμού Al-F είναι 1.54 Å και για το ζεύγος Na-F είναι 1.77 Å.

Επιπλέον παρατηρήθηκε από την Machado et al., πως η αύξηση της συγκέντρωσης του AlF<sub>3</sub> επιδρά στο μήκος των δεσμών Al-F. Συγκεκριμένα, από μήκος 1.8 Å σε συγκέντρωση 25% AlF<sub>3</sub>, το μήκος του δεσμού μειώνεται σε 1.74 Å για συγκέντρωση 40% AlF<sub>3</sub>. Στο παρακάτω πίνακα περιγράφεται αυτή η επίδραση:

AlF <sub>3</sub> (mol %)	position of the first maximum (Å)	position of the first minimum (Å)
40	1.74	2.18
33	1.77	2.22
25	1.80	2.26

Πίνακας 4.8 Πίνακας απόστασης του πρώτου μέγιστου και του πρώτου ελάχιστου στην συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος Al-F ανάλογα με την σύσταση.

#### 4.4.3 Μελέτη του τήγματος NaF-AlF<sub>3</sub> υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Στις προηγούμενες παραγράφους παρουσιάστηκαν έρευνες σχετικά με τις μικροδομές, τα χημικά είδη και τις μακροσκοπικές ιδιότητες του κρυσταλλικού τήγματος στις οποίες έγινε χρήση της μεθόδου της μοριακής δυναμικής. Μια σημαντική παράμετρος όμως είναι το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο εφαρμόζεται στο κελί ηλεκτρόλυσης και κατά επέκταση στο τήγμα σε μια βιομηχανική διάταξη. Στην βιομηχανία η διεργασία Hall-Heroult πραγματοποιείται σε ένα κελί με σταθερή τάση περίπου 4V και μια ένταση της τάξης των 300-500kA. Την παράμετρο αυτή εξέτασε ο Χiaojun et al. [64]

Στην έρευνα αυτή, το δυναμικό πεδίο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Buckingham-Coulomb, το οποίο έχει εξεταστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι εξισώσεις του δυναμικού πεδίου αναφέρονται εδώ, όπως έχουν παρατεθεί από τον Χiaojun et al.:

$$V_{LR}^{ij} = q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 * (1/r_{ij}) \quad [4.18]$$

$$V_{SR}^{ij} = A_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}^6 \quad [4.19]$$

Η εξίσωση [4.18], αποτελεί το μοντέλο των μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων (μεγάλης εμβέλειας) και η εξίσωση [4.19], το μοντέλο των δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν μόνο τις δυνάμεις Coulomb και αφορούν όλα τα σωματίδια του συστήματος. Οι δεσμικές περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ζευγών Na-F, Al-F, Al-Al, Na-Al και F-F. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στην [65] παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Ions pair	$A_{ij}$ [eV]	$\beta_{ij}$ [Å]	$C_{ij}$ [eV·Å <sup>6</sup> ]
Na-Na	0	1	0
Na-F	12230.42	4.28	90.89
Al-Al	9830.5	2.06	675
Na-Al	4929.05	3.22	0
Al-F	47181.82	5.48	22.75
F-F	24300.26	5.04	6.56

Πίνακας 4.9 Παράμετροι του δυναμικού πεδίου Buckingham-Coulomb.[64]

Τα φορτία για τα άτομα αντλήθηκαν από υπολογισμούς DFT: Na = 0.72e, Al = 2.16e και F = -0.72e.

Για την πραγματοποίηση της προσομοίωσης της έρευνας [64], χρησιμοποιήθηκε το πακέτο DL-POLY. Για την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Verlet leap-frog με βήμα ολοκλήρωσης 1 fs. Η ακτίνα αποκοπής για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις τέθηκε στα 15 Å. Τα στοιχεία του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόστηκε στο σύστημα είναι  $E = 0.1 \text{ eV}/\text{Å}$  στην διεύθυνση x του κελιού προσομοίωσης. Η αρχική διάταξη των 4000 ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση ήταν τυχαία, δηλαδή τα σωματίδια τοποθετήθηκαν χωρίς συγκεκριμένη γεωμετρία με σκοπό την προσομοίωση της υγρής κατάστασης του συστήματος. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κατανομές των ατόμων στο κελί ανάλογα με την σύσταση που προσομοιώνεται:

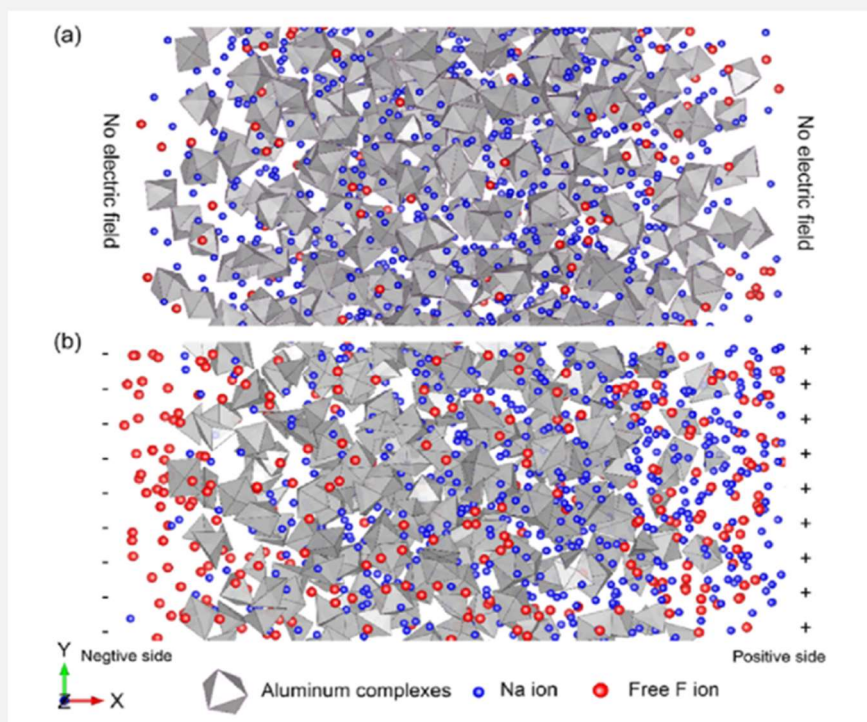


Number	Species	CR	n(NaF)	n(AlF <sub>3</sub> )	Number of particles
NA1	Na <sub>2</sub> AlF <sub>5</sub>	2.0	1000	500	4000
NA2	Na <sub>11</sub> Al <sub>5</sub> F <sub>26</sub>	2.2	1048	476	4000
NA3	Na <sub>12</sub> Al <sub>5</sub> F <sub>27</sub>	2.4	1090	455	4000
NA4	Na <sub>13</sub> Al <sub>5</sub> F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

Πίνακας 4.10 Πίνακας ατομικών κατανομών ανάλογα με την σύσταση.

Στο σύστημα εφαρμόστηκε θέρμανση στους 4000K σε στατιστικό σύνολο NPT για 300 ps υπό πίεση 1.01 Μρα. Στην συνέχεια το σύστημα ψύχθηκε με ρυθμό 1 K/ps μέχρι το σημείο τήξης του στην θερμοκρασία των 1283 K. Τέλος εφαρμόστηκε χαλάρωση του συστήματος για 200 ps σε NPT στατιστικό σύνολο.

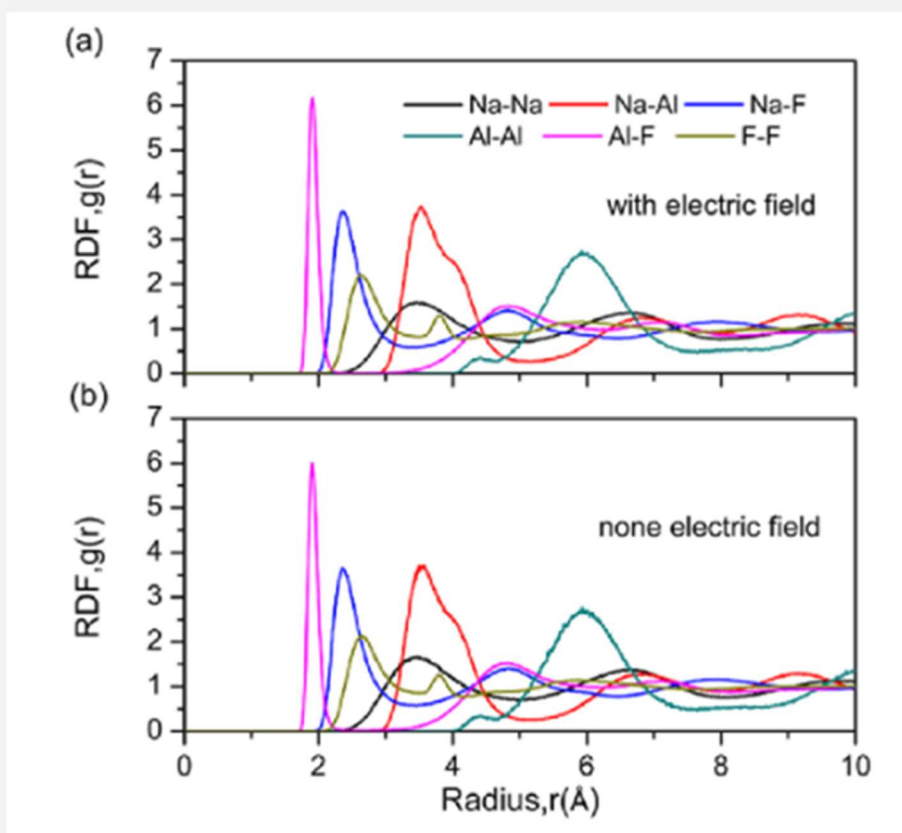
Η παρακάτω εικόνα δείχνει την ιοντική κατανομή του συστήματος με και χωρίς την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου:



Εικόνα 4.1 Στιγμιότυπο της ιοντικής κατανομής του συστήματος  
α) χωρίς ηλεκτρικό πεδίο β) με ηλεκτρικό πεδίο.

Μελετώντας την παραπάνω εικόνα, βλέπουμε πως υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου τα κατιόντα  $\text{Na}^+$  τείνουν να συγκεντρωθούν προς την αρνητική πλευρά του πεδίου και η δομή του κρυσταλλικού τήγματος κυριαρχείται από ιόντα  $\text{AlF}_6^{3-}$  και  $\text{AlF}_5^{2-}$ .

Οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω της προσομοίωσης MD παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.21 Διάγραμμα με τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη  $\text{Na-Na}$ ,  $\text{Al-Al}$ ,  $\text{F-F}$ ,  $\text{Na-Al}$ ,  $\text{Al-F}$  και  $\text{Na-F}$ [64]

Οι συναρτήσεις του συστήματος χωρίς την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου είναι παρόμοιες με αυτές του συστήματος υπό την επίδραση, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.21. Παρατηρήθηκε ωστόσο ότι υπό την επίδραση του πεδίου όλοι οι χημικοί δεσμοί έχουν λίγο μεγαλύτερο μήκος εκτός των δεσμών  $\text{F-F}$ . Η πρώτη κορυφή για το ζεύγος  $\text{Al-Al}$  βρίσκεται σε απόσταση  $5.93 \text{ \AA}$ ,

σχεδόν διπλάσια από αυτή που βρίσκεται η κορυφή για το ζεύγος Al-F. Σχετικά με τα ιόντα Al<sup>3+</sup>, η πρώτη σφαίρα συνδιάταξης αποτελείται από άτομα F, η δεύτερη από άτομα Na και η τρίτη από άλλα αλουμινικά ιόντα, κάτι που δείχνει πως οι διατομικές αλληλεπιδράσεις στα κρυσθιθικά τήγματα καθορίζονται σημαντικά από τις δυνάμεις Coulomb. Ο αριθμός συνδιάταξης για τα ζεύγη Al-F είναι μικρότερος από 6 και υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται ελαφρώς, σε τήγματα με κρυσθιθικό λόγο <2.4. Οι γωνίες των δεσμών F-Al-F κυμαίνονται μεταξύ 70°-120° και η πυκνότητα του τήγματος μικραίνει επίσης υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης:

		CR(NaF/AlF <sub>3</sub> )						
		Ion pairs	2	2.2	2.4	2.6	2.8	3
First-peak radius	Na-Na		3.55(3.53)	3.57(3.52)	3.57(3.54)	3.55(3.52)	3.53(3.45)	3.53(3.5)
	Na-Al		3.61(3.58)	3.53(3.51)	3.57(3.57)	3.57(3.55)	3.53(3.55)	3.53(3.49)
	Na-F		2.37(2.36)	2.37(2.36)	2.37(2.36)	2.37(2.36)	2.37(2.37)	2.37(2.35)
	Al-Al		3.85(3.78)	3.85(3.83)	3.89(3.96)	4.01(3.96)	3.93(3.93)	3.9(3.88)
	Al-F		1.89(1.88)	1.89(1.88)	1.89(1.89)	1.91(1.9)	1.91(1.89)	1.91(1.9)
	F-F		2.67(2.67)	2.65(2.65)	2.67(2.66)	2.65(2.66)	2.65(2.66)	2.63(2.64)
Al <sup>3+</sup> CN	Al-F		5.09(5.06)	5.31(5.23)	5.5(5.49)	5.72(5.7)	5.83(5.88)	5.98(6.02)
Bond angle	F-Al-F		86(87)	89(88)	84(89)	81(85)	85(89)	86(89)
Density			1.92(1.92)	1.99(2.0)	2.06(2.09)	2.14(2.17)	2.19(2.23)	2.25(2.28)

Πίνακας 4.11: Δομικά στοιχεία τήγματος για διάφορες συστάσεις.

# Κεφάλαιο 5

## Αποτελέσματα

## 5. Αποτελέσματα

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε μια εκτενής περιγραφή του ερευνητικού έργου που σχετίζεται με το κρυσταλλικό τήγμα. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε

- η κατανομή της πυκνότητας στο θερμοκρασιακό εύρος των 1000-1480 K
- η μικροδομή
- το σημείο τήξης

του κρυσταλλικού τήγματος με σύσταση 95% NaF-AlF<sub>3</sub>, 5% AlF<sub>3</sub> κ.β.(CR=2.65) μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στο περιβάλλον προσομοίωσης LAMMPS, σε στατιστικό σύνολο NPT.

