



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ
ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑ**

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΤΣΟΥΜΑΝΗΣ ΝΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΡΗΤΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος 2023

© 2023 Τσουμάνης Νίκος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων
Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν
υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν.5343/32 αρ. 202
παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Πρώτος Εξεταστής : Δρ.Ρήτος Κωνσταντίνος

(Επιβλέπων)

Επ. Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής: Δρ.Μποντόζογλου Βασίλειος

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής: Δρ.Βαλουγεώργης Δημήτριος

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επ.Καθηγητή Ρήτο Κωσταντίνο για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου έδωσε για όσο διήρκεσε η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, είμαι ευγνώμον για όλους τους καθηγητές του τμήματος των Μηχανολόγων οι οποίοι μέσα από τις διαλέξεις τους διεύρυναν τους γνωστικούς ορίζοντες μου και καλλιέργησαν τον τρόπο σκέψης ενός μηχανικού

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ ωστόσο, ανήκει δικαιωματικά στους γονείς και φίλους μου για όλη την αμέριστη συμπαράσταση την οποία έδειξαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βασικό ζήτημα της παρούσας διπλωματικής αποτελεί η έρευνα γύρω από την μετάδοση της θερμότητας στην νάνο-κλίμακα, και πιο συγκεκριμένα η μελέτη της αγωγιμότητας και του βρασμού Αργού (Ar) καθώς και μιγμάτων αυτού. Βάση της βιβλιογραφίας και των βασικών αρχών για την μετάδοση θερμότητας μεταξύ σωματιδίων, έγινε η ανάπτυξη μοντέλου προσομοίωσης το οποίο με την βοήθεια του λογισμικού Μοριακής Δυναμικής Lamps εξήγαγε σημαντικά αποτελέσματα τα οποία ερμηνεύτηκαν σε μορφή γραφημάτων. Σε πρωταρχικό στάδιο οι προσομοιώσεις έγιναν για καθαρό αργό και στη συνέχεια το μοντέλο εξελίχθηκε με τοιχώματα από πλατίνα, χαλκό και χρυσό να περικλείουν πλέον το αργό. Μεγάλη βαρύτητα δόθηκε και στην επίδραση διάφορων παραγόντων από τους οποίους επηρεάζεται ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, όπως το μέγεθος του συστήματος, η κρίσιμη απόσταση, η πίεση και η θερμοκρασία.

Εφόσον το μοντέλο για το αργό επαληθεύτηκε με δεδομένα προερχόμενα από την βιβλιογραφία, προστέθηκαν σε αυτό σωματίδια από τα στοιχεία ήλιο και ξένο. Με τον τρόπο αυτό έγινε μια εμπειριστατωμένη μελέτη της αγωγιμότητας για τα μίγματα αυτά σε διάφορες περιεκτικότητες με σκοπό την σύγκριση των αποτελεσμάτων και τις διαφορές που προκύπτουν ανάμεσα στα μίγματα. Η εργασία κλείνει με την μελέτη του βρασμού τόσο για το καθαρό Ar όσο και για τα μίγματα Ar-He και Ar-Xe. Πρόκειται για ερευνητικά αποτελέσματα πλήρως αιτιολογούμενα βάση βιβλιογραφίας και τα οποία είναι βασισμένα σε επαληθευμένο μοντέλο προσομοίωσης για το στοιχείο Αργό. Τέλος επισημαίνονται μερικοί μελλοντικοί στόχοι που θα εξελίξουν την έρευνα της παρούσας εργασίας.

ABSTRACT

The main goal of this diploma thesis is the research around the heat transfer phenomena at the nanoscale, more specifically the research of thermal conductivity and boiling of Argon. Based on literature and the fundamentals of heat transfer between particles a simulation model was developed, which with the help of Lammmps important results were extracted in the form of graphs. In a primary stage, simulations were performed for pure Argon (Ar) and then the model evolved with walls of platinum enclosing the pure Argon (Ar). Great importance was also given to the effect of various factor on which the coefficient of thermal conductivity it depends, such as the size of the system, the critical distance, pressure and temperature.

Considering that the model for pure Argon was validated with data from the literature, were added Helium and Xenon particles. Thus, a thorough study was done for thermal conductivity of mixtures with various of contents in order to compare the results and differences that arise from the mixtures. The diploma thesis concludes with the research of boiling both in the pure Argon and mixtures Ar-He and Ar-Xe. These are research results fully justified from the literature and based on validated model. Finally, some future goals that will be develop this thesis are highlighted.

Περιεχόμενα

Ευρετήριο Εικόνων	9
Ευρετήριο Πινάκων	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Μετάδοση Θερμότητας	10
1.1 Εισαγωγή.....	10
1.2 Βασικές Αρχές	11
1.3 Αλλαγή φάσης	12
1.3.1 Βρασμός	14
1.3.2 Συμπύκνωση	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Μέθοδοι Προσομοίωσης	18
2.1 Βασικές Αρχές	18
2.2 Αρχικοποίηση	19
2.3 Μέθοδοι Verlet και Leapfrog	21
2.4 Μέθοδοι Predictor-Corrector	23
2.5 Βαροστάτες και Θερμοστάτες	24
2.5.1 Βαροστάτες.....	24
2.5.2 Θερμοστάτες.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Μοριακή Δυναμική στο LAMMPS	26
3.1 Βασικές Αρχές	26
3.2 Βασικές Παράμετροι/Βήματα	27
3.4 Μέθοδοι προσομοίωσης.....	30
3.4.1 Green-Kubo	30
3.4.2 Direct non-equilibrium.....	31
3.4.3 Reverse non-equilibrium	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Λογισμικό LAMMPS.....	34
4.1 Παράμετροι Lennard Jones	34
4.2.1 Μοντέλο Ar	35
4.2.1 Μοντέλο Ar-Pt.....	36
4.2.2 Μοντέλο Ar-Cu.....	37
4.2.3 Μοντέλο Ar-Au	38

4.3 Σύγκριση και διαφορές μεταξύ των μοντέλων	39
4.4 Επαλήθευση.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Μετάδοση θερμότητας και βρασμός καθαρού αργού ..	42
5.1 Επίδραση μεγέθους	43
5.1.1 Επίδραση μεγέθους στην πίεση	43
5.1.2 Επίδραση μεγέθους στην θερμοκρασία	46
5.1.2 Επίδραση μεγέθους στην αγωγιμότητα	48
5.2 Επίδραση μ c στη θερμική αγωγιμότητα	51
5.3 Διαφορές τοιχωμάτων Pt,Cu,Au	53
5.4 Βρασμός	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Μετάδοση θερμότητας σε μίγματα ευγενών αερίων	57
6.1 Ανάμιξη Ar-He	57
6.2 Ανάμιξη Ar-Xe	60
6.4 Βρασμός μίγματος Ar-He.....	63
6.5 Βρασμός μίγματος Ar-Xe.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : Συμπεράσματα και μελλοντικοί στόχοι	67
7.1 Ανακεφαλαίωση και συμπεράσματα	68
7.2 Μελλοντικοί στόχοι	70
Βιβλιογραφία	72