### 5.1 Περιβάλλον LAMMPS

Ο κώδικας LAMMPS (Large Scale Atomic-Molecular Massively Parallel Simulator) προσφέρει την δυνατότητα προσομοίωσης συστημάτων στην υγρή, αέρια και στερεή φάση. Η απλότητα του και το εύρος των συστημάτων που μπορούν να προσομοιωθούν μέσω αυτού αποτελούν τα δύο βασικότερα πλεονεκτήματα του. Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικές πληροφορίες και δυνατότητας του χαρακτηρίζουν τον κώδικα LAMMPS:

- Παράλληλος αλγόριθμος: Για την εφαρμογή του παράλληλου κώδικα LAMMPS γίνεται χρήση της μεθόδου διαχωρισμού χώρου (domain decomposition). Συνεπώς, κάθε επεξεργαστής υπολογίζει την τροχιά των ατόμων που βρίσκονται εντός του κελιού που του αντιστοιχεί.
- Επικοινωνία: Οι επεξεργαστές κατά την διάρκεια της προσομοίωσης θα πρέπει να επικοινωνούν μεταξύ τους για να ανταλλάξουν πληροφορίες σχετικά με τις νέες θέσεις των ατόμων που τους αναλογούν και να ανανεώσουν τις λίστες γειτόνων τους. Στον κώδικα LAMMPS, η επικοινωνία αυτή επιτυγχάνεται μέσω της μεθόδου ανταλλαγής μηνυμάτων. Η ανταλλαγή των μηνυμάτων αυτών γίνεται μέσω της βιβλιοθήκης MPI (Message Passing Interface).
- Δυναμικό αλληλεπίδρασης: Ο κώδικας LAMMPS παρέχει την δυνατότητα εφαρμογής πολλών δυναμικών που περιγράφουν τόσο τις δεσμικές όσο και τις μη-δεσμικές

αλληλεπιδράσεις. Σε συνδυασμό με την πληθώρα μορφών δυναμικών πεδίων που παρέχονται, ο κώδικας δίνει και την δυνατότητα επέκτασης των εξισώσεων που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων ανάλογα με τις απαιτήσεις του συστήματος που προσομοιώνεται. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως για τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις Coulomb χρησιμοποιούνται (μεταξύ άλλων) οι μέθοδοι Ewald και particle-mesh Ewald (PPPM).

- Στατιστικά σύνολα: Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής στο περιβάλλον LAMMPS μπορούν να πραγματοποιηθούν στα στατιστικά σύνολα NVE, NPT και NVT. Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων NPT και NVT η θερμοκρασία ελέγχεται μέσω του θερμοστάτη Nose-Hoover που περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Επιπλέον δίνεται η δυνατότητα θερμοστάτισης του συστήματος με την μέθοδο Langevin.
- Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης: Το περιβάλλον LAMMPS επιτρέπει την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης τόσο με απλό όσο και με πολλαπλό βήμα. Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται είναι ο velocity-verlet και ο αλγόριθμος πολλαπλού βήματος rRESPA αντίστοιχα.

## 5.2 Δυναμικό πεδίο

Το δυναμικό πεδίο το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων στο σύστημα είναι το Buckingham-Coulomb (Κεφάλαιο 3).

## 5.3 Μέθοδος προσομοίωσης

Για τον προσδιορισμό του βέλτιστου αριθμού σωματιδίων πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με αριθμό ατόμων από 1000 έως 8000. Για την χαλάρωση του συστήματος και τον προσδιορισμό του σημείου ισορροπίας του, πραγματοποιήθηκε αρχικά προσομοίωση στο σύνολο NVT και στην συνέχεια προσομοίωση στο σύνολο NPT διάρκειας 2 ns. Μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων, επιλέχθηκε αριθμός ατόμων ίσος με 2000. Έτσι επιτεύχθηκε ο βέλτιστος συνδυασμός ακρίβειας και υπολογιστικού κόστους.

Στη συνέχεια, έχοντας πλέον προσδιορίσει τον βέλτιστο αριθμό σωματιδίων του συστήματος, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις από 1000K έως 1480K με βήμα 10K. Σε κάθε θερμοκρασία ο υπολογισμός των τροχιών των σωματιδίων του συστήματος και κατά επέκταση των ιδιοτήτων του έγινε με προσομοίωση του σε στατιστικό σύνολο NPT με διάρκεια 2 ns, αφού πρώτα είχε εφαρμοστεί χαλάρωση του στο στατιστικό σύνολο NPT για 1 ns.

Η ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης έγινε χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο leap-frog και εφαρμόστηκε βήμα ολοκλήρωσης 1 fs. Το κελί προσομοίωσης είχε ορθορομβική γεωμετρία και έγινε χρήση της μεθόδου των περιοδικών οριακών συνθηκών. Η θερμοστάτιση του συστήματος πραγματοποιήθηκε με την χρήση του θερμοστάτη Nose-Hoover και ο έλεγχος της πραγματοποιούταν ανά 100 βήματα ολοκλήρωσης. Επιπλέον ο βαροστάτης Nose-Hoover χρησιμοποιήθηκε για την διατήρηση της πίεσης στην τιμή της 1 atm και πραγματοποιούταν έλεγχος ανά 1000 βήματα. Τέλος η ακτίνα αποκοπής των δυνάμεων Lennard-Jones και Coulomb τέθηκε στα 16 Å.

#### 5.4 Αποτελέσματα - Πυκνότητα - Σημείο τήξης

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε κάθε θερμοκρασία από 1000K έως 1480K με βήμα 10K.

Αποτελέσματα			
Αριθμός προσομοίωσης	Θερμοκρασία	Πυκνότητα	Τυπική απόκλιση
1	1000	1.9589	0.01250
2	1010	1.9573	0.01240
3	1020	1.9526	0.01259
4	1030	1.9527	0.01259
5	1040	1.9424	0.04128
6	1050	1.9469	0.01272
7	1060	1.9448	0.01275
8	1070	1.9424	0.01296
9	1080	1.9393	0.01312
10	1090	1.9367	0.01313

11	1100	1.9345	0.01314
12	1110	1.9319	0.01343
13	1120	1.9289	0.01350
14	1130	1.9263	0.01342
15	1140	1.9226	0.01362
16	1150	1.9195	0.01380
17	1160	1.9185	0.01396
18	1170	1.9152	0.01415
19	1180	1.9111	0.01413
20	1190	1.9095	0.01420
21	1200	1.9079	0.01419
22	1210	1.9049	0.01425
23	1220	1.9017	0.01458
24	1230	1.8989	0.01460
25	1240	1.8958	0.01528
26	1250	1.8920	0.01480
27	1260	1.8891	0.01485
28	1270	1.8870	0.01522
29	1280	1.8835	0.01540
30	1290	1.8807	0.01578
31	1300	1.8779	0.01548
32	1310	1.8745	0.01671
33	1320	1.8688	0.01589
34	1330	1.8660	0.01619
35	1340	1.8646	0.01643
36	1350	1.8608	0.01629
37	1360	1.8577	0.01648
38	1370	1.8532	0.01801
39	1380	1.8503	0.01752
40	1390	1.8468	0.01686
41	1400	1.8431	0.01695
42	1410	1.8393	0.01712
43	1420	1.8346	0.01744
44	1430	1.8303	0.01899



45	1440	1.8272	0.01756
46	1450	1.8227	0.01871
47	1460	1.8186	0.01824
48	1470	1.8138	0.01864
49	1480	1.8097	0.01881

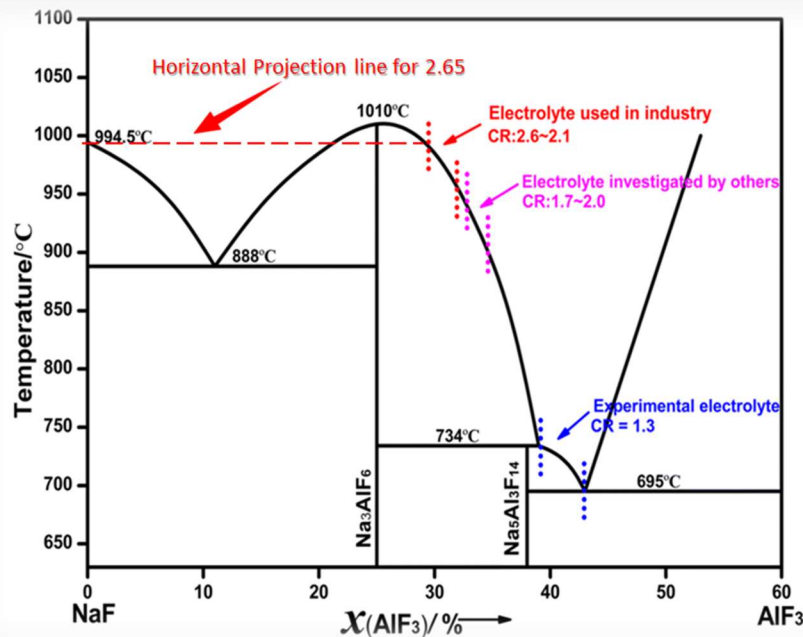
Πίνακας 5.1: Κατανομή πυκνότητας στην περιοχή 1000K έως 1480K.

Έχοντας πλέον τα αποτελέσματα που περιγράφουν την κατανομή της πυκνότητας του τήγματος για το θερμοκρασιακό εύρος 1000-1480K, μπορούμε να προσδιορίσουμε το σημείο τήξης του κρυσταλλικού τήγματος με σύσταση 95%NaF-AlF<sub>3</sub> 5%AlF<sub>3</sub> κ.β.

#### Μεθοδολογία υπολογισμού σημείου τήξης:

Για το υπολογισμό του σημείου τήξης θα πρέπει να προσδιοριστεί το σημείο στο οποίο η καμπύλη κατανομής της πυκνότητας εμφανίζει αλλαγή στην κλίση της. Αυτό συμβαίνει λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων της στερεάς φάσης του κρυσταλλικού από την υγρή και κατά επέκταση την ευαισθησία της πυκνότητας του συστήματος στην μεταβολή της θερμοκρασίας. Έτσι λοιπόν θεωρούμε πως τα σημεία τα οποία αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου τήξης εμφανίζουν διαφορετική τάση (κλίση ευθείας) από το σύνολο των σημείων που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του σημείου τήξης.

Μελετώντας το διάγραμμα φάσης του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> γίνεται εμφανές ότι το σημείο τήξης ενός κρυσταλλικού τήγματος με σύσταση 95% NaF-AlF<sub>3</sub>, 5% AlF<sub>3</sub> κ.β.(CR=2.65) είναι 990°C (οριζόντια προβολή του σημείου 2.65 στον άξονα των θερμοκρασιών).



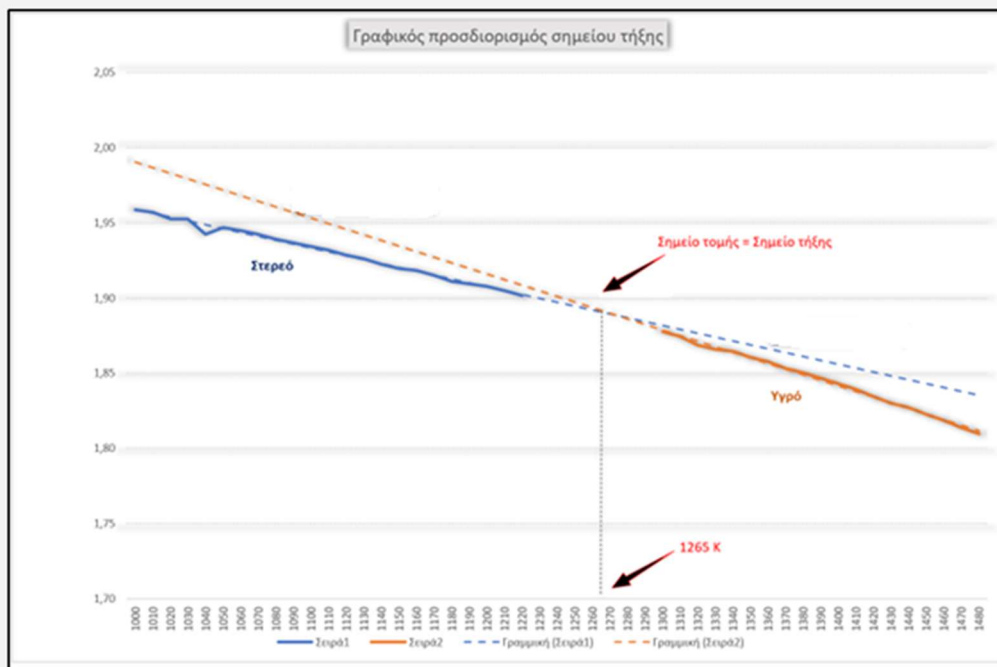
Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα φάσεων συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub>. Προσδιορισμός σημείου τήξης για τήγμα σύστασης 95% NaF-AlF<sub>3</sub>, 5% AlF<sub>3</sub> κ.β. (CR=2.65).

Έχοντας πλέον μια προσέγγιση του σημείου τήξης για το σύστημα που προσομοιώθηκε ορίζουμε τα ακόλουθα δύο σύνολα σημείων

- τα σημεία 1000-1230K αντιστοιχούν στις τιμές της πυκνότητας για την στερεή φάση
- τα σημεία 1300-1480K αντιστοιχούν στις τιμές πυκνότητας για την υγρή φάση

Αφού το πειραματικό σημείο τήξης υπολογίστηκε μέσω του διαγράμματος 5.1 ως  $T_i=1263K$ , τότε προχωρούμε στην εξαίρεση των σημείων που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες 1240 έως 1290 K, για να διασφαλιστεί ότι το σημείο τήξης δεν περιλαμβάνεται στα σύνολα που προαναφέρθηκαν και η ακρίβεια της προσομοίωσης. Σε καθένα από τα εν λόγω σύνολα σημείων προσδιορίζεται η σχετική γραμμή τάσης με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Έτσι προκύπτουν δύο ευθείες που αποτελούν γραμμικές προεκτάσεις των δύο καταστάσεων (στερεά και υγρή). Το σημείο τομής τους, αποτελεί την προσέγγιση της μεθόδου για το σημείο τήξης του τήγματος που μελετάται. Αυτό προσδιορίστηκε στους 1265 K, το οποίο βρίσκεται πολύ κοντά στις πειραματικές προβλέψεις και επιβεβαιώνει την επιτυχία της προσομοίωσης.

Στο παρακάτω διάγραμμα, περιγράφεται ο προσδιορισμός του σημείου τήξης από το σημείο τομής των ευθειών της στερεής και της υγρής φάσης αντίστοιχα.

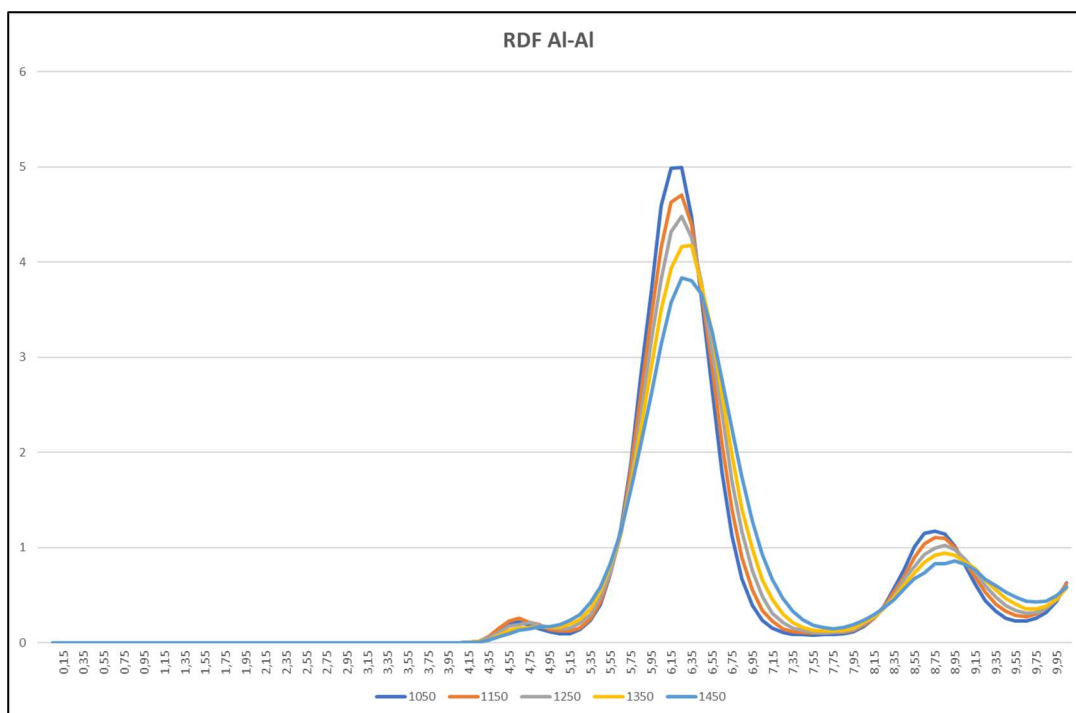


Διάγραμμα 5.2: Ευθείες στερεής και υγρής φάσης, οι εξισώσεις που τις περιγράφουν και το σημείο τομής τους που αποτελεί το σημείο τήξης.

### 5.5 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής - RDF (radial distribution function)

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής των ατομικών ζευγών του τήγματος στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

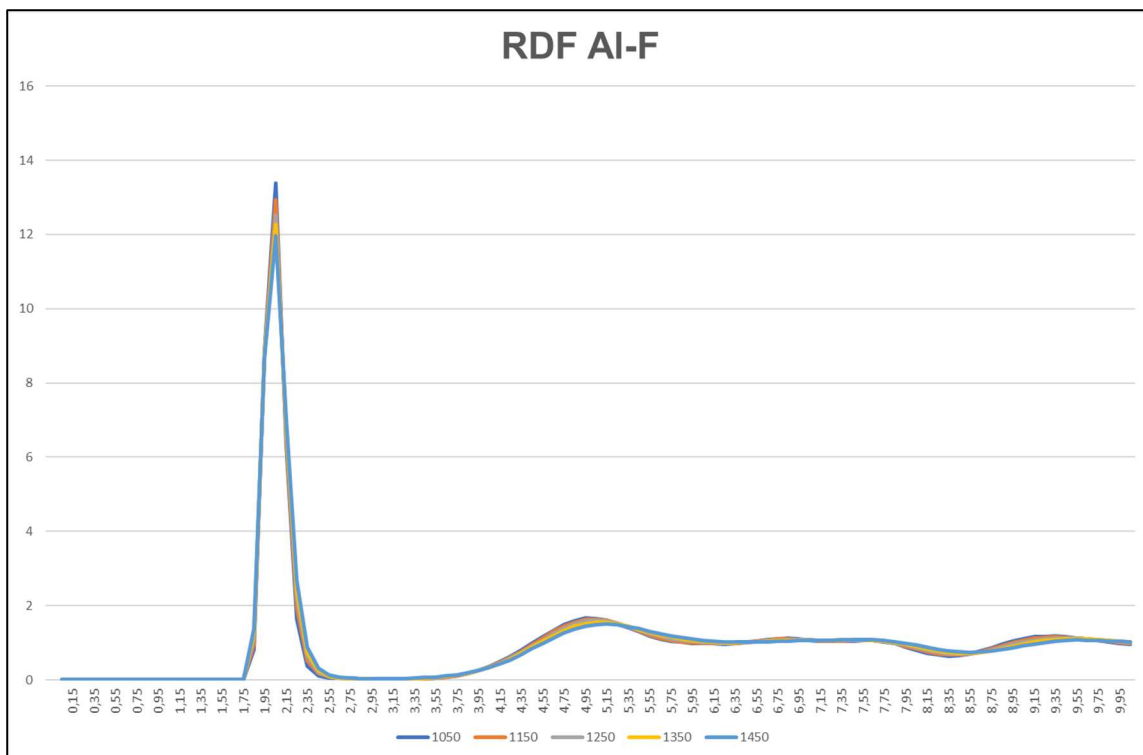
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής - RDF για το ζεύγος ατόμων αλουμινίου Al-Al.



Διάγραμμα 5.3: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF) του ζεύγους Al-Al στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Στο διάγραμμα 5.3, για το ζεύγος Al-Al, παρατηρούνται δύο διακριτές κορυφές. Η πρώτη κορυφή βρίσκεται σε απόσταση 6.25 Å για τις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K και 1450K και σε απόσταση 6.35 Å για την θερμοκρασία των 1350K. Η δεύτερη κορυφή βρίσκεται σε απόσταση 8.75 Å στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K και 1250K και σε απόσταση 8.85 Å στις θερμοκρασίες των 1350K και 1450K. Φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι κορυφές τείνουν να μειωθούν σε ύψος και να αυξηθούν σε πλάτος. Επιπλέον μπορεί να παρατηρηθεί και μια ελαφριά μετατόπιση προς τα δεξιά, κάτι που φαίνεται από την μετατόπιση της δεύτερης κορυφής κατά 0.1 Å δεξιά στις θερμοκρασίες 1350K και 1450K.

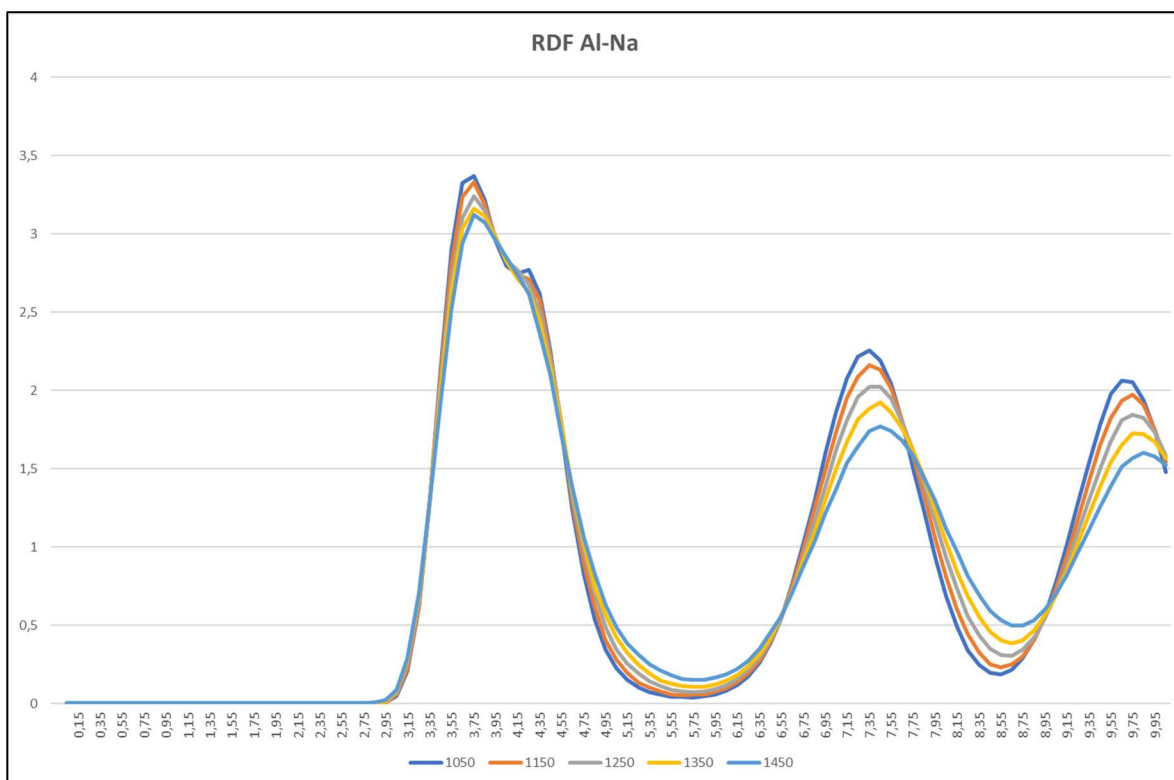
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος αλουμινίου-φθορίου, Al-F.



Διάγραμμα 5.4: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Al-F στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Μελετώντας το διάγραμμα 5.4, παρατηρούμε μια βασική κορυφή, η οποία έχει μεγάλο ύψος και μικρό πλάτος. Η μορφή της κορυφής αυτής υποδηλώνει την σταθερή δομή που σχηματίζουν τα ζεύγη Al-F στην πρώτη σφαίρα συναρμογής/συνδιάταξης. Η κορυφή αυτή βρίσκεται σε απόσταση 2.05 Å σε όλες τις θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να μειώνεται το ύψος της, υποδηλώνοντας την μείωση της σταθερότητας της πρώτης σφαίρας συναρμογής γύρω από τα άτομα αλουμινίου για το ζεύγος Al-F.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος αλουμινίου-νατρίου, Al-Na.



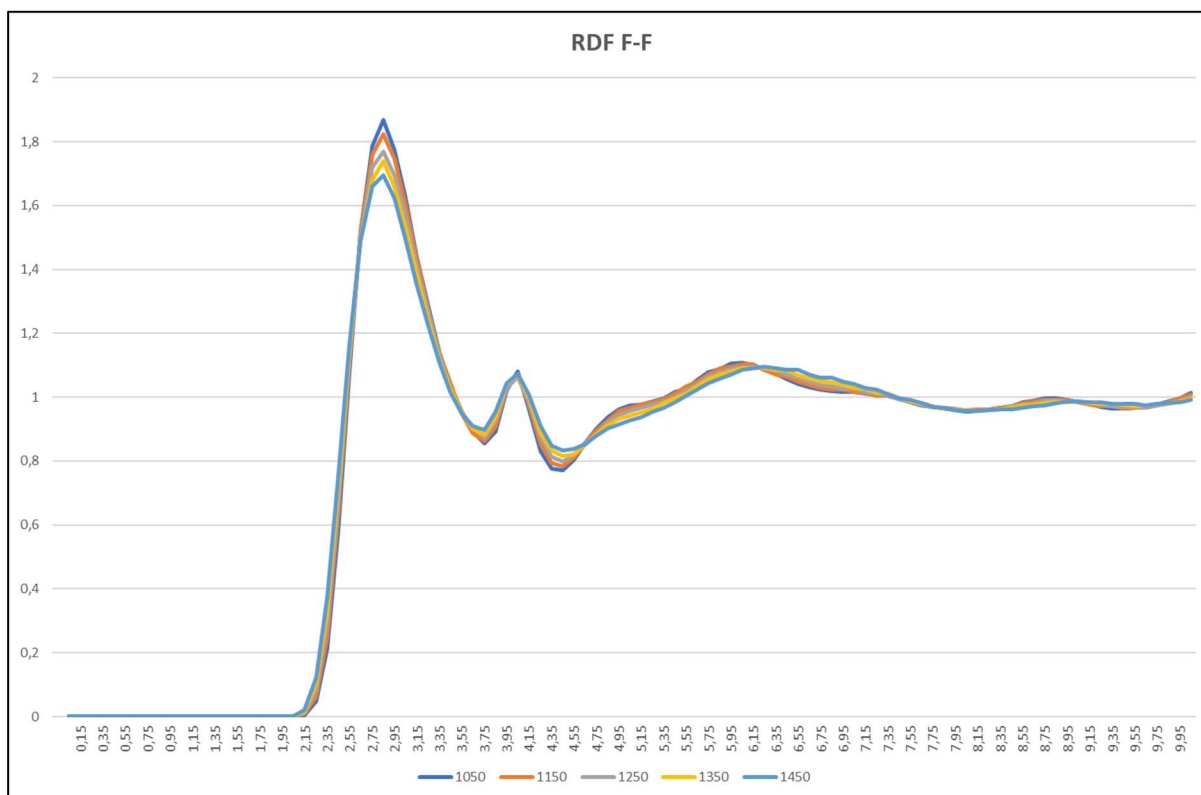
Διάγραμμα 5.5: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Al-Na στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Στο διάγραμμα 5.5, παρατηρούνται τρεις διακριτές κορυφές. Η πρώτη κορυφή εντοπίζεται σε απόσταση 3.75 Å σε όλες τις θερμοκρασίες. Η δεύτερη βρίσκεται σε απόσταση 7.35 Å και μεταφέρεται στην απόσταση των 7.45 Å μετά την θερμοκρασία των 1350K. Τέλος για την τρίτη κορυφή ισχύουν τα εξής

- απόσταση 9.65 Å για τη θερμοκρασία 1050 K
- απόσταση 9.75 Å για το θερμοκρασιακό εύρος 1150 έως 1350K
- απόσταση 9.85 Å για τη θερμοκρασία των 1450K.