Ευρετήριο Εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 1 [15] : ΦΑΣΕΙΣ ΒΡΑΣΜΟΥ	15
ΕΙΚΟΝΑ 2 [6] : ΜΟΡΦΕΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΟΣ.....	18
ΕΙΚΟΝΑ 3[14] : ΜΕΘΟΔΟΣ LEAPFROG.....	22
ΕΙΚΟΝΑ 4[8] : ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥ DIRECT.....	32
ΕΙΚΟΝΑ 5[8] : ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥ REVERSE.....	33
ΕΙΚΟΝΑ 6 : ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΟΓΚΟΥ	37
ΕΙΚΟΝΑ 7 : ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ AR	41
ΕΙΚΟΝΑ 8 : ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ	42
ΕΙΚΟΝΑ 9 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ GREEN-KUBO	44
ΕΙΚΟΝΑ 10 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΓΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟ REVERSE NON-EQUILIBRIUM	45
ΕΙΚΟΝΑ 11 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΓΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟ DIRECT NON-EQUILIBRIUM	45
ΕΙΚΟΝΑ 12 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΟ AR	46
ΕΙΚΟΝΑ 13 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΓΙΑ AR-PT(DIRECT).....	47
ΕΙΚΟΝΑ 14 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΓΙΑ AR-PT(REVERSE).....	47
ΕΙΚΟΝΑ 15 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΗΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΓΙΑ AR.....	49
ΕΙΚΟΝΑ 16 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΗΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΓΙΑ AR-PT(DIRECT).....	50
ΕΙΚΟΝΑ 17 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ RC ΣΤΗΝ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ	52
ΕΙΚΟΝΑ 18 : ΕΠΙΔΡΑΣΗ RC ΣΤΟΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	52
ΕΙΚΟΝΑ 19 : ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΙΧΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	54
ΕΙΚΟΝΑ 20 : ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ AR ΜΕ AR-CU	55
ΕΙΚΟΝΑ 21 : ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΒΡΑΣΜΟΥ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΟ AR.....	56
ΕΙΚΟΝΑ 22 : ΑΝΑΜΙΞΗ AR-HE.....	59
ΕΙΚΟΝΑ 23 : ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ HE.....	60
ΕΙΚΟΝΑ 24 : ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΧΕ.....	62
ΕΙΚΟΝΑ 25 : ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ 20%,40% AR-HE	63
ΕΙΚΟΝΑ 26 : ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΜΙΓΜΑ 80% AR-HE	64
ΕΙΚΟΝΑ 27 : ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΜΙΓΜΑ 25%, 80% AR-XE	66

Ευρετήριο Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ LENNARD JONES AR.....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 2 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ LENNARD JONES AR,PT	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 3 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ LENNARD JONES AR,CU	38
ΠΙΝΑΚΑΣ 4 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ LENNARD JONES AR,AU	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 5 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ LENNARD JONES AR,HE.....	58
ΠΙΝΑΚΑΣ 6 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ LENNARD JONES AR-XE	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Μετάδοση Θερμότητας

1.1 Εισαγωγή

Η μετάδοση θερμότητας είχε ανέκαθεν μεγάλη βαρύτητα στο ρόλο του μηχανολόγου μηχανικού καθώς βοηθά στην επίλυση πληθώρας πρακτικών προβλημάτων τα οποία αντιμετωπίζει ένας μηχανικός ευρύτερα. Τόσο η μοντελοποίηση όσο και η επίλυση προβλημάτων μετάδοσης θερμότητας απαιτεί την γνώση ορισμένων βασικών, θεμελιωδών ιδιοτήτων αρκετές από τις οποίες προέκυψαν χάρη σε μελέτες στην νάνο-κλίμακα. Για τον υπολογισμό των τιμών αυτών απαιτείται η συμβολή της Μοριακής Δυναμικής και αρκετές προσομοιώσεις βασισμένες σε μοντέλα αυτής[1].

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι αφενός να γίνει εκτενής αναφορά στην χρησιμότητα της Μοριακής Δυναμικής όσο αφορά την μετάδοση θερμότητας και αφετέρου η εξαγωγή ιδιοτήτων και αποτελεσμάτων έπειτα από προσομοιώσεις. Θεμέλιος λίθος της διπλωματικής εργασίας αποτελούν οι προσομοιώσεις οι οποίες έγιναν και αφορούν κατά κύριο λόγο τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του στοιχείου (Ar). Στη συνέχεια τον τρόπο που αυτός επηρεάζεται με την εισαγωγή τοιχωμάτων Πλατίνας, Χαλκού και Χρυσού (Pt,Cu,Au) στο μοντέλο προσομοίωσης καθώς και με την ανάμιξη του Ar με δυο ακόμη ευγενή αέρια το Ήλιο και το Ξένο (He,Xe).

Οι προσομοιώσεις έγιναν με την βοήθεια του υπολογιστικού πακέτου Lammps. Το Lammps, ερχόμενο από τα εθνικά εργαστήρια της Sandia είναι ένα πολύτιμο εργαλείο στον κλάδο της Μοριακής Δυναμικής καθώς δίνει την δυνατότητα προσομοιώσεων τόσο σε ατομικό όσο και σε μοριακό επίπεδο

Στην μετάδοση οι κυριότεροι παράγοντες επιρροής είναι το μέγεθος και ο χρόνος, ενώ υπεύθυνοι για την μεταφορά είναι τα φωτόνια, φωνόνια, ηλεκτρόνια και τα μόρια[1]. Σε αυτή την κλίμακα η αγωγή θερμότητας δύναται να γίνει βαλλιστικά ενώ στη συναγωγή μεταξύ ρευστού και στερεού παρουσιάζεται ολίσθηση σε σχέση με την μακροκλίμακα όπου το φαινόμενο αυτό θεωρείται αμελητέο[1]. Εκτός από αυτές τις διαφοροποιήσεις, στην μικροκλίμακα πλέον σημαντικό ρόλο για τους υπολογισμούς μεταφοράς θερμότητας κατέχουν και η θερμοκρασία περιβάλλοντος, η καθαρότητα του υλικού αλλά και το ποσοστό των ατελειών που έχει η δομή[1] (όρια κόκκων, εξαρμόσεις και άλλα).

1.2 Βασικές Αρχές

Η μελέτη μεταφοράς θερμότητας στην νάνο- κλίμακα γίνεται με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε ισορροπία είτε σε μη ισορροπία. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται το μοντέλο προσομοιώσεων τόσο σε μη-ισορροπία όσο και σε ισορροπία. Ωστόσο αξίζει να αναφερθούν τα πλεονεκτήματα της ισορροπίας τα οποία είναι ότι:

- i. Δεν απαιτείται μεγάλος αριθμός ατόμων στις περιοχές των συνόρων προκειμένου να επέλθει σταθεροποίηση στις συνοριακές θερμοκρασίες
- ii. Δίνεται η δυνατότητα για ομαλή σύγκλιση στο μοντέλο με την θερμοκρασία μέσα σε φυσιολογικά πλαίσια χωρίς υπερβολικά μεγάλη κλίση που θα έκανε δύσκολο τον προσδιορισμό για παράδειγμα της θερμικής αγωγιμότητας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ένας από τους σημαντικότερους τρόπους μετάδοσης θερμότητας στην μικροσκοπική κλίμακα είναι μέσω ταλαντώσεων του πλέγματος σωματιδίων. Αυτό αφορά κυρίως τα στερεά ενώ στην αέρια και στην υγρή φάση οι συγκρούσεις μεταξύ των

μορίων είναι υπεύθυνες για την μετάδοση της θερμότητας. Οι ταλαντώσεις αυτές ονομάζονται φωνόνια και δεν είναι τίποτα περισσότερο από κβάντα ενέργειας υπό μορφή ελαστικών κυμάτων που διαδίδονται στο μέσο[1]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί μια περιοχή στερεού η οποία αν θερμανθεί δημιουργείται ένα διαμήκεις κύμα μεταφέροντας έτσι την κίνηση από το ένα άτομο στο άλλο. Ωστόσο επειδή τα φωνόνια αποτελούν κβάντο ενέργειας αυτό συνεπάγεται ένα αυστηρό θεμελιώδες όριο στην ποσότητα που μπορεί να μεταφερθεί μέσω ατομικών διαστάσεων.

Βασικότερη αιτία επικράτησης των φωνονίων ως το κύριο μέσω μετάδοσης θερμότητας έχει να κάνει με το γεγονός ότι σε αυτά υπάρχει πολύ μεγαλύτερη ευκολία διέγερσης από την θερμότητα σε σχέση με άλλα μέσα όπως για παράδειγμα τα ηλεκτρόνια[2]. Επομένως, εφόσον η μετάδοση θερμότητας εξαρτάται από, διάδοση κυμάτων που δημιουργούνται από ταλαντώσεις, τα φωνόνια καθίσταται λογική και η εξάρτηση θερμικών ιδιοτήτων από τις συχνότητες διάδοσης των φωνονίων. Αναλυτικότερα φωνόνια χαμηλής συχνότητας φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα και χαμηλότερη ειδική θερμότητα ενώ φωνόνια υψηλής συχνότητας συμβάλουν περισσότερο στην ειδική θερμότητα σε σχέση με την αγωγή.