Η πρώτη είναι μεγαλύτερη σε ύψος και μικρότερη σε πλάτος, υποδηλώνοντας πως οι δεσμοί Al-Na είναι ισχυρότεροι σε μικρότερες αποστάσεις. Η αύξηση της θερμοκρασίας (και σε αυτό το ζεύγος) έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ύψους των κορυφών και σε μικρότερη κλίμακα την αύξηση του πλάτους τους, κάτι που δείχνει πως η δομή αποσταθεροποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Επιπλέον παρατηρείται μετατόπιση προς τα δεξιά των κορυφών, γεγονός που μεταφράζεται ως επιμήκυνση των δεσμών λόγω της απομάκρυνσης των σωματιδίων μεταξύ τους.

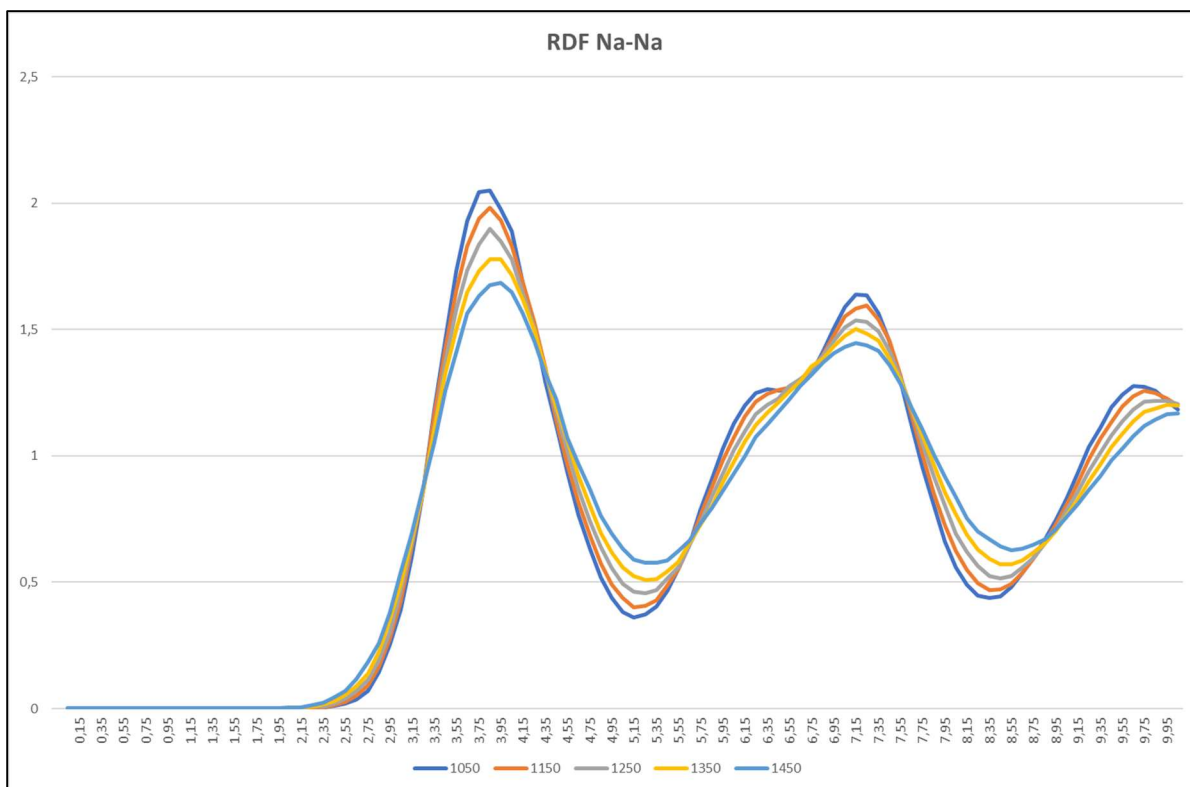
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος φθορίου-φθορίου, F-F.



Διάγραμμα 5.6: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους F-F στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Μελετώντας το διάγραμμα 5.6, βλέπουμε πως μια βασική κορυφή, για το ζεύγος F-F, εντοπίζεται σε απόσταση 2.85 Å. Ακολουθεί μια ελαφριά διακύμανση στην περιοχή των αποστάσεων 3.75 Å έως 4.75 Å η οποία περιλαμβάνει και μια μικρή κορυφή στα 4.15 Å. Στη συνέχεια η συνάρτηση ακτινικής κατανομής RDF διατηρεί σχετικά σταθερή και υψηλή τιμή. Έτσι προκύπτει το συμπέρασμα πως τα ιόντα φθορίου συνδιατάζονται στην απόσταση των 2.85 Å. Όπως και στα προηγούμενα ζεύγη η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ύψους των κορυφών. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σχετική μείωση του πλάτους των κορυφών με την αύξηση της θερμοκρασίας, κάτι που μαρτυρά την συγκέντρωση των ιόντων σε συγκεκριμένες σφαίρες αλλά την μείωση της έντασης των δεσμών.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος νατρίου-νατρίου, Na-Na.

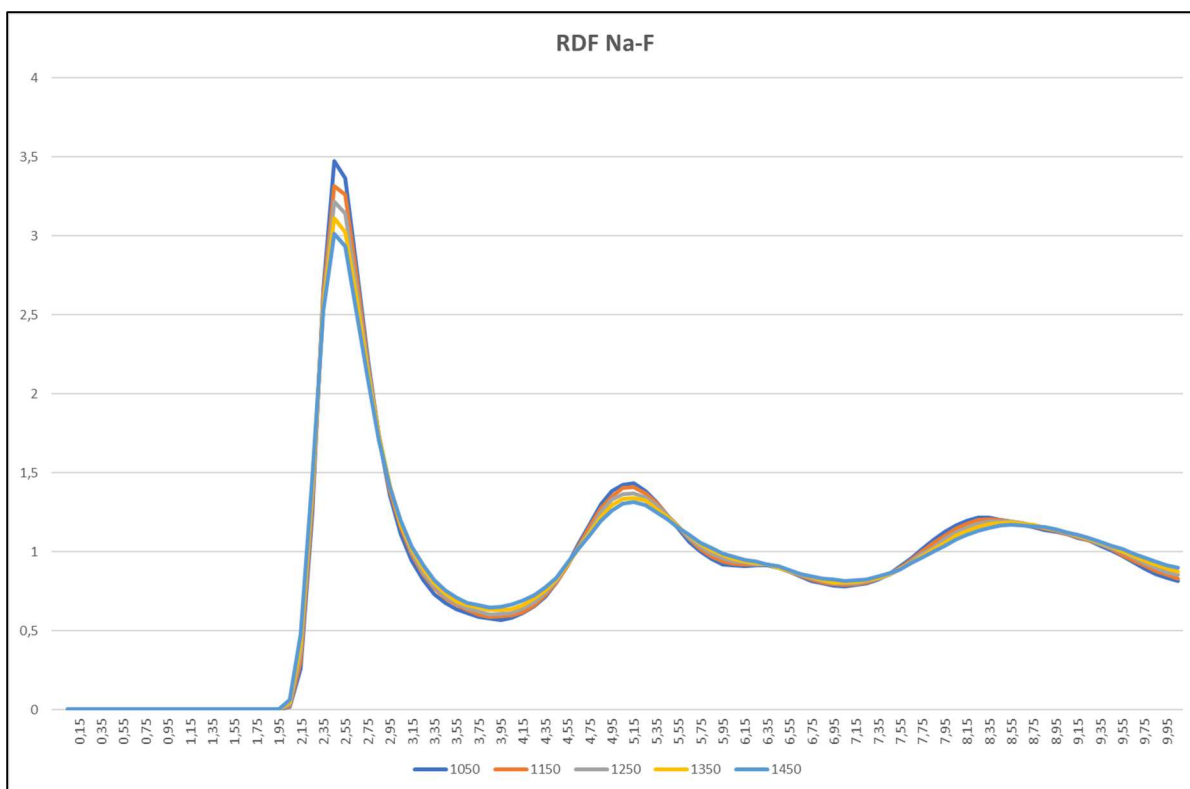


Διάγραμμα 5.7: Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Na-Na στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Το διάγραμμα 5.7, που περιέχει την συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος Na-Na, εμφανίζει ορισμένες ομοιότητες με το διάγραμμα 5.5 που αντιστοιχεί στο ζεύγος Al-Na, ως προς τον αριθμό και την μορφή των κορυφών. Η συνάρτηση RDF του ζεύγους Na-Na εμφανίζει τρεις διακριτές κορυφές σε αποστάσεις 3.85 Å (με μετακίνηση στα 3.95 Å στους 1450K), 7.15 Å (1050K, 1350K, 1450K) και 7.25 Å (1150K, 1250K) και 9.75 Å αντίστοιχα. Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ύψους των κορυφών και αύξηση του πλάτους τους, υποδηλώνοντας την μείωση της έντασης και την αποδιοργάνωση της δομής των ζευγών Na-Na.

Στο παρακάτω διάγραμμα, παρουσιάζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για το ζεύγος νατρίου-φθορίου, Na-F.



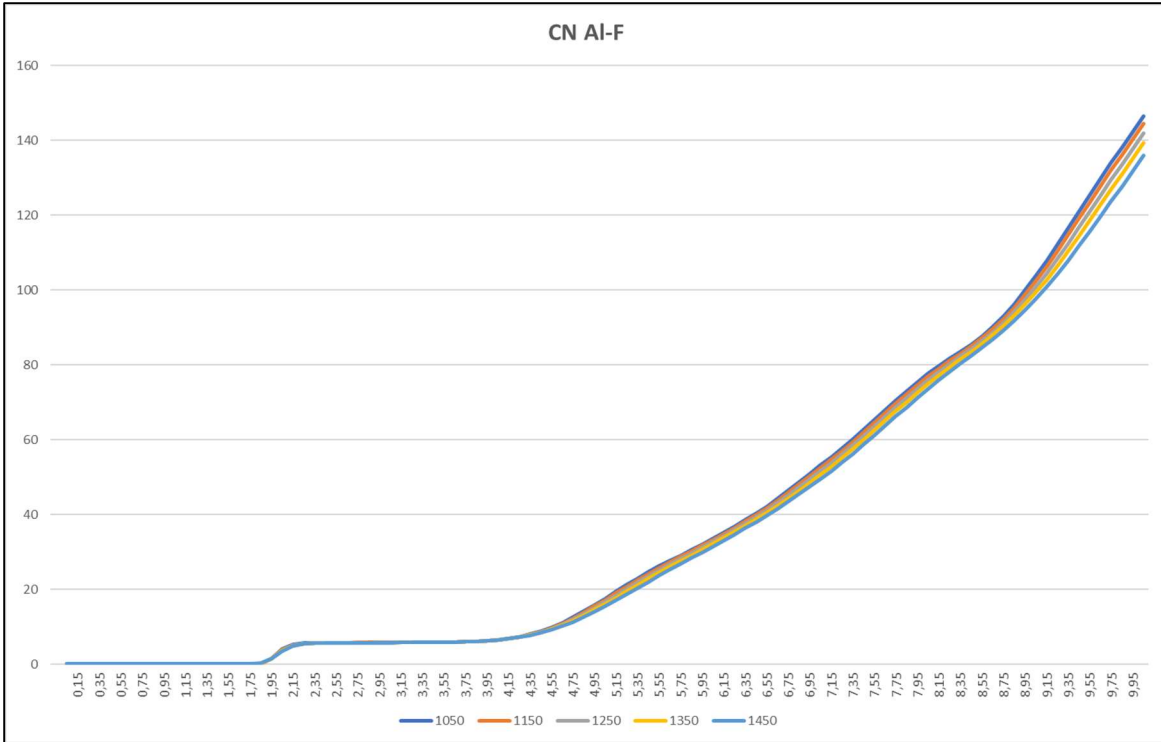


Διάγραμμα 5.8; Συνάρτηση ακτινικής (RDF) του ζεύγους Na-F στις θερμοκρασίες των 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

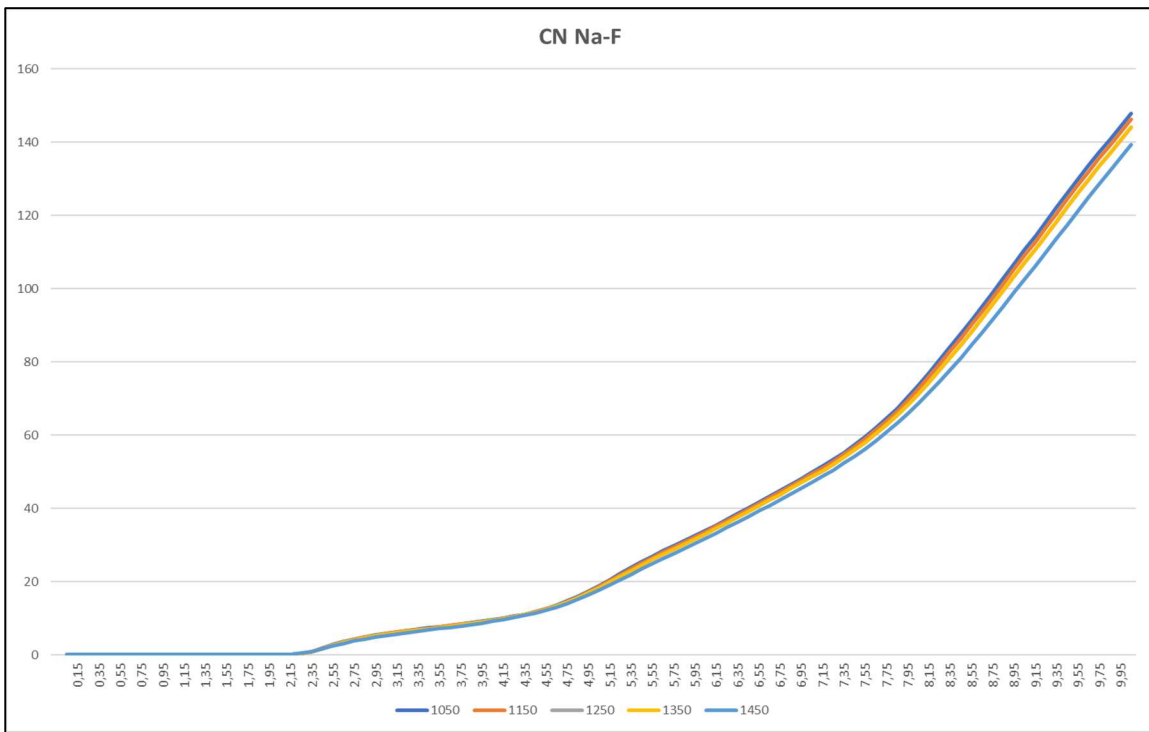
Στο διάγραμμα 5.8, που περιγράφει την συνάρτηση RDF του ζεύγους Na-F, παρατηρούμε δύο βασικές κορυφές. Η πρώτη έχει μεγάλο ύψος και μικρό σχετικά πλάτος και εντοπίζεται σε απόσταση 2.45 Å. Η δεύτερη έχει πολύ μεγάλο πλάτος και μικρό ύψος και βρίσκεται σε απόσταση 5.15 Å. Από τα παραπάνω προκύπτει πως τα ζεύγη Na-F συνδιατάσσονται σε απόσταση 2.45 Å. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει (και σε αυτό το ζεύγος) ως αποτέλεσμα τη μείωση του ύψους των κορυφών και την αύξηση του πλάτους τους, υποδηλώνοντας την χαλάρωση των δομών Na-F.

### 5.6 Αριθμός συνδιάταξης (CN)

Η κατανομή του αριθμού συνδιάταξης στο θερμοκρασιακό εύρος 1000K-1480K παράγεται μέσω της ολοκλήρωσης της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το αντίστοιχο ατομικό ζεύγος. Τα ζεύγη των οποίων ο αριθμός συνδιάταξης θα εξεταστεί είναι τα Al-F και Na-F. Στα διαγράμματα 5.9 και 5.10 παρουσιάζεται η συνάρτηση του αριθμού συνδιάταξης για τα ζεύγη που προαναφέρθηκαν.



Διάγραμμα 5.9: Συνάρτηση αριθμού συνδιάταξης (CN) για το ζεύγος Al-F στις θερμοκρασίες 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.



Διάγραμμα 5.10: Συνάρτηση αριθμού συνδιάταξης (CN) για το ζεύγος Na-F στις θερμοκρασίες 1050K, 1150K, 1250K, 1350K και 1450K.

Για τα ζεύγη Al-F και Na-F ο αριθμός συνδιάταξης εξετάζεται για να υπολογιστεί ο αριθμός ιόντων φθορίου στην πρώτη σφαίρα συνδιάταξης γύρω από ένα ιόν αλουμινίου και νατρίου αντίστοιχα. Αυτό επιτυγχάνεται λαμβάνοντας κατάλληλη ακτίνα αποκοπής, η οποία υπολογίζεται μέσω της θέσης της πρώτης κορυφής στα διαγράμματα ακτινικής κατανομής κάθε ζεύγους.

Για το ζεύγος Al-F, λαμβάνεται ακτίνα αποκοπής 2.55 Å και ο αριθμός συνδιάταξης υπολογίζεται ως CN=6. Αυτό είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία και δείχνει πως στην πρώτη σφαίρα συνδιάταξης γύρω από ένα ιόν αλουμινίου εντοπίζονται 6 ιόντα φθορίου.

Για το ζεύγος Na-F λαμβάνεται ακτίνα αποκοπής ίση με 3.75 Å και ο αριθμός συνδιάταξης υπολογίζεται ως CN=8, ο οποίος επίσης είναι σύμφωνος με τα πειραματικά δεδομένα και εκφράζει την ύπαρξη 8 ιόντων φθορίου γύρω από ένα ιόν νατρίου.

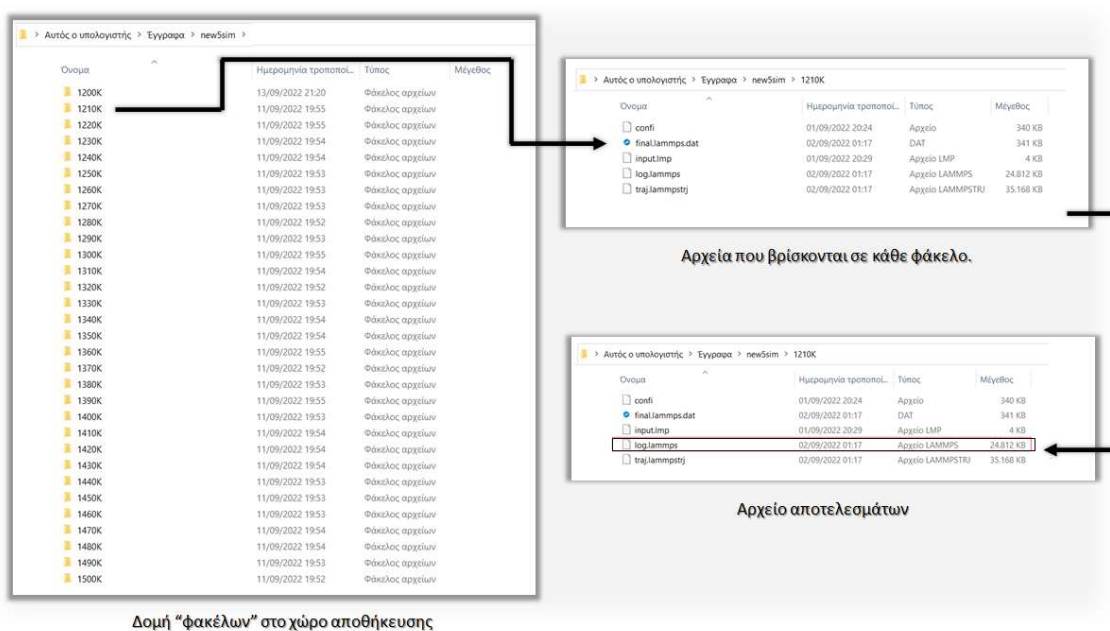
# Κεφάλαιο 6

## Το επόμενο βήμα – Σκέψεις για το μέλλον

## 6. Το επόμενο βήμα -Σκέψεις για το μέλλον

### 6.1 Αυτοματισμοί κατά την επεξεργασία των δεδομένων

Μετά τον προσδιορισμό του κατάλληλου αριθμού ατόμων, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με την θερμοκρασία να κυμαίνεται στην περιοχή 1200 - 1500 K με βήμα 10K. Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις με το πρόγραμμα LAMMPS αποτελούνται από ένα σημαντικό πλήθος αρχείων τα οποία βρίσκονται οργανωμένα σε μια δομή από “φακέλους” στο χώρο αποθήκευσης του υπολογιστή. Κάθε ένας φάκελος από αυτούς αντιστοιχεί σε μια θερμοκρασία για την οποία έγινε η προσομοίωση και περιλαμβάνει ένα μικρό πλήθος αρχείων. Τα αποτελέσματα που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται μέσα στο αρχείο με την ονομασία log.lammps (ένα για κάθε θερμοκρασία).



Εικόνα 6.1 Χώρος αποτελεσμάτων στον υπολογιστή.

Το κάθε τέτοιο αρχείο περιέχει ένα μεγάλο πλήθος πληροφοριών οργανωμένες σε καλά ορισμένα τμήματα. Κάθε τμήμα έχει επικεφαλίδα. Αυτή περιγράφει το είδος των στοιχείων που περιλαμβάνονται στο εν λόγω τμήμα.

```

LAMMPS (3 Mar 2020)
# ----- INITIALIZATION -----
units      real
atom_style full
dimension  3
boundary   p p p
read_data  confi
orthogonal box = (-13.506 -13.9898 -15.5126) to (13.506 13.9898 15.5126)
2 by 2 by 5 MPI processor grid
reading atoms ...
1892 atoms
reading velocities ...
1892 velocities
0 = max # of 1-2 neighbors
0 = max # of 1-3 neighbors
0 = max # of 1-4 neighbors
1 = max # of special neighbors
special bonds CPU = 0.00103911 secs
read data CPU = 0.0103234 secs

# ----- VARIABLES -----
variable   dt      equal 1.0          # fsec
variable   cutc    equal 16.0         # angstrom
variable   cutLJ   equal 16.0         # angstrom
variable   Text    equal 1200        # Kelvin
variable   Pext    equal 1.0         # atm
variable   Nrun    equal 2000000     # steps
variable   MM      equal 209.94      # mol mass (g/mol) of one Na3AlF6
variable   nAvog   equal 6.0221415e23 # avogadro number
variable   WM      equal ${MM}/${nAvog} # molecule mass (g/molecule)
variable   WM      equal 209.94/${nAvog}
variable   WM      equal 209.94/6.0221415e+23
variable   conv    equal 1e-24       # convert A3 to cm3
variable   nAtoms  equal atoms       # number of atoms
variable   nMolec  equal v_nAtoms/10  # number of molecules

# ----- ATOM DEFINITION -----
group      Na      type 1
540 atoms in group Na
group      Al      type 2
203 atoms in group Al
group      F       type 3
1149 atoms in group F

```

Εικόνα 6.2 Τα διακεκριμένα τμήματα κάθε αρχείου log.lammps

Το τμήμα του αρχείου που έχει τα αποτελέσματα που μας ενδιαφέρουν έχει την ακόλουθη μορφή.

Step	Temp	Press	TotEng	Volume	Density	Lx	Ly	Lz	Enthalpy
0	1200	141053.19	-199514.11	23448.296	2.8129159	27.012	27.9795	31.0252	-151278.24
10	1135.2713	140265.12	-199589.79	23485.929	2.8084086	27.026443	27.994461	31.041789	-151546.43
20	1082.4337	133209.14	-199806.51	23598.224	2.7950444	27.069449	28.039007	31.091185	-153961.8
30	1069.9269	122360.71	-200126.34	23780.184	2.7736574	27.138847	28.11089	31.170892	-157690.47
40	1081.9139	111146.92	-200499.17	24018.684	2.7461156	27.229273	28.204556	31.274754	-161565.75
50	1086.9939	100079.47	-200875.63	24291.241	2.7153032	27.331883	28.31084	31.392608	-165421.19
60	1050.6613	90229.047	-201211.36	24570.415	2.6844514	27.436191	28.418884	31.512413	-168879.2
70	1033.6024	79634.358	-201484.86	24834.434	2.6559125	27.534112	28.520312	31.624882	-172642.51
80	1060.0897	70729.462	-201692.35	25074.148	2.6305214	27.622419	28.611783	31.72631	-175827.95
90	1062.408	67383.276	-201860.85	25292.353	2.6078271	27.702315	28.69454	31.818075	-177005.65
100	1034.5409	65758.47	-202016.88	25498.264	2.5867677	27.777289	28.772199	31.904188	-177563.54
110	1024.2213	61065.889	-202159.21	25699.926	2.5664698	27.850325	28.847852	31.988076	-179271.28
120	1008.1378	56149.61	-202282.46	25900.49	2.546596	27.922586	28.922701	32.071073	-181072.95
130	1017.1793	50441.855	-202383.97	26099.812	2.5271478	27.994031	28.996705	32.153132	-183183.83
140	994.34118	46801.479	-202464.15	26295.811	2.5083115	28.063931	29.069108	32.233417	-184515.9
150	991.35129	42541.93	-202526.55	26486.524	2.4902507	28.131613	29.139215	32.311155	-186093.5
160	1020.0887	37496.093	-202566.3	26669.605	2.4731556	28.196282	29.2062	32.385432	-187982.24
170	1021.8739	34738.449	-202588.67	26842.846	2.4571941	28.257203	29.269303	32.455404	-188989.43
180	1014.5472	33377.131	-202602.12	27005.938	2.4423549	28.314316	29.328461	32.521002	-189456.41
190	989.85867	33107.923	-202608.2	27159.919	2.4285081	28.368027	29.384097	32.582694	-189494.16
200	978.47876	31561.982	-202607.61	27306.375	2.4154829	28.418926	29.436819	32.641155	-190038.51
210	992.90312	28215.268	-202595.97	27446.093	2.4031866	28.467314	29.48694	32.696732	-191302.15
220	998.73531	25270.981	-202571.78	27578.723	2.3916294	28.513095	29.53436	32.749314	-192407.6
230	1001.3133	24295.175	-202541.24	27704.261	2.380792	28.556294	29.579106	32.798931	-192725.06
240	1024.7026	24177.641	-202506.47	27823.865	2.3705579	28.597329	29.621611	32.846063	-192695.61
250	1015.3038	24646.004	-202469.98	27939.059	2.360784	28.63674	29.662434	32.891329	-192427.66