1.3 Αλλαγή φάσης

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι, η κατάσταση που βρίσκεται η ύλη καθορίζει και πολλές από τις βασικές ιδιότητες μιας ουσίας όπως για παράδειγμα η συμπιεστότητα, η ρευστότητα, το ιξώδες και πολλές ακόμη. Επομένως προκειμένου να επέλθει αλλαγή στις ιδιότητες μιας ουσίας απαιτείται και αλλαγή στην κατάσταση της ύλης που την αποτελεί, ακόμη καλύτερα αλλαγή της φάσης αυτής. Έτσι για τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών ιδιοτήτων μιας καθαρής ουσίας απαιτείται αλλαγή

φάσης κάτω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες και πιέσεις. Για να συμβεί αυτό απαιτείται μεταβολή της ενέργειας του συστήματος[3], χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το φαινόμενο του βρασμού όπου το υγρό με την απαιτούμενη προσφορά θερμικής ενέργειας γίνεται αέριο με αποτέλεσμα και την απότομη μεταβολή όγκου.

Μια μικρή αλλά σημαντική υπενθύμιση είναι ο προσδιορισμός διαμοριακών δυνάμεων στις εκάστοτε φάσεις μιας ουσίας, πιο αναλυτικά :

- i. Στα υγρά το μέγεθος των διαμοριακών δυνάμεων είναι σημαντικό, με τα δομικά στοιχεία σε αυτά να έχουν την δυνατότητα αλλαγής θέσης, χωρίς όμως αλλαγή της μεταξύ τους απόστασης
- ii. Στα αέρια από την άλλη , οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι αμελητέες με αποτέλεσμα τα δομικά στοιχεία να κινούνται και να αλλάζουν θέσεις ελεύθερα.

Γενικότερα σημαντικότερη μεταβλητή στην αλλαγή φάσης αποτελεί η πίεση και η θερμοκρασία με την 2^η να απασχολεί περισσότερο την παρούσα εργασία. Πιο αναλυτικά για να πραγματοποιηθεί μια αλλαγή φάσης με προσθήκη θερμότητας, απαιτείται μια αύξηση της θερμοκρασίας έως ένα σημείο και έπειτα διατηρείται σταθερή. Παράλληλα όσο η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται η θερμική ενέργεια που συνεχίζει να προστίθεται στο σύστημα αξιοποιείται για την διάλυση η δημιουργία διαμοριακών δυνάμεων. Για την αύξηση της θερμοκρασίας απαιτείται ένα ποσό ενέργειας που ισοδυναμεί με το γινόμενο της ειδικής θερμότητας της μάζας καθώς και της μεταβολής της θερμότητας. Έτσι βγαίνει το συμπέρασμα ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική θερμότητα τόσο περισσότερη ενέργεια θα απαιτηθεί από το σύστημα για αύξηση της θερμοκρασίας[3].

Τέλος αξίζει να αναφερθεί η χρησιμότητα της κρίσιμης θερμοκρασίας και πίεσης καθώς και η γνώση των σημείων που επιτυγχάνονται αυτά. Κρίσιμη θερμοκρασία είναι , το άνω όριο θερμοκρασίας όπου από εκεί και πάνω δεν μπορεί πλέον να σχηματιστεί υγρή φάση και κρίσιμη πίεση ορίζεται ως η πίεση που χρειάζεται για να γίνει η υγροποίηση στην κρίσιμη θερμοκρασία[3]. Αυτό συμβαίνει διότι, πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία οι κινητικές ενέργειες που έχουν τα μόρια της ουσίας είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις ελκτικές δυνάμεις με αποτέλεσμα να μην μπορούν να δώσουν υγρή φάση. Όταν η πίεση και η θερμοκρασία υπερβούν το κρίσιμο σημείο τότε η ουσία βρίσκεται σε κατάσταση η οποία ονομάζεται υπέρ-κρίσιμο ρευστό και πλέον καταλαμβάνει τον χώρο σαν αέριο, με τα μόρια του να βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση το ένα στο άλλο.

1.3.1 Βρασμός

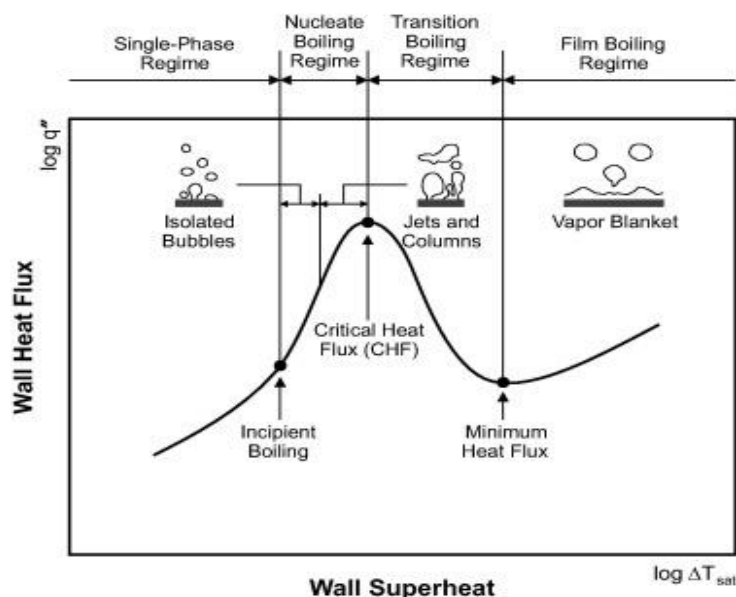
Σε επέκταση της προηγούμενης υπό-ενότητας δυο βασικές μέθοδοι αλλαγής φάσης μεταξύ ενός αερίου και ενός υγρού αποτελούν , η συμπύκνωση και η εξάτμιση με την βοήθεια του βρασμού. Όσο αναφορά τον βρασμό τα μόρια του ρευστού θα πρέπει να ξεπεράσουν τις ελκτικές δυνάμεις ούτως ώστε να απομακρυνθούν και να επέρθει αλλαγή φάσης σε ατμό. Συνεπώς απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία για βρασμό όσο ισχυρότερες είναι οι δυνάμεις αυτές[3].

Φαινόμενο βρασμού έχουμε όταν η τάση ατμών της θερμονόμενης ουσίας γίνει ίση με την εξωτερική πίεση που υπάρχει στο σύστημα. Έτσι λοιπόν ο βρασμός λαμβάνει χώρα όταν υπάρξει αλλαγή στην θερμοκρασία ή και την πίεση ενός συστήματος. Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί μια σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη μιας ομάδας ερευνητών του MIT σύμφωνα με την οποία βρασμός συμβαίνει και με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στη επιφάνεια επαφής αλλάζοντας έτσι την τάση

ατμών φτάνοντας στο σημείο βρασμού ακόμα και σε συνθήκες δωματίου[4]. Παρακάτω γίνεται μια εκτενέστερη ανάλυση του βρασμού με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για να συμβεί αυτό, προσδίδεται στο ρευστό θερμότητα η οποία αυξάνει την θερμοκρασία αλλά και απορροφάτε από την ουσία κατά την διάρκεια του βρασμού ως λανθάνουσα θερμότητα. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται εμφανίζεται τοπικός βρασμός και οι φυσαλίδες ατμού πυρηνώνονται αναπτύσσονται στο περιβάλλον του ρευστού το οποίο όμως επειδή είναι ψυχρότερο μετά από λίγο καταρρέουν[5]. Αυξάνοντας την θερμοκρασία με την οποία έρχεται σε επαφή το ρευστό και λαμβάνει την ενέργεια, αυξάνεται και η παραγωγή φυσαλίδων. Σε υψηλούς ρυθμούς παραγωγής φυσαλίδων όμως η ροή θερμότητας παύει να αυξάνεται εξίσου γρήγορα με την θερμοκρασία της επιφάνειας επαφής του ρευστού με το θερμαινόμενο μέσο.

Σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα θα γίνει ανάλυση των περιοχών βρασμού για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου[6].



Εικόνα 1 [7] : Φάσεις Βρασμού

Όπως επιβεβαιώνεται από την εικόνα 1, ο βρασμός διακρίνεται στις εξής περιοχές

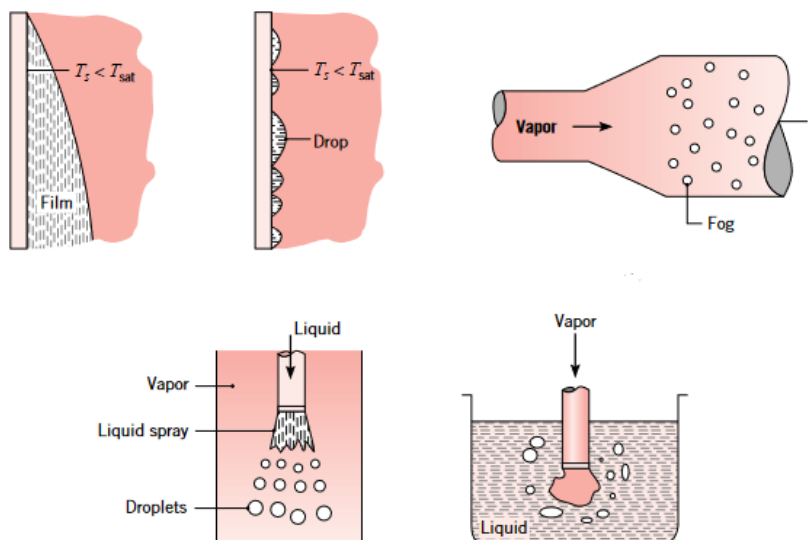
- Περιοχή 1 : ελεύθερη συναγωγή όπου το φαινόμενο βρίσκεται στην αρχή χωρίς να έχουμε ακόμη βρασμό αλλά μόνο μεταφορά θερμότητας
- Περιοχή 2 : πυρηνικός βρασμός, εδώ κάνουν την εμφάνιση τους οι πρώτες φυσαλίδες οι οποίες με την εξέλιξη του φαινομένου γίνονται και περισσότερες σχηματίζοντας “ουρές” που αποκολλώνται από την επιφάνεια επαφής. Επίσης αυξάνεται ραγδαία η μεταφορά θερμότητας μέχρι μια μέγιστη τιμή η οποία θα είναι και το μέγιστο της διεργασίας.
- Περιοχή 3 : Μεταβατικός βρασμός, όσο η θερμοκρασία αυξάνεται ταυτόχρονα αυξάνεται και η ανάπτυξη φυσαλίδων με αποτέλεσμα την δημιουργία στρωμάτων αερίων προσκολλημένα στην επιφάνεια. Συνεπώς μειώνεται και η μετάδοση θερμότητας μέχρι ένα κάτω όριο γνωστό και ως σημείο Leidenfrost.
- Περιοχή 4 : Στρωματικός βρασμός, ως εξέλιξη της ανάπτυξης των φυσαλίδων πλέον μεταξύ επιφάνειας και ρευστού υπάρχει μονίμως ένα στρώμα αερίων το οποίο δρα ως μονωτικό. Ωστόσο δεν παρατηρείται περαιτέρω μείωση της μετάδοσης θερμότητας και ο λόγος είναι η υψηλή θερμοκρασία που επικρατεί η οποία δίνει την δυνατότητα απευθείας μεταφοράς θερμότητας με ακτινοβολία. Αντιθέτως παρατηρείτε άνοδος της μετάδοσης και αν η επιφάνεια επαφής αντέξει την θερμοκρασία θα μπορούσαν οι τιμές της μετάδοσης θερμότητας να αυξηθούν και πάνω από το μέγιστο που αναφέρθηκε προηγουμένως στην περιοχή 2.

Με την μορφή υποσημείωσης αξίζει να αναφερθεί το φαινόμενο Leidenfrost καθώς το κατώτερο σημείο του διαγράμματος πήρε το

όνομα του από αυτό. Πρόκειται για ένα φαινόμενο το οποίο αφορά μια σταγόνα η οποία πέφτει σε επιφάνεια θερμοκρασίας πολύ υψηλότερης αυτής του βρασμού με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός στρώματος ατμού που δρα ως μονωτικό και δεν αφήνει κατά αυτό τον τρόπο να επέλθει γρήγορα ο βρασμός της σταγόνας.

1.3.2 Συμπύκνωση

Σε αντίθεση με το φαινόμενο του βρασμού, η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα όταν η θερμοκρασία του αερίου πέσει κάτω από την θερμοκρασία υγροποίησης και η λανθάνουσα θερμότητα που έχει ο ατμός απελευθερώνεται σχηματίζοντας έτσι το συμπύκνωμα. Το συμπύκνωμα μπορεί να εντοπιστεί είτε ως σταγονίδια άτακτα διασκορπισμένα η λεγόμενη ομογενής συμπύκνωση είτε ως λεπτό φιλμ υγρού το οποίο καλείται απευθείας συμπύκνωση. Στο παρακάτω σχήμα, η εικόνα 2 δείχνει και γίνεται αντιληπτή διαδικασία της συμπύκνωσης καθώς και η μορφή του συμπυκνώματος που παράγεται.



Εικόνα 2 [6] : Μορφές συμπυκνώματος

Ανεξαρτήτως της μορφής του συμπυκνώματος που παράγεται κατά την διεργασία της συμπύκνωσης παρατηρείται αύξηση της αντίστασης στην μεταφορά θερμότητας μεταξύ ατμού και επιφανείας. Ωστόσο με συμπύκνωμα μορφής σταγονιδίων επιτυγχάνεται πολύ μεγαλύτερος ρυθμός μεταφοράς θερμότητας που μπορεί να ξεπεράσει και την διαφορά της μιας τάξης μεγέθους σε σχέση με αυτή του λεπτού φιλμ. Το μεγαλύτερο ποσοστό μεταφοράς θερμότητας γίνεται όταν το συμπύκνωμα είναι υπό μορφή σταγονιδίων και ειδικότερα όταν αυτά είναι διαμέτρου μικρότερης των 100μm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Μέθοδοι Προσομοίωσης

2.1 Βασικές Αρχές

Υπάρχουν δύο μοντέλα προσομοιώσεων, το ντετερμιστικό όπου αναφέρεται στις συνηθέστερες μεθόδους Μοριακής Δυναμικής και το

στοχαστικό με συνηθέστερη μορφή την Monte Carlo. Σε όλη την έκταση της εργασίας γίνεται αναφορά μόνο στο ντετερμινιστικό μοντέλο καθώς αυτό βασίζει τους υπολογισμούς και τις προσομοιώσεις στις εξισώσεις του Νεύτωνα σε σχέση με την Monte Carlo η οποία βασίζεται στην στατιστική και την τυχειότητα του δείγματος[1].

Βασική ιδέα αποτελεί το γεγονός ότι κάθε ουσία ή κάθε υλικό αποτελείται από μικρότερα σωματίδια, έτσι αν επιτευχθεί ο προσδιορισμός δυναμικών παραμέτρων των σωματιδίων δίνεται η δυνατότητα για τον καθορισμό των μακροσκοπικών φυσικών ιδιοτήτων των ουσιών που μελετώνται. Για τον προσδιορισμό των δυναμικών παραμέτρων ενός συστήματος, αυτό χωρίζεται σε N σωματίδια και επιλύονται οι εξισώσεις Newton μέχρις ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα ή αλλιώς μέχρι οι ιδιότητες του να μην αλλάζουν με το πέρας του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος Μοριακής Δυναμικής βασίζεται στην επίλυση του 2^{ου} Νόμο του Νεύτωνα με στόχο την παρακολούθηση της κίνησης καθενός ατόμου στο σύστημα σε χρόνους 2-3 femtoseconds($1e-15$ sec). Εξαίρεση αποτελούν μόρια με πολύπλοκη γεωμετρία στα οποία δεν αρκεί ο νόμος του Νεύτωνα.