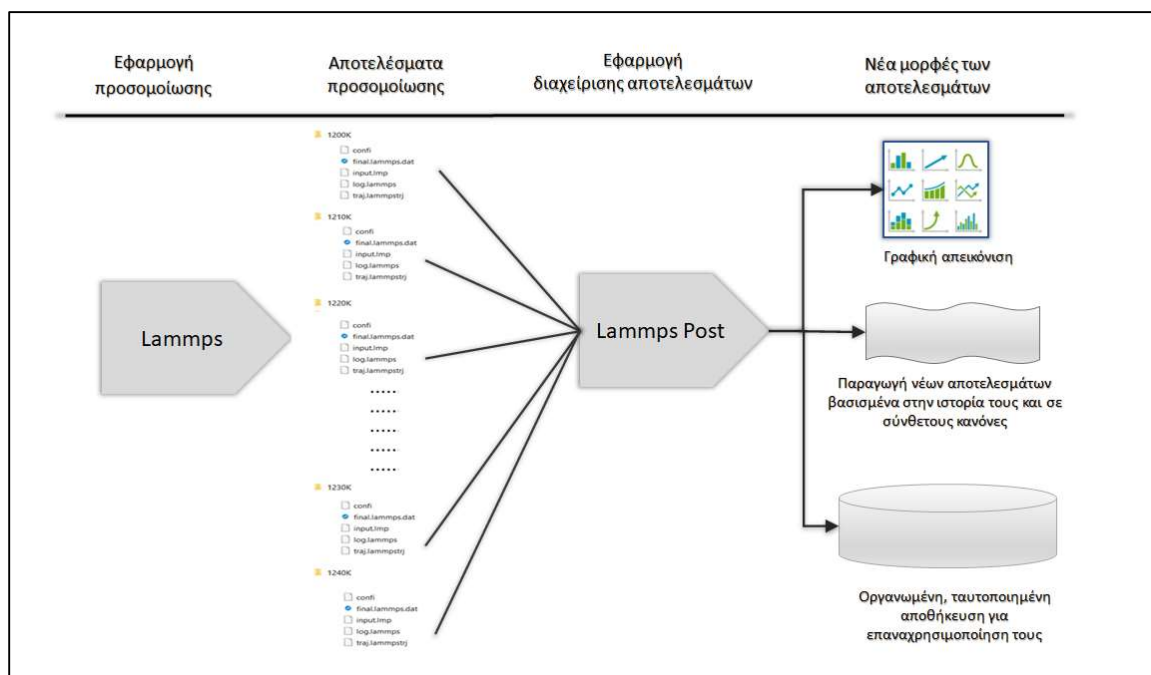
Εικόνα 6.3 Η μορφή των αποτελεσμάτων που χρησιμοποιούνται

Η απομόνωση των στοιχείων αυτών, η εισαγωγή τους στην εφαρμογή Excel (υπολογιστικό φύλλο) της Microsoft Corporation και η επεξεργασία τους μέσα σε αυτήν για την εύρεση της

μέσης πυκνότητας και της τυπικής απόκλισης για κάθε προσομοίωση απαιτεί αρκετό χρόνο και φόρτο και εγκυμονεί τον κίνδυνο λάθους από αστοχία.

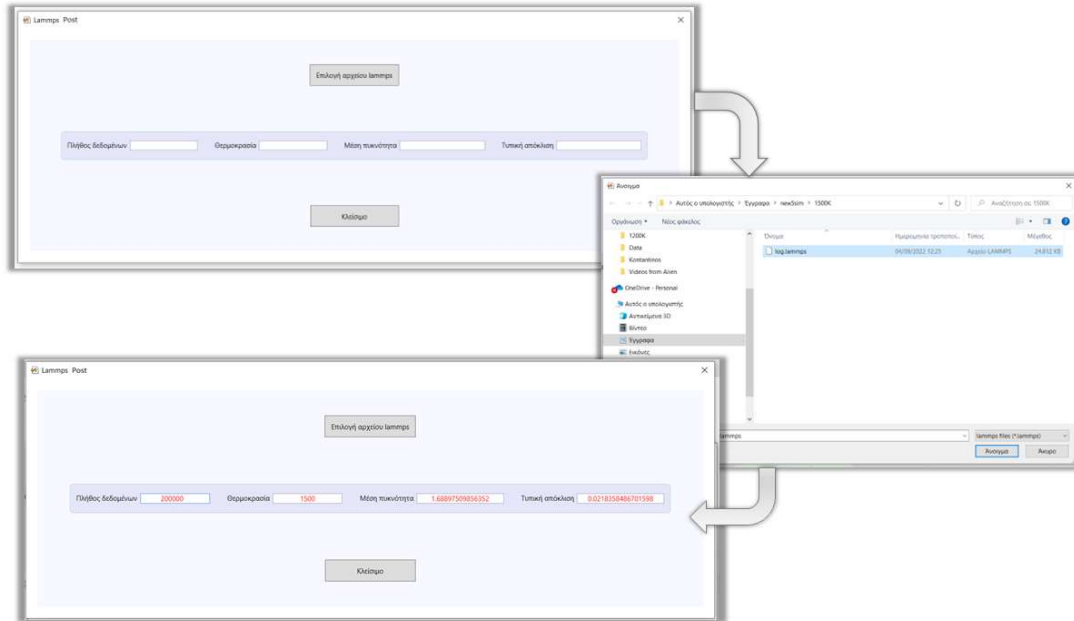
Η αποφυγή του εν λόγω, μη παραγωγικού φόρτου και η απομάκρυνση του κινδύνου αστοχίας οδήγησε στην ανάγκη ανάπτυξης μιας σχετικής εφαρμογής που ονομάζεται Lammeps-Post (Lammeps Output POST Processor).

Η εφαρμογή αυτή, που αναπτύχθηκε σε C#, έχει τη δυνατότητα να διαβάζει ένα ή περισσότερα αρχεία log.lammeps και να οργανώνει τα σχετικά δεδομένα σε σχετικές δομές στη μνήμη του υπολογιστή. Έτσι έχει τη δυνατότητα να εκτελεί εκτεταμένους σύνθετους υπολογισμούς αλλά να αποθηκεύει ή να διανέμει με τον κατάλληλο τρόπο τα αρχικά και τα επόμενα αποτελέσματα. Ο “ρόλος της εφαρμογής αυτής στο ευρύτερο οικοσύστημα του Lammeps φαίνεται στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 6.4 Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή Lammeps-Post για τον υπολογισμό της μέσης πυκνότητας και της τυπικής απόκλισης για κάθε αρχείο αποτελεσμάτων σε κάθε βήμα θερμοκρασίας στην περιοχή τιμών που εξετάστηκε. Ο απαιτούμενος χρόνος για κάθε αρχείο ήταν πρακτικά μηδενικός.



Εικόνα 6.5 Επιλογή αρχείου, οποιαδήποτε σύνθετη επεξεργασία, άμεσα αποτελέσματα.

## 6.2 Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

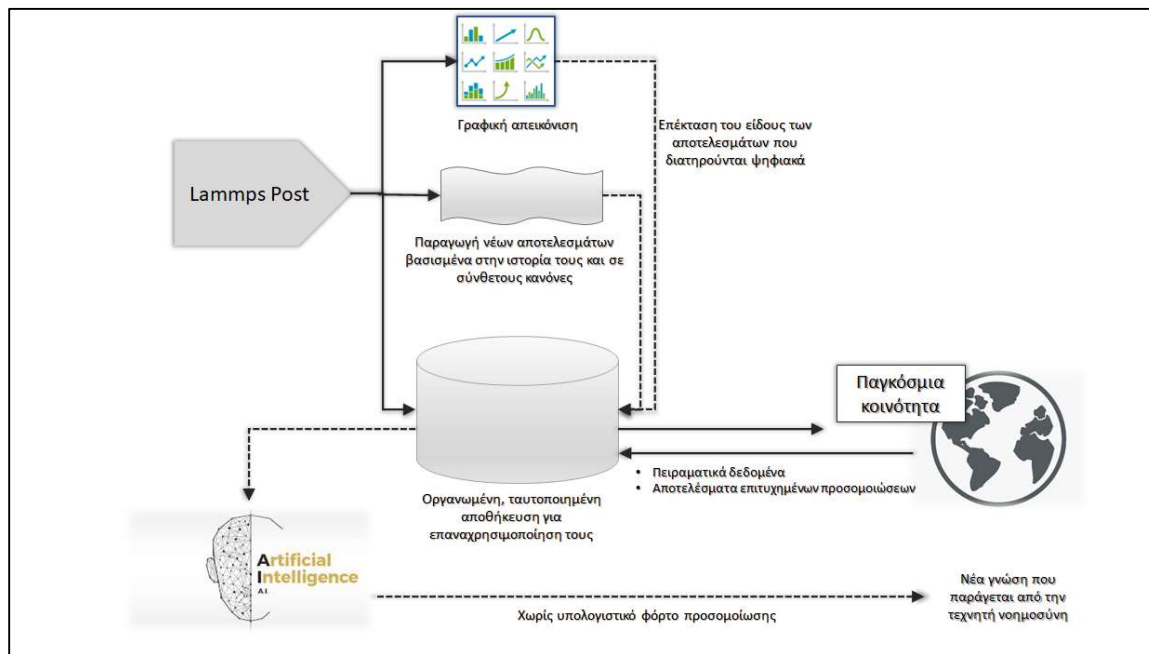
Τα αποτελέσματα που παρήχθησαν με αυτό τον τρόπο κατά την εκτέλεση των προσομοιώσεων στην κλίμακα θερμοκρασιών που προαναφέρθηκε, τροφοδότησαν την εφαρμογή LAMPs Post και έτσι παρήχθη ο κάτωθι πίνακας, χωρίς φόρτο και χρονικές καθυστερήσεις.



Αριθμός προσομοίωσης	Θερμοκρασία	Πυκνότητα	Τυπική απόκλιση
1	1200	1,87428415	0,0259438
2	1210	1,85479242	0,0202423
3	1220	1,85089634	0,0200172
4	1230	1,88945353	0,0347009
5	1240	1,84397075	0,0238694
6	1250	1,86032497	0,0255324
7	1260	1,87041707	0,0280474
8	1270	1,80367090	0,0181616
9	1280	1,79806257	0,0169408
10	1290	1,86100006	0,0429864
11	1300	1,87104153	0,0293519
12	1310	1,83653666	0,0279434
13	1320	1,81356640	0,0295269
14	1330	1,80641331	0,0438344
15	1340	1,81456448	0,0444681
16	1350	1,80350691	0,0333680
17	1360	1,80382747	0,0293775
18	1370	1,74871205	0,0201740
19	1380	1,74353646	0,0200678
20	1390	1,73925943	0,0202004
21	1400	1,73458903	0,0205155
22	1410	1,74329221	0,0243713
23	1420	1,72605922	0,0205458
24	1430	1,72090820	0,0206331
25	1440	1,71688399	0,0208287
26	1450	1,71253763	0,0210428
27	1460	1,70743154	0,0210760
28	1470	1,70280336	0,0212791
29	1480	1,69881901	0,0214019
30	1490	1,69424686	0,0216180
31	1500	1,68897510	0,0218358

### 6.3 Δημιουργώντας ένα ολοκληρωμένο ψηφιακό περιβάλλον

Πέραν του χρόνου που εξοικονομείται και της αύξησης της αξιοπιστίας της διαδικασίας, η οργάνωση και αξιοποίηση των δεδομένων αυτών, μπορεί να προσφέρει ακόμη περισσότερες δυνατότητες όπως φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 6.6 Επέκταση των δυνατοτήτων αξιοποίησης των αποτελεσμάτων.

### 6.4 Το επόμενο στάδιο - Χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης .

Όπως αναφέραμε στην Εισαγωγή, από τη δεκαετία του 1950 έως σήμερα, η μοριακή προσομοίωση εξελίσσεται με πολύ έντονο ρυθμό. Οι κυριότεροι παράγοντες που οδηγούν αυτή την πορεία εξέλιξης είναι

- η μεγάλη αύξηση της υπολογιστικής ισχύος που καθίσταται διαθέσιμη στους ερευνητές και στους σχεδιαστές υλικών
- η ανάδειξη νέων έξυπνων αλγορίθμων
- η ανάπτυξη και διάθεση αποτελεσματικών, και αρκετά φιλικών προς τον χρήστη πακέτων λογισμικού.

Το τελευταίο διάστημα όμως μια νέα τεχνολογία προσπαθεί να βελτιώσει καθοριστικά την ευρύτερη διαδικασία της μοριακής προσομοίωσης. Είναι η τεχνητή νοημοσύνη και ειδικότερα ο κλάδος της μηχανικής μάθησης. Αυτή καθιστά εφικτή στο κοντινό μέλλον

- τη πλήρη κατανόηση (σε όλη την έκταση)
- την ακριβή πρόβλεψη της συμπεριφοράς, και
- την αποτελεσματική παρουσίαση (πιθανά μέσω επαυξημένης πραγματικότητας)

όλων των εξεταζόμενων συστημάτων και σε όλο το δυνατό φάσμα, από την ατομικιστική έως τη μακροσκοπική κλίμακα.

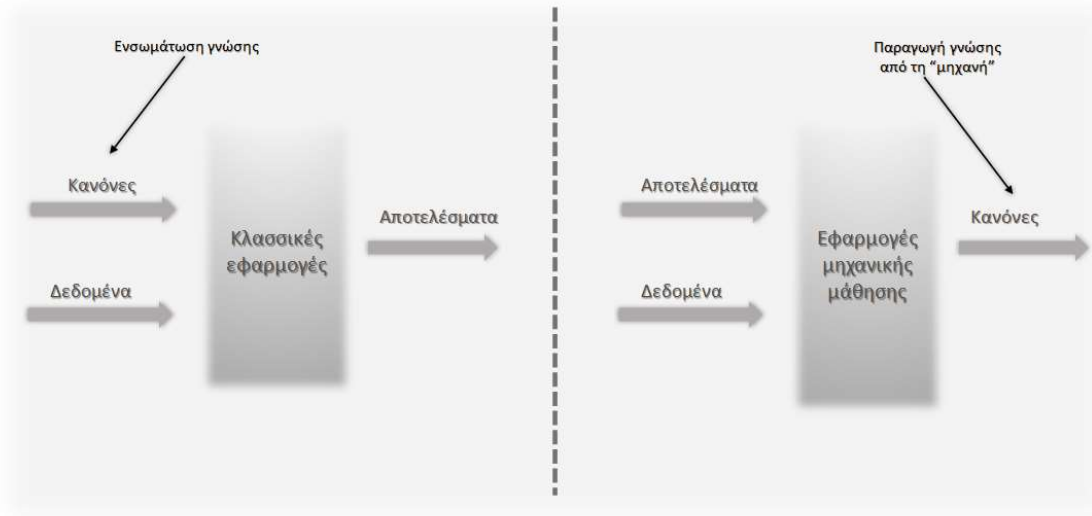
Για να γίνει κατανοητή η συμβολή της μηχανικής μάθησης, πρέπει να μελετήσουμε με προσοχή τη γνωστή δήλωση του Άγγλου φυσικού Paul Adrien Maurice Dirac, ο οποίος τόνισε ότι “... Ενώ οι βασικοί φυσικοί νόμοι που καθορίζουν τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων και των μορίων είναι γνωστοί, συχνά η εφαρμογή τους είναι (υπολογιστικά) εξαιρετικά δαπανηρή. ...”