Για την επιτυχή ολοκλήρωση των προσομοιώσεων διεξάγονται τα παρακάτω βήματα:

- i. Υπολογισμός των ζευγών δυνάμεων για κάθε άτομο
- ii. Υπολογισμός των νέων ταχυτήτων και μετατοπίσεων για κάθε άτομο
- iii. Καθορισμός νέων θέσεων των ατόμων
- iv. Έλεγχος διατήρησης ενέργειας

2.2 Αρχικοποίηση

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή το LAMMPS αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα υπολογιστικά πακέτα προσομοίωσης καθώς μετρά

πολυάριθμες αναφορές τόσο βιβλία όσο και σε έρευνες με αντικείμενο την Μοριακή Δυναμική. Προκειμένου να επιτευχθεί μια προσομοίωση στο συγκεκριμένο πρόγραμμα απαιτείται η γνώση μερικών θεμελιωδών ιδιοτήτων των σωματιδίων που εμπλέκονται στην προσομοίωση. Πιο αναλυτικά χρειάζεται η μάζα τους καθώς και το πλέγμα διάταξης που έχουν τα άτομα για τον σχηματισμό των μορίων.

Επίσης απαραίτητη είναι και η γνώση των παραμέτρων που αφορούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων όπως για παράδειγμα τις συνθήκες Lennard Jones (σ , ϵ). Σε όλη την έκταση της διπλωματικής γίνεται χρήση των παραμέτρων σ , ϵ που προκύπτουν από τον παρακάτω τύπο Lennard Jones:

$$V_{LJ}(r_{i,j}) = \begin{cases} 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}}\right)^6 & \text{όταν } r_{i,j} < r_{cut} \\ 0 & \text{όταν } r_{i,j} > r_{cut} \end{cases}$$

Όπου $r_{i,j}$ είναι η απόσταση μεταξύ των αντιδρώντων ατόμων, σ η χαρακτηριστική απόσταση όπου το δυναμικό είναι 0 και ϵ βάθος δυναμικού πηγαδιού και r_{cut} η απόσταση που σταματάνε οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων[1].

Προκειμένου να διατηρηθεί η θερμοκρασία και η πίεση σε επιθυμητά επίπεδα κρίνεται αναγκαία η χρήση παραμέτρων τις οποίες το πρόγραμμα τις διαβάξει σαν θερμοστάτες. Από τους πιο ευρείς διαδεδομένους θερμοστάτες και αυτοί που θα χρησιμοποιηθούν στην συνέχεια είναι οι Nose-Hoover, Berendsen και Langevin[10]. Για την λειτουργία του θερμοστάτη απαιτείται ο ορισμός του συνόλου μέσα στο οποίο θα λειτουργεί και αυτά είναι, το κανονικό, μικροκανονικό και ισοβαρές με συμβολισμό nvt, nve και npt αντίστοιχα διατηρώντας μερικές ποσότητες σταθερές. Πιο αναλυτικά στα παραπάνω σύνολα γίνεται διατήρηση του αριθμού των σωματιδίων με το κανονικό να διατηρεί επιπλέον τον όγκο

και την θερμοκρασία, το μικροκανονικό τον όγκο και την ενέργεια του συστήματος και το ισοβαρές την πίεση την θερμοκρασία αλλάζοντας βέβαια τον όγκο του συστήματος[10].

Τέλος, ένας ικανοποιητικός αριθμός ατόμων για τις προσομοιώσεις της παρούσας εργασίας όπως προκύπτει και παρακάτω είναι από 2000 έως 10000 για τα οποία θα πρέπει να λυθεί ένα σύνολο 6N διαφορικών εξισώσεων με στόχο την επίτευξη της σύγκλισης. Για να επέλθει η σύγκλιση βασικό κριτήριο αποτελεί, η προσθήκη νέων ατόμων στο μοντέλο να μην επηρεάζει τα τελικά αποτελέσματα. Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται αναφορά στις βασικές μεθόδους που χρειάζονται για την προσομοίωση ενός μοντέλου Μοριακής Δυναμικής.

2.3 Μέθοδοι Verlet και Leapfrog

- **Μέθοδος Verlet**

Η μέθοδος αυτή πήρε το όνομα της από τον Γάλλο φυσικό Loup Verlet, παρακάτω παρατίθεται και η εξίσωση που χαρακτηρίζει αυτή την μέθοδο κάνοντας χρήση τα αναπτύγματα Taylor για την θέση των σωματιδίων[9].

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) = x(t) + h\dot{x}(t) + \frac{\Delta t^2 \ddot{x}(t)}{2} + \frac{\Delta t^3 \dddot{x}(t)}{6} + O(\Delta t^4) \\ x(t - \Delta t) = x(t) - h\dot{x}(t) + \frac{\Delta t^2 \ddot{x}(t)}{2} - \frac{\Delta t^3 \dddot{x}(t)}{6} + O(\Delta t^4) \end{cases}$$

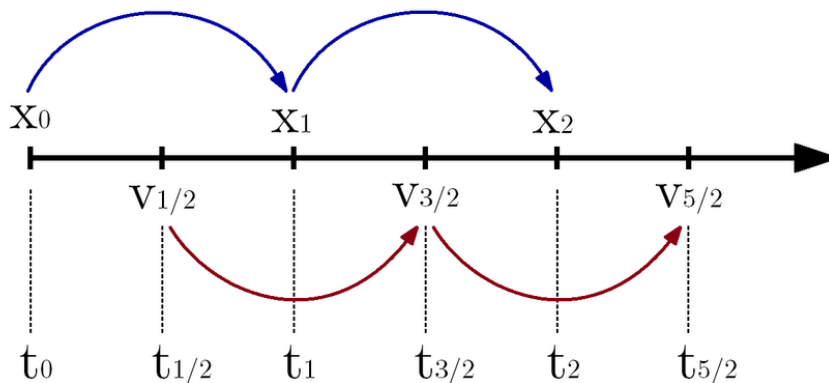
Βάση των προηγούμενων αναπτυγμάτων Taylor και πρόσθεσης κατά μέλη προκύπτει η παρακάτω σχέση[1].

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

Στο σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι για την ταχύτητα και την επιτάχυνση των ατόμων μετά το πέρας χρόνου Δt απαιτείται η γνώση αυτών σε χρονική στιγμή $\frac{\Delta t}{2}$.

- **Μέθοδος Leapfrog**

Η μέθοδος αυτή ονομάστηκε έτσι διότι ο υπολογισμός των θέσεων και των ταχυτήτων λαμβάνεται υπόψιν για διαφορετικές χρονικές στιγμές. Είναι παρόμοια με την μέθοδο Verlet με την διαφορά ότι στα αναπτύγματα στον όρο της ταχύτητας ($\dot{x}(t)$ αντί t η χρονική στιγμή άλλαξε σε $\frac{\Delta t}{2}$. Από το σχήμα που ακολουθεί φαίνεται καλύτερα το βήμα που κάνει η θέση και η ταχύτητα.



Εικόνα 3[9] : Μέθοδος Leapfrog

Όπως επιβεβαιώνετε από την εικόνα 3 προκύπτει το παρακάτω ανάπτυγμα[8].

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot \dot{x}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3)$$

Έτσι η έκφραση της ταχύτητας η οποία προκύπτει με συνδυασμό αναπτυγμάτων για $\Delta t/2$ και $-\Delta t/2$ παίρνει την παρακάτω μορφή.

$$\dot{x}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{x}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \ddot{x}(t) + O(\Delta t^3)$$

Γενικά και οι 2 μέθοδοι είναι χαμηλής τάξης, έχουν 2^{ης} τάξη ακρίβεια με αποτέλεσμα να απαιτούν μικρό μέρος μνήμης και σε σχέση με την απλή ολοκλήρωση Euler έχουν μεγαλύτερη ευστάθεια. Ωστόσο η μέθοδος Verlet έναντι της μεθόδου Leapfrog έχει τις εξής διαφορές [1]:

- i. Δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού της ταχύτητας και της επιτάχυνσης γνωρίζοντας μόνο την μετατόπιση στις χρονικές στιγμές t και $t-\Delta t$ δηλαδή μόνο με γνώση του παρελθόντος χρόνου.
- ii. Δεν απαιτείται ενδιάμεση μεταβλητή για τον υπολογισμό της μετατόπισης γνωρίζοντας την δύναμη, το οποίο συνεπάγεται με εξάλειψη αριθμητικών σφαλμάτων και αποκοπή όρων από την εξίσωση.

Αξίζει να σημειωθεί πως και στις 2 μεθόδους έχουμε μια διατήρηση της ενέργειας σε βάθος χρονικών βημάτων[1]. Αυτό συμβαίνει διότι η συνολική ενέργεια ταλαντώνεται γύρω από μια σταθερή τιμή κάνοντας έτσι την αυξομείωση ενέργειας μεταξύ επαναλήψεων αμελητέα.

2.4 Μέθοδοι Predictor-Corrector

Οι μέθοδοι αυτοί βασίζονται σε μία αρχική εκτίμηση που γίνεται για το μέγεθος, με αυτή να βελτιώνεται σε κάθε επανάληψη με την πάροδο του χρόνου. Αναφορικά δύο βασικοί μέθοδοι predictor-corrector είναι:

- i. Μέθοδος Adams, όπου η μέθοδος χρησιμοποιεί τιμές επιτάχυνσης από προηγούμενα βήματα
- ii. Μέθοδος Nordsieck, όπου γίνεται χρήση παραγώγων επιτάχυνσης της παρούσας χρονικής στιγμής

2.5 Βαροστάτες και Θερμοστάτες

Από τα σημαντικότερα σημεία ενός κώδικα προσομοίωσης το οποίο θα διαβάσει το LAMMPS αποτελεί η διαχείριση τόσο της θερμοκρασίας όσο και της πίεσης. Είναι ευρέως γνωστό ότι αυτοί οι 2 παράγοντες είναι άρρηκτα συνδεδεμένοι μεταξύ τους με την πίεση να είναι και η πιο δύσκολη στον έλεγχο της. Θεωρείται πιο δύσκολη διότι εξαρτάται εκτός από την θερμοκρασία και από το μέγεθος και την πυκνότητα του πλέγματος που ορίστηκε πιο πάνω. Για τον λόγο αυτό πρώτα από όλα πρέπει να ξεπεραστεί το εμπόδιο της πίεσης και έπειτα να γίνει έλεγχος της θερμοκρασίας στην επιθυμητή πίεση με την εφαρμογή κατάλληλου θερμοστάτη.

2.5.1 Βαροστάτες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε όλο το μήκος της εργασίας κύριο στοιχείο προσομοίωσης αποτελεί το Αργό το οποίο καταλαμβάνει θέση στην στήλη των ευγενών αερίων στον περιοδικό πίνακα. Σε όλα τα ιδανικά αέρια, έτσι και σε αυτό ισχύει ο νόμος των ιδανικών αερίων δίνοντας έτσι την εξάρτηση της πίεσης με τον όγκο και την θερμοκρασία. Πιο αναλυτικά αυξάνοντας τον όγκο ενός συστήματος η πίεση τείνει προς την αντίθετη κατεύθυνση και πέφτει, πάνω σε αυτό στηρίχτηκε και η θεωρία για τον καλύτερο έλεγχο της πίεσης. Παρακάτω οι εξισώσεις υπολογισμού της πίεσης του LAMMPS κάνοντας χρήση του αριθμού των ατόμων N , της σταθεράς Boltzmann, του όγκου V , της θέσης και της δύναμης[10].

$$P = \frac{Nk_bT}{V} + \frac{1}{V_d} \sum_{i=1}^{N'} \left(\vec{r}_i \vec{f}_i \right)$$

Έτσι στο κομμάτι της εξισορρόπησης που προαναφέρθηκε γίνεται εφαρμογή ενός βαροστάτη τύπου Berendsen ο οποίος είναι υπεύθυνος να διατηρεί την μέση πίεση στα επιθυμητά επίπεδα που ορίζει ο χρήστης.

Αυτό γίνεται σε συνδυασμό με την εφαρμογή θερμοστάτη ο οποίος θα διατηρήσει την θερμοκρασία σταθερή και έτσι βάση καταστατικής εξίσωσης θα αλλάζει ο όγκος του συστήματος[10]. Με τον μέσο όρο του όγκου από ένα αρκετά καλό δείγμα, στην συγκεκριμένη περίπτωση 100.000 επαναλήψεις με 0,001 femtoseconds δηλαδή για 100 picoseconds, δίνεται ο όγκος που θα πρέπει να έχει το σύστημα προκειμένου να διατηρείται η πίεση στο επιθυμητό επίπεδο.

Για τον έλεγχο της πίεσης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και ο βαροστάτης ο οποίος υπακούει στις εξισώσεις Nose/Hoover σε ισοβαρές σύνολο npt. Η σημαντική διαφορά ανάμεσα στον Nose-Hoover που λειτουργεί σε ισοβαρές σύνολο npt και στον Berendsen είναι ότι με την 2^η επιλογή γίνεται αναπροσαρμογή του όγκου σε κάθε επανάληψη και δίνεται έτσι ο μέσος όγκος που αναφέρθηκε και παραπάνω. Μια ακόμη σημαντική διαφορά μεταξύ των 2 είναι ότι οι εξισώσεις Nose/Hoover περιέχουν τον χρόνο μέσα σε αντίθεση με τον Berendsen που λειτουργεί αλλάζοντας μόνο το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης και τις συντεταγμένες των ατόμων στο πλέγμα[10].

2.5.2 Θερμοστάτες

Εφόσον έχει ρυθμιστεί η πίεση σε επιθυμητά επίπεδα, το σύστημα είναι πλέον έτοιμο για την εφαρμογή θερμοστατών που θα υπεύθυνοι για τις αλλαγές αλλά και την διατήρηση της θερμοκρασίας σε όλο το μήκος της προσομοίωσης. Οι βασικότεροι θερμοστάτες και αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις της εργασίας είναι τύπου Nose-Hoover σε κανονικό σύνολο nvt, langevin και temp/Berendsen με τον τελευταίο να λειτουργεί άψογα σε συνεργασία με τον βαροστάτη Berendsen διατηρώντας την θερμοκρασία σταθερή[10]. Παρακάτω φαίνεται και η εξίσωση με σύμφωνα με την οποία το LAMMPS υπολογίζει την θερμοκρασία χρησιμοποιώντας τον αριθμό των ατόμων N , την κινητική

ενέργεια, την σταθερά Boltzmann καθώς και τις διαστάσεις τις προσομοίωσης με σύμβολο $\dim[10]$.

$$KE = \frac{\dim}{2} N k_b T$$

Όσο αναφορά τον θερμοστάτη Nose-Hoover σε σύνολο nvt , αυτός ρυθμίζει την θερμοκρασία βασιζόμενος στις εξισώσεις Nose/Hoover, οι οποίες είναι εξισώσεις κίνησης που ανανεώνουν την θέση και την ταχύτητα των σωματιδίων σε κάθε χρονικό βήμα του κώδικα[10]. Από την άλλη ο θερμοστάτης langevin χρησιμοποιεί εξισώσεις ανεξάρτητες από τον χρόνο βασιζόμενος μόνο σε δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων[10]. Επειδή όμως ο θερμοστάτης langevin είναι χρονικά ανεξάρτητος απαιτείται η χρήση μιας ακόμη εντολής η οποία θα είναι υπεύθυνη να ανανεώνει την θέση και την ταχύτητα σε κάθε βήμα. Η εντολή αυτή έχει σκοπό την δημιουργία μικροκανινικού συνόλου nve , το οποίο επιτυγχάνει αλλαγή της θέσης και της ταχύτητας των σωματιδίων διατηρώντας την συνολική ενέργεια σταθερή για όσο διάστημα γίνεται χρήση αυτού του συνόλου[10].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Μοριακή Δυναμική στο LAMMPS

3.1 Βασικές Αρχές

Όσο αναφορά το πρόγραμμα καθ'αυτό, πρόκειται για ένα πρόγραμμα προσομοίωσης ατόμων και μορίων σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιώντας αρχές και παραδοχές της κλασσικής μοριακής δυναμικής. Από το 2004, όπου θεωρείται η επίσημη εγκαθίδρυση του υπολογιστικού πακέτου στην

επιστιμονική κοινότητα , μετράει χιλιάδες δημοσιεύσεις βασισμένες και υποβασταζόμενες σε αυτό.