Στις πρώτες ημέρες των μοριακών προσομοιώσεων, το πρόβλημα των αυξημένων απαιτήσεων σε υπολογιστική ισχύ, αντιμετωπίζονταν με την απλουστευμένη αναπαράσταση των διατομικών αλληλεπιδράσεων ως απλές αλγεβρικές εξισώσεις. Οι παράμετροι των εξισώσεων αυτών προκύπταν (συνήθως) από σχετικά πειραματικά δεδομένα. Αυτή είναι η απλοποιημένη προσέγγιση του πεδίου των δυνάμεων και χρησιμοποιείται ακόμη.

Τα τελευταία όμως χρόνια, αναπτύχθηκαν προσεγγιστικές κβαντομηχανικές μέθοδοι όπως η θεωρία συζευγμένων συστάδων και η συναρτησιακή θεωρία πυκνότητας, οι οποίες καταλαμβάνουν ολοένα και περισσότερο έδαφος στις μοριακές προσομοιώσεις. Αυτές, παράγουν βελτιωμένα αποτελέσματα αλλά οι απαιτήσεις τους σε υπολογιστική ισχύ είναι πολύ μεγαλύτερες από τις προηγούμενες. Έτσι, η υπολογιστική ισχύ εξακολουθεί να είναι ο περιοριστικός παράγοντας σε κάθε προσπάθεια αξιόπιστης προσομοίωσης.

Το πρόβλημα φαίνεται να λύνει η χρήση της τεχνητής νοημοσύνης και ιδιαίτερα ο τομέας της μηχανικής μάθησης. Η λύση έγκειται στην κατασκευή ενός νευρωνικού δικτύου το οποίο θα εκπαιδευθεί κατάλληλα και θα μπορεί να παράγει ένα πεδίο δυνάμεων που να είναι συγκρίσιμο με αυτά που προκύπτουν από τις κβαντομηχανικές μεθόδους.

Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί η τεχνητή νοημοσύνη (σαν πλαίσιο) και ειδικότερα η μηχανική μάθηση, φαίνεται στην εικόνα 6.7. Η μηχανική μάθηση λειτουργεί χωρίς να απαιτεί κανόνες αφού για τη δημιουργία τους απαιτείται στέρεα και βαθιά γνώση που πολλές φορές δεν είναι διαθέσιμη). Τουναντίον, η χρήση της μηχανικής μάθησης παράγει η ίδια “δικούς” της κανόνες δηλαδή μια γνώση που αρκετές φορές δεν είναι κατανοητή από αυτούς που την χρησιμοποιούν.



Εικόνα 6.7 Η προσέγγιση της μηχανικής μάθησης στη γνώση.

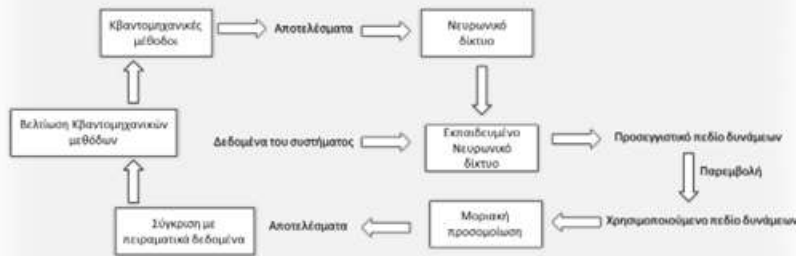
Για να αξιοποιηθεί η τεχνολογία της μηχανικής μάθησης στο χώρο της μοριακής προσομοίωσης, απαιτείται

- η δημιουργία ευέλικτων μοντέλων μάθησης (νευρωνικά δίκτυα ή προσέγγιση Kernel) τα οποία αναπαριστούν τα διατομικά δυναμικά, και
- ο υπολογισμός των παραμέτρων τους (εκπαίδευση) με τη χρήση δεδομένων υψηλής ακρίβειας και πιστότητας (δεδομένα αναφοράς) που λαμβάνονται από δαπανηρούς υπολογισμούς σε υπολογιστές πολύ υψηλών δυνατοτήτων

Μόλις εκπαιδευτούν σωστά, τα μοντέλα μηχανικής εκμάθησης αξιοποιούν τα νέα δεδομένα αναφοράς, χρησιμοποιώντας τεχνικές παρεμβολής (interpolation). Έτσι παράγουν αξιόπιστα πεδία δύναμης ανάλογα της ακρίβειας των κβαντομηχανικών μεθόδων με ελάχιστο υπολογιστικό κόστος.

Οι μεγάλες ποσότητες διαθέσιμων δεδομένων αποτελούν δικλείδα ασφαλείας για την ορθή εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου. Επομένως ο καθοριστικός παράγοντας για αυτή την προσέγγιση, είναι η ποιότητα των δεδομένων αναφοράς. Εάν όμως η μοριακή προσομοίωση που τα χρησιμοποιεί για τον προσδιορισμό των δυνάμεων πεδίου αποτύχει να προσεγγίσει τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της, τότε αυτό σημαίνει ότι τα δεδομένα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ακατάλληλα και έτσι πρέπει να βελτιωθούν οι κβαντομηχανικές μέθοδοι που τα παρήγαγαν.

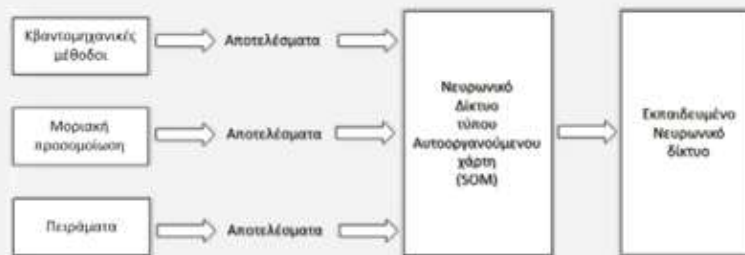
Όλα αυτά φαίνονται στο επόμενο διάγραμμα, το οποίο παριστάνει μια διαδικασία συνεχούς βελτίωσης του συνόλου και των μεθόδων που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση.



Εικόνα 6.8 Η προωθητική δράση της μηχανικής μάθησης στη μοριακή προσομοίωση.

### 6.5 “Βαθιά” κατανόηση των δεδομένων και των αποτελεσμάτων.

Πρόσφατα έχει αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό ο ρυθμός παραγωγής δεδομένων που παράγονται από υπολογιστές υψηλής απόδοσης σε όλο τον κόσμο. Η κατανόηση τους, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την αξιοποίησή τους αποτελεί από μόνη της ένα τεράστιο έργο. Οι μέθοδοι μηχανικής μάθησης, και ιδιαίτερα οι εφαρμογές τύπου SOM (Self organized Maps) μπορούν να βελτιώσουν τα δεδομένα που τροφοδοτούν άλλα συστήματα μηχανικής μάθησης ή μοριακής προσομοίωσης. Οι εφαρμογές μηχανικής μάθησης τύπου SOM μπορούν να αναλάβουν την απομάκρυνση του “θορύβου” στα δεδομένα, την ομαδοποίηση τους, τη μείωση των διαστάσεων τους και την αναγνώριση επαναλαμβανόμενων μοτίβων.

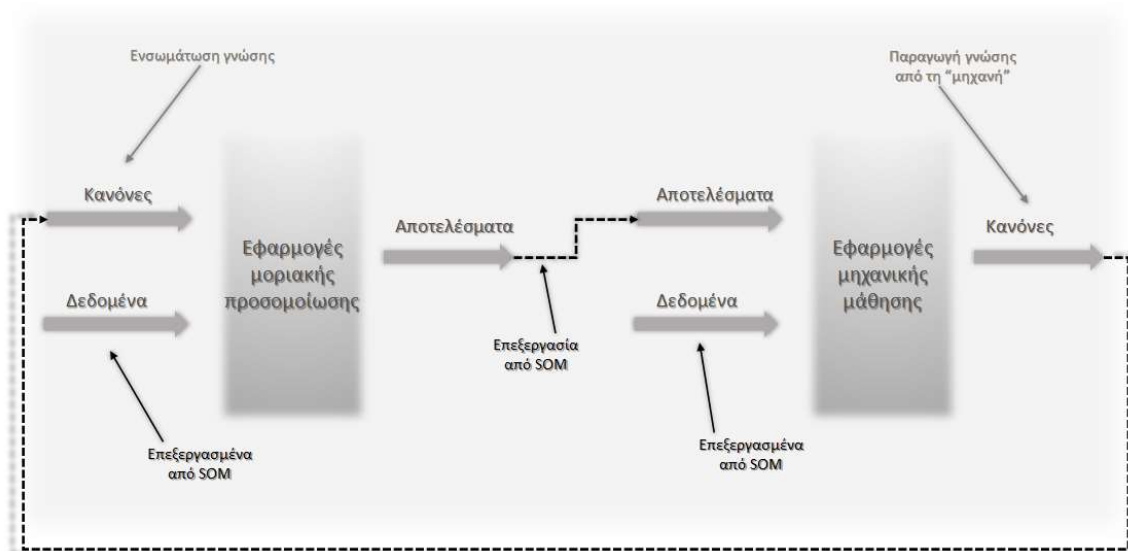


Εικόνα 6.9 Επέκταση της χρήσης της μηχανικής μάθησης.

## 6.6 Προώθηση της μοριακής προσομοίωσης μέσω της μηχανικής μάθησης

Όλα τα παραπάνω αναφερόμενα περιγράφονται στην Εικόνα 6.10. Σε αυτή φαίνεται

- ο τρόπος που η βελτίωση των αποτελεσμάτων της μοριακής προσομοίωσης αυξάνει τις δυνατότητες της μηχανικής μάθησης (τροφοδοτώντας την με περισσότερα και πιο αξιόπιστα δεδομένα)
- η ώθηση που προσφέρει στην μοριακή προσομοίωση η μηχανική μάθηση
  - υποκαθιστώντας (μεταξύ άλλων) την επαναληπτική διαδικασία υπολογισμού του δυναμικού σε πολύπλοκα συστήματα και
  - αναβαθμίζοντας την αξία και την ποιότητα των δεδομένων και των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 6.10 Συνεργασία συστημάτων μοριακής προσομοίωσης και μηχανικής μάθησης.

## 6.7 Ένα πιθανό μέλλον

Ο ρυθμός εξέλιξης της μηχανικής μάθησης είναι ακόμη μεγαλύτερος από αυτόν της μοριακής προσομοίωσης. Η δυνατότητα αξιοποίησης της για την απομάκρυνση σημαντικού φόρτου από τις προσομοιώσεις πολύπλοκων συστημάτων μπορεί να οδηγήσει την “κατανόηση” του φυσικού κόσμου σε μεγαλύτερο βάθος. Η ανάπτυξη μηχανισμών συλλογής δεδομένων υψηλής αξίας, η

κατασκευή των κατάλληλων βάσεων για τη διαχείριση και τη διανομή τους (μέσω ελεγχόμενης πρόσβασης στη διεθνή κοινότητα), ο σχεδιασμός “ευφυών” συστημάτων μηχανικής μάθησης για τη μείωση του υπολογιστικού φόρτου και την αξιοποίηση των δεδομένων είναι βήματα που μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά την εκπαιδευτική και ερευνητική εργασία του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας υλικών στον οποίο εκπονείται η παρούσα εργασία.

# Κεφάλαιο 7

## Συμπεράσματα



## 7. Συμπεράσματα

Το αλουμίνιο στην σύγχρονη βιομηχανική πραγματικότητα αποτελεί ίσως το κρίσιμότερο μέταλλο για την τεχνολογική ανάπτυξη πολλών βιομηχανικών κλάδων και τα προϊόντα του αποτελούν την αιχμή της τεχνολογίας σε αναρίθμητους τομείς. Όπως έχει περιγραφεί με λεπτομέρεια σε αυτή την εργασία, το κρυολιθικό λουτρό αποτελεί ένα κρίσιμο και αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας των προϊόντων αλουμινίου και η πλήρης κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα καθώς και ο πλήρης προσδιορισμός της συμπεριφοράς του έχουν τεράστια ερευνητική αξία. Παρόλο που οι τεχνικές που εφαρμόζονται στην βιομηχανία για την παραγωγή των προϊόντων αυτών έχουν μείνει σχεδόν αναλλοίωτες από την εποχή της πρώτης τους σύλληψης, η γνώση της επιστημονικής κοινότητας γύρω από το αντικείμενο του κρυολιθικού λουτρού παραμένει ελλιπής και το υψηλό κόστος σε συνδυασμό με τις δυσχερείς συνθήκες του κελιού ηλεκτρόλυσης έχουν θέσει τεράστια εμπόδια για την διεύρυνση της γνώσης αυτής.

Στην επίλυση αυτών των προβλημάτων έχει συνεισφέρει τα τελευταία χρόνια η μέθοδος των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Η δυνατότητα που προσφέρει για κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε βιομηχανικές εφαρμογές χωρίς την χρήση πολύπλοκων πειραματικών διατάξεων έχει οδηγήσει στην εκτενή της χρήση για την διερεύνηση του συστήματος του κρυολίθου.

Ο στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν η χρήση των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής για την εύρεση της κατανομής της πυκνότητας στο θερμοκρασιακό εύρος 1000-1480K και του προσδιορισμού του σημείου τήξης για το κρυολιθικό σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub> με σύσταση 95% NaF-AlF<sub>3</sub>, 5% AlF<sub>3</sub> κ.β.(CR=2.65). Το σημείο τήξης που υπολογίστηκε (1265 K) βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα και αποτελεί ένα ακόμη αποδεικτικό στοιχείο για την αξία των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής ως εργαλεία για την μελέτη πολύπλοκων συστημάτων όπως αυτό του κρυολιθικού λουτρού. Επιπλέον, η εργασία αυτή προσέγγισε τα μικροσκοπικά φαινόμενα και την μικροδομή τόσο του υγρού όσο και του στερεού κρυολίθου, κάτι που έχει στο παρελθόν αποδειχθεί δύσκολο και κοστοβόρο για τις παραδοσιακές μεθόδους.