Όπως σε πληθώρα υπολογιστικών πακέτων προσομοίωσης, έτσι και σε αυτό απαιτείται η χρήση κατάλληλου κώδικα για την επίτευξη μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής. Στην προκειμένη περίπτωση πρόκειται για κώδικα μορφής script χωρίς ιδιαίτερους περιορισμούς, όμως με αρκετές παραμέτρους στους οποίους θα γίνει εκτενής αναφορά στην συνέχεια. Διαβάζοντας λοιπόν τις παραμέτρους το πρόγραμμα επιλύει εξισώσεις του Νεύτωνα μεταξύ των ατόμων η μορίων ενός υλικού για την μελέτη υλικών στην μικροκλίμακα και εξαγωγή συμπερασμάτων για την συμπεριφορά αυτών στην μακροκλίμακα. Στην παρούσα εργασία ο βασικότερος σκοπός είναι η βαθύτερη κατανόηση του όρου της θερμικής αγωγιμότητας καθώς και η πιο λεπτομερής ανάλυση της μεταφοράς θερμότητας στον μικρόκοσμο.

Όπως είχε αναλυθεί στις προηγούμενες παραγράφους η μεταφορά θερμότητας σε μοριακό επίπεδο γίνεται με συνεισφορά του όρου από την μεταφορά ηλεκτρονίων καθώς και του όρου της μεταφοράς κυμάτων υπό μορφή δονήσεων στο πλέγμα τα οποία ονομάζονται φωνόνια. Στο σημείο αυτό κρίνεται αναγκαίο να ειπωθεί το γεγονός ότι το Lammmps όσο αναφορά την μεταφορά θερμότητας, που είναι και το κυρίαρχο ζήτημα της εργασίας, λαμβάνει υπόψιν μόνο την μεταφορά ενέργειας που οφείλεται στις δονήσεις του πλέγματος.

3.2 Βασικές Παράμετροι/Βήματα

Όπως προαναφέρθηκε για την επίτευξη προσομοιώσεων με το Lammmps απαιτείται η δημιουργία κώδικα τύπου script ο οποίος θα παρέχει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες που χρειάζονται Πιο αναλυτικά χωρίζοντας τον

κώδικα σε μικρότερα μέρη, για την ορθή λειτουργία του χρειάζεται ο προσδιορισμός των εξής :

- i. Βασικοί παράμετροι-διαστατοποίηση
- ii. Μοριακό πλέγμα
- iii. Δια-μοριακές δυνάμεις
- iv. Αρχικοποίηση και εξισορρόπηση
- v. Βασικό μέρος και εξαγωγή αποτελεσμάτων

Όσο αφορά την διαστατοποίηση, κρίνεται αναγκαίος ο προσδιορισμός των μονάδων με τις οποίες θα τρέξει το πρόγραμμα ούτως ώστε να μπορεί εύκολα να γίνει η ανάλυση των απαιτούμενων αποτελεσμάτων στις μονάδες που ο χρήστης επιθυμεί. Στην συνέχεια ορίζονται οι διαστάσεις που θα τρέξει η προσομοίωση καθώς και το είδος των συνοριακών συνθηκών όπου για όλο το εύρος της παρούσας εργασίας, οι προσομοιώσεις θα αφορούν 3 διαστάσεις και περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Όπως σε όλα τα χρονομεταβαλλόμενα προβλήματα έτσι και σε αυτό κρίνεται αναγκαίος ο προσδιορισμός του χρόνου σε κάθε βήμα της προσομοίωσης καθώς και ο ορισμός χρονικού βήματος της προσομοίωσης, δηλαδή κάθε πόσες χρονικές στιγμές θα επεμβαίνει η καθεμία εντολή που θα δοθεί. Σημαντικό επίσης είναι να οριστεί το στυλ των ατόμων που θα χρησιμοποιηθούν στην προσομοίωση καθορίζοντας έτσι τις ιδιότητες τους.

Στην συνέχεια εφόσον έχουν προσδιοριστεί οι θεμελιώδεις παράμετροι το επόμενο βήμα είναι η δημιουργία πλέγματος δηλαδή ο προσδιορισμός της θέσης των ατόμων στον χώρο. Αυτό γίνεται κάνοντας χρήση βασικών φυσικών ιδιοτήτων οι οποίες προέρχονται από την βιβλιογραφία όπως για παράδειγμα το είδος και η παράμετρος πλέγματος του κάθε ατόμου. Το στοιχείο Αργό, που απασχολεί και το μεγαλύτερο μέρος της εργασίας, έχει πλέγμα της μορφής fcc με παράμετρο πλέγματος 5.376 angstrom. Στην

συνέχεια ο χρήστης θα δώσει τις διστάσεις και το σχήμα του κουτιού μέσα στο οποίο θα γίνει η προσομοίωση. Δίνοντας το μοριακό βάρος και εφόσον έχει προσδιοριστεί το πλέγμα, με την κατάλληλη εντολή, θα "γεμίσει" το κουτί προσομοίωσης με άτομα

Έχοντας προσθέσει άτομα στην προσομοίωση καθίσταται αναγκαίος ο προσδιορισμός των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ τους. Αυτό αφορά αρχικά το είδος των δυνάμεων και έπειτα τις τιμές αυτών σύμφωνα πάντα με τις μονάδες στις οποίες έχει οριστεί να λειτουργεί η προσομοίωση. Από τα διάφορα είδη δυνάμεων για τον συγκεκριμένο σκοπό και στόχο της εργασίας καθώς και για μεγαλύτερη ευκολία έχει επιλεγεί το μοντέλο δυνάμεων Lennard Jones. Παράμετροι Lennard Jones αποτελούν τα σ, ϵ τα οποία εκφράζουν την χαρακτηριστική απόσταση αλληλεπίδρασης και χαρακτηριστική ενέργεια αλληλεπίδρασης. Επισημαίνεται ξανά η ανάγκη συσχέτισης των τιμών των παραπάνω παραμέτρων οι οποίες προέρχονται από την βιβλιογραφία με τις μονάδες που έχουν οριστεί στην αρχή του προγράμματος.

Επόμενο βήμα αποτελεί η αρχικοποίηση ορισμένων παραμέτρων όπως είναι η ταχύτητα όπου στην μοριακή δυναμική εκφράζει την θερμοκρασία αλλά και μερικών μεταβλητών που ενδεχομένως να χρειαστούν στο κύριο μέρος του κώδικα όπως για παράδειγμα η σταθερά Boltzmann, k_B για μοντέλα μεταφοράς θερμότητας. Θα πρέπει επίσης το σύστημα, πριν το κύριο μέρος του κώδικα, να έρθει σε ισορροπία και αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή κατάλληλων εντολών που ρυθμίζουν την πίεση και την θερμοκρασία για τις οποίες θα γίνει εκτενής αναφορά στην συνέχεια.

Ολοκληρώνοντας το χτίσιμο του μοντέλου με τα άτομα στις επιθυμητές θέσεις και με την επιθυμητή θερμοκρασία και πίεση, πλέον ήρθε η στιγμή για το κύριο μέρος του κώδικα. Ως κύριο μέρος θεωρείται το κομμάτι του κώδικα που θα αφορά τον σκοπό της προσομοίωσης, για παράδειγμα στην

παρούσα εργασία ο προσδιορισμός του συντελεστή μετάδοσης θερμότητας και η μετάδοση θερμότητας γενικότερα. Τέλος, απαραίτητα θεωρούνται και τα δεδομένα τα οποία θα εξάγει η προσομοίωση προκειμένου αυτά να αναλυθούν και να αξιολογηθούν από τον χρήστη. Εδώ το LAMMPS δίνει την δυνατότητα στο χρήστη μέσω εντολών να επιλέξει την συχνότητα που θα λαμβάνει τα δεδομένα και την μορφή που θα έχουν.

3.4 Μέθοδοι προσομοίωσης

Για την μελέτη μεταφοράς θερμότητας και συγκεκριμένα την εξαγωγή του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας υπάρχουν 3 μοντέλα πάνω στα οποία μπορεί στηρίχτηκαν οι προσομοιώσεις της παρούσας εργασίας. Αυτά είναι τα εξής:

- i. Green-Kubo, equilibrium molecular dynamic
- ii. Reverse, non-equilibrium molecular dynamic
- iii. Direct, non-equilibrium molecular dynamic

3.4.1 Green-Kubo

Για το μοντέλο Green-Kubo, πρόκειται για έναν αλγόριθμο ο οποίος θα δώσει τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας όταν θα υπάρχει ένα σύστημα σε ισορροπία. Ο αλγόριθμος επεμβαίνει στο κύριο μέρος του κώδικα όπως προαναφέρθηκε και εφόσον έχει προηγηθεί η φάση της εξισορρόπησης φέρνοντας το σύστημα έτσι σε μια ισορροπία. Αναλυτικότερα αφού το σύστημα έχει έρθει σε ισορροπία και στην επιθυμητή θερμοκρασία απαιτείται πάλι η εντολή `nve` προκειμένου να υπάρξει αλλαγή στην θέση και ταχύτητα των σωματιδίων διατηρώντας ίδιο

τον αριθμό των σωματιδίων, τον όγκο και την ενέργεια με εφαρμογή μεθόδου Verlet και εξισώσεις του Νεύτωνα. Έτσι προκύπτει η μέθοδος Green-Kubo, η οποία λειτουργεί βάση της παρακάτω εξίσωσης[9].

$$K = \frac{V}{3kbT^2} \int_0^\infty \langle J(0)J(t) \rangle dt$$

Με το kb να συμβολίζει την σταθερά Boltzman και J την ροή θερμότητας η οποία υπολογίζεται μέσω του αλγορίθμου που χρησιμοποιείται για το μοντέλο Green-Kubo. Με την βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης γίνεται ανάλυση της ροής θερμότητας J[10].

$$J = \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i v_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (F_{i,j} \cdot (v_i + v_j)) r_{i,j} \right]$$

Προτού αρχίσει η επίδραση του αλγορίθμου χρειάζεται επίσης και ο υπολογισμός της πίεσης και της ενέργειας κάθε ατόμου. Βασιζόμενος σε αυτά ο αλγόριθμος αναλαμβάνει να υπολογίσει τον συντελεστή αγωγιμότητας και την ροή θερμότητας όσο τα άτομα κινούνται υπό το καθεστώς nve διατηρώντας σταθερή την συνολική ενέργεια του συστήματος.

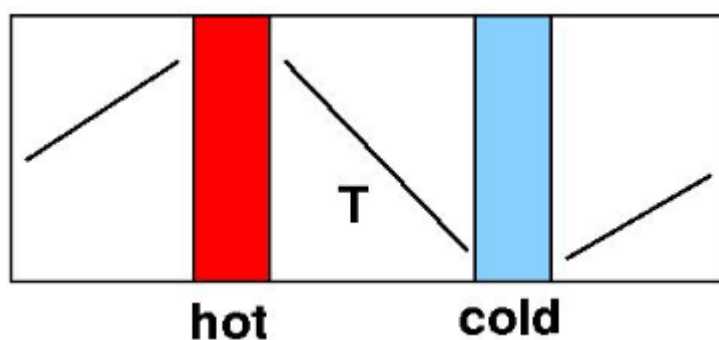
3.4.2 Direct non-equilibrium

Ακόμη μια μέθοδος για την μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας είναι η direct non-equilibrium. Στην περίπτωση αυτή μετά την εξισορρόπηση, ορίζονται 2 περιοχές η μια χαρακτηρίζεται ως θερμή και η άλλη ως ψυχρή. Αυτό συμβαίνει με την εφαρμογή θερμοστατών και στις 2 περιοχές και στην συγκεκριμένη μέθοδο έπειτα από δοκιμές φαίνεται να λειτουργεί καλύτερα η θερμοστάτης Berendsen. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η μεταφορά θερμότητας από την θερμή στην ψυχρή

περιοχή, συγκεκριμένα η ενέργεια που προστίθενται στην θερμή περιοχή είναι ίση με την ενέργεια που αφαιρείται από την ψυχρή. Η μεταφορά της ενέργειας δίνει την θερμική αγωγιμότητα βασιζόμενη στην παρακάτω εξίσωση[11].

$$K = \frac{\Delta Q}{2Area\Delta t} \frac{\Delta z}{\Delta T}$$

Ο ορισμός της θερμής και ψυχρής περιοχής είναι πολύ σημαντικός καθώς θα πρέπει να υπάρχει μια σχετική συμμετρία μεταξύ των 2 περιοχών και του συνολικού κουτιού προσομοίωσης. Η ανταλλαγή κινητικής ενέργειας μεταξύ των περιοχών είναι και αυτή που συμβολίζεται ως Q στην παραπάνω εξίσωση. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι για την διατήρηση της ψυχρής και θερμής περιοχής έγινε χρήση θερμοστατών τύπου langevin διότι φάνηκε να λειτουργούν καλύτερα, χωρίς ακραίες εναλλαγές στην θερμοκρασία. Η εικόνα 4 καθιστά σαφή την γεωμετρία, η οποία χρειάζεται για να δώσει τα σωστά αποτελέσματα.

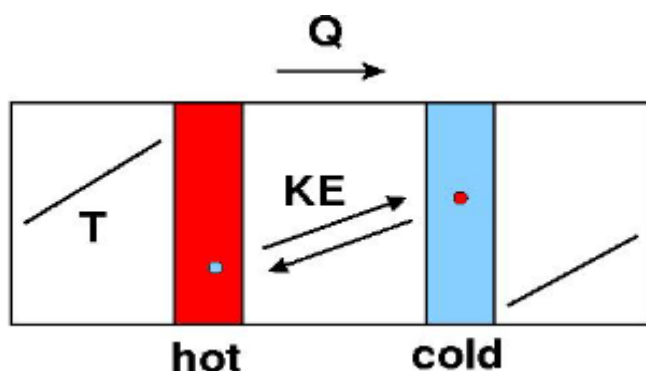


Εικόνα 4[11] : Περιοχές μεθόδους direct

3.4.3 Reverse non-equilibrium

Διατηρώντας τις περιοχές του κουτιού προσομοίωσης παρόμοιες ή και ίδιες με αυτές της μεθόδου direct, η διαφορά εδώ είναι ότι η μέθοδος στηρίζεται στο μοντέλο Muller-Plathe[11]. Σύμφωνα με το οποίο προσδίδεται στο σύστημα μια ροή θερμότητας και έτσι επιτυγχάνεται εναλλαγή στην κινητική ενέργεια μεταξύ ατόμων της θερμής με την ψυχρή

περιοχή, με την εικόνα 5 να δίνει μια ακόμα καλύτερη άποψη για το τι ακριβώς συμβαίνει.



Εικόνα 5[11] : Περιοχές μεθόδου reverse

Σε αντίθεση με πριν στο μοντέλο αυτό εφόσον γίνει η εξισορρόπηση με όλες τις περιοχές στην ίδια θερμοκρασία έπειτα με κατάλληλη εντολή γίνεται η προσθήκη ενέργειας στο σύστημα. Έτσι θα δημιουργηθούν και πάλι η ψυχρή και θερμή περιοχή με τα άτομα να ανταλλάσσουν κινητική ενέργεια και να προκύπτει το προφίλ της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας με την βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης εξίσωσης[11].

$$K = \frac{\Delta Q}{2Area\Delta t} \frac{\Delta z}{\Delta T}$$

Στην μέθοδο αυτή η ποσότητα θερμότητας που εισέρχεται στην ζεστή περιοχή είναι ίση με αυτή που φεύγει από την κρύα, θερμότητα