Η εργασία αυτή σκοπεύει να αποτελέσει ένα μικρό αλλά χρήσιμο βήμα για την κατανόηση του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub>, αλλά και για την βελτιστοποίηση της εφαρμογής της τεχνικής της μοριακής δυναμικής σε ανάλογα προβλήματα.

# Βιβλιογραφία

---

## Βιβλιογραφία

---

- [1] “Aluminum Facts, Symbol, Discovery, Properties, Uses.” *Chemistry Learner*, 15 Oct. 2018, [www.chemistrylearner.com/aluminum.html](http://www.chemistrylearner.com/aluminum.html).
- [2] AZoM. “Aluminium - Specifications, Properties, Classifications and Classes.” *AZoM.com*, 27 June 2019, [www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2863](http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2863).
- [3] “Aluminium, the History, Discovery and Development as a Product.” *AZoM.com*, 20 July 2002, [www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1530](http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1530).
- [4] Padamata, Sai Krishna. ELECTROLYSIS of CRYOLITE-ALUMINA MELTS and SUSPENSIONS with OXYGEN EVOLVING ELECTRODES. 2020.
- [5] “Primary Aluminium Production.” *International Aluminium Institute*, [www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data](http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data). Accessed 17 Aug. 2022.
- [6] Haraldsson, Joakim, and Maria T. Johansson. “Review of Measures for Improved Energy Efficiency in Production-Related Processes in the Aluminium Industry – from Electrolysis to Recycling.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 93, Oct. 2018, pp. 525–548, [www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1215594/FULLTEXT03.pdf](http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1215594/FULLTEXT03.pdf), 10.1016/j.rser.2018.05.043. Accessed 20 Aug. 2020.
- [7] “Aluminium Market Size, Trends | Global Industry Forecast [2027].” *Www.fortunebusinessinsights.com*, Oct. 2020, [www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/aluminium-market-100233](http://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/aluminium-market-100233)
- [8] Galevsky, G V, et al. “Current State of the World and Domestic Aluminium Production and Consumption.” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 411, 19 Oct. 2018, p. 012017, 10.1088/1757-899x/411/1/012017. Accessed 9 Sept. 2022.

[9] Aluminum for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long term development of the global reserves. Harald U. Sverdrupa, Kristin Vala Ragnarsdottir, Deniz Kocac,

[10] Aluminum Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By End-use (Construction, Transportation, Packaging, Electrical, Consumer Durables, Machinery & Equipment, and Others), and Regional Forecast, 2020-2027

[11] Fairfield Consultancy Services OPC Pvt Ltd, [Global aluminum market](#) report, June 2022.

[12] Fortune business insights. Report ID: FBI100233

[13] Senanu, Samuel. *Cathode Wear in Aluminium Electrolysis Cells*. Nov. 2019.

[14] Prasad, Shiva. "Studies on the Hall-Heroult Aluminum Electrowinning Process." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, no. 3, June 2000, pp. 245–251, 10.1590/s0103-50532000000300008. Accessed 25 Mar. 2020.

[15] Mandin, Philippe, et al. "Industrial Aluminium Production: The Hall-Heroult Process Modelling." *ECS Transactions*, 2009, 10.1149/1.3247986. Accessed 17 Jan. 2020.

[16] zadmin. "Βωξίτης-Αλουμίνα-Αλουμίνιο - ΣΜΕ." *ΣΜΕ*, 25 Nov. 2021, [www.sme.gr/portfolio-items/%CE%B2%CF%89%CE%BE%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82/](http://www.sme.gr/portfolio-items/%CE%B2%CF%89%CE%BE%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82/). Accessed 10 Sept. 2022.

[17] Donoghue, A. Michael, et al. "Bauxite Mining and Alumina Refining." *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 56, May 2014, pp. S12–S17, 10.1097/jom.0000000000000001. Accessed 25 Mar. 2020.

[18] Wang, Ping, and Dong-Yan Liu. "Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization." *Materials*, vol. 5, no. 10, 9 Oct. 2012, pp. 1800–1810, 10.3390/ma5101800. Accessed 4 June 2019.

- [19] Hind, Andrew R., et al. "The Surface Chemistry of Bayer Process Solids: A Review." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 146, no. 1, 15 Jan. 1999, pp. 359–374, [www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775798007985](http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775798007985), 10.1016/S0927-7757(98)00798-5.,
- [20] Kovács, Attila. *Modelling the Feeding Process for Aluminium Production*. Sept. 2020.
- [21] Haupin, W. E. "Electrochemistry of the Hall-Heroult Process for Aluminum Smelting." *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 4, Apr. 1983, p. 279, 10.1021/ed060p279.
- [22] Τσώλου, Γεωργία. Ατομιστική Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής Συστημάτων Cis-1,4-πολυβουταδιένιου. 2005.
- [23] Ciccotti, G., et al. "Molecular Simulations: Past, Present, and Future (a Topical Issue in EPJB)." *The European Physical Journal B*, vol. 95, no. 1, Jan. 2022, 10.1140/epjb/s10051-021-00249-x. Accessed 31 Aug. 2022.
- [24] Khabiri, Morteza. *Computational Investigations of Biomolecular Systems and Comparison with Experiments in Various Environmental Conditions*. 2011.
- [25] Metropolis, N. *MONTE CARLO*. 1953.
- [26] Alder. *Molecular Dynamics*.
- [27] Godehard Sutmann. *Classical Molecular Dynamics and Parallel Computing*. Jülich Fzj-Zam, 2002.
- [28] Cai, Wei, et al. *Chapter 128 Molecular Dynamics*.
- [29] Kumar, Hemant, and Prabal K. Maiti. "Introduction to Molecular Dynamics Simulation." *Computational Statistical Physics*, 2011, pp. 161–197, 10.1007/978-93-86279-50-7\_6. Accessed 9 Nov. 2020.

[30] Meyer, Frauke. *Molecular Dynamics Simulations of Enforced Functional Protein Motions*. 2005.

[31] ΑΝΤΩΝΑΚΟΥΔΗΣ, ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ. *ΜΟΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ ΣΕ ΔΥΟ ΚΛΙΜΑΚΕΣ ΜΗΚΟΥΣ*. 2017.

[32] Μακροδημήτρη, Ζωή. *Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής Της Μικροσκοπικής Δομής Και Των Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων Ελαστομερών Πολυμερών*. 2008.

[33] Li, Xin. *Applications of Molecular Dynamics in Atmospheric and Solution Chemistry*. 2011.

[34] Howard, Michael, et al. "Efficient Neighbor List Calculation for Molecular Simulation of Colloidal Systems Using Graphics Processing Units." *Computer Physics Communications*, vol. 203, 2016, pp. 45–52, [par.nsf.gov/servlets/purl/10078947](https://par.nsf.gov/servlets/purl/10078947), 10.1016/j.cpc.2016.02.003. Accessed 4 Sept. 2022.

[35] "Buckingham Potential." *LAMMPS Tube*, 10 Feb. 2020, [lammptube.com/2020/02/10/buckingham-potential/](https://lammptube.com/2020/02/10/buckingham-potential/). Accessed 2 Aug. 2022.

[36] Vyas, Shyam. *SIMULATION of CERIA: BULK and SURFACE DEFECTS*. Apr. 2005.

[37] Rapaport, Dennis C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 2010.

[38] Allen, Michael P, and Dominic J Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, Oxford University Press, 2017.

[39] Badaoui, Magd. *Role of Kinetic Mechanisms in Drug Design*. Dec. 2020.

[40] Bharadwaja, Saketh. *Molecular Dynamics Simulations of Si Binding and Diffusion on Native and Thermal Silicon Oxide Surfaces*. May 2012.

[41] Kalashami, Hossein Ghorbanfekr. *Graphene-Based Membranes and Nanoconfined Water: Molecular Dynamics Simulation Study*. June 2019.

[42] Janežič, Dušanka, et al. "Parallel Approaches in Molecular Dynamics Simulations." *Parallel Computing*, 2009, pp. 281–305, 10.1007/978-1-84882-409-6\_10. Accessed 26 July 2020

[43] Halland, Alfred S. "Cryolite and Its Industrial Applications." *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 3, no. 2, Feb. 1911, pp. 63–66, 10.1021/ie50026a005. Accessed 26 Aug. 2022.

[44] Page, Geology, and Geology Page. "Cryolite." *Geology Page*, 1 Feb. 2014, [www.geologypage.com/2014/02/cryolite.html](http://www.geologypage.com/2014/02/cryolite.html). Accessed 26 Aug. 2022.

[45] "Cryolite." *Www.mindat.org*, [www.mindat.org/min-1161.html](http://www.mindat.org/min-1161.html).

[46] Θεοδωρίκας Στέργιος Σ. Ορυκτολογία - πετρολογία. Θεσσαλονίκη, Ζήτη, 1996.

[47] Robelin, Christian. "Models for the Thermodynamic Properties of Molten Salt Systems: Perspectives for Ionic Liquids." *Fluid Phase Equilibria*, vol. 409, Feb. 2016, pp. 482–494, [pyro.co.za/MoltenSlags2009/0673-Robelin.pdf](http://pyro.co.za/MoltenSlags2009/0673-Robelin.pdf), 10.1016/j.fluid.2015.10.031. Accessed 15 Sept. 2022.

[48] Gilbert, B., and T. Materne. "Reinvestigation of Molten Fluoroaluminate Raman Spectra: The Question of the Existence of  $\text{AlF}_5^{2-}$  Ions." *Applied Spectroscopy*, vol. 44, no. 2, Feb. 1990, pp. 299–305, 10.1366/0003702904085525.

[49] Tixhon, E., et al. "The Molten MF- $\text{AlF}_3$ -MCl System (M = K, Na): A Study by Raman Spectroscopy." *Vibrational Spectroscopy*, vol. 13, no. 1, Dec. 1996, pp. 91–98, 10.1016/0924-2031(96)00035-5.

[50] Gilbert, Bernard, et al. "Structure and Thermodynamics of NaF- $\text{AlF}_3$  Melts with Addition of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MgF}_2$ ." *Inorganic Chemistry*, vol. 35, no. 14, Jan. 1996, pp. 4198–4210, 10.1021/ic951660l.

[51] Nuta, Ioana, et al. "High Temperature NMR Study of Aluminum Metal Influence on Speciation in Molten NaF- $\text{AlF}_3$  Fluorides." *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 8, 17 Mar. 2011, pp. 3304–3312, 10.1021/ic1019845. Accessed 17 Sept. 2022



[52] Dirken, P. J., et al. *Am. Mineral.* 1992.

[53] John, S. C., et al. *Am. Mineral.* 1991.

[54] Lacassagne, Vincent, et al. "Structure of High-Temperature NaF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Melts: A Multinuclear NMR Study." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 8, 1 Feb. 2002, pp. 1862–1868, 10.1021/jp013114l. Accessed 17 Sept. 2022.

[55] Bučko, Tomáš, and František Šimko. "On the Structure of Crystalline and Molten Cryolite: Insights from the Ab Initio Molecular Dynamics in NpT Ensemble." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 6, 14 Feb. 2016, p. 064502, 10.1063/1.4941333. Accessed 26 Sept. 2022.

[56] Yang, Hexiong, et al. "Ferroelastic Phase Transition in Cryolite, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, a Mixed Fluoride Perovskite: High Temperature Single Crystal X-Ray Diffraction Study and Symmetry Analysis of the Transition Mechanism." *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 19, no. 8, Apr. 1993, 10.1007/bf00203053. Accessed 27 Sept. 2022.

[57] Zhou, Qingdi, and Brendan J Kennedy. "High-Temperature Powder Synchrotron Diffraction Studies of Synthetic Cryolite Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 3, Mar. 2004, pp. 654–659, 10.1016/j.jssc.2003.08.012. Accessed 27 Sept. 2022.

[58] Smrčok L., et al. "High Temperature Powder Diffraction and Solid State DFT Study of  $\beta$ -Cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)." *Crystal Research and Technology*, vol. 44, no. 8, Aug. 2009, pp. 834–840, 10.1002/crat.200900141. Accessed 27 Sept. 2022.

[59] Foy, Lindsay, and Paul A. Madden. "Ionic Motion in Crystalline Cryolite." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 31, 8 July 2006, pp. 15302–15311, 10.1021/jp062563o. Accessed 27 Sept. 2022.

[60] Castiglione, Michael J., et al. "Al<sup>3+</sup> Coordination in Cryolitic Melts: A Computer Simulation Study." *Zeitschrift Für Naturforschung A*, vol. 54, no. 10-11, 1 Nov. 1999, pp. 605–610, 10.1515/zna-1999-10-1109. Accessed 28 Sept. 2022.

[61] Akdeniz, Zehra, and Paul A. Madden. "Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of AlF<sub>3</sub> and Its Mixtures with NaF." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 13, 16 Mar. 2006, pp. 6683–6691, 10.1021/jp060064h. Accessed 28 Sept. 2022.

[62] Cikit, Serpil, et al. "Structure and Raman Spectra in Cryolitic Melts: Simulations with an Ab Initio Interaction Potential." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 4, 17 Jan. 2014, pp. 1064–1070, 10.1021/jp4080459. Accessed 28 Sept. 2022.

[63] Machado, Kelly, et al. "Study of NaF–AlF<sub>3</sub> Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and NMR Measurements." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 19, 9 May 2017, pp. 10289–10297, 10.1021/acs.jpcc.7b01530. Accessed 26 Aug. 2022.

[64] Lv, Xiaojun, et al. "Theoretical Investigation on Local Structure and Transport Properties of NaFAIF<sub>3</sub> Molten Salts under Electric Field Environment." *Journal of Molecular Structure*, vol. 1117, Aug. 2016, pp. 105–112, 10.1016/j.molstruc.2016.03.076.

[1] Meyers, Robert A. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. San Diego, Calif., Academic Press, 2002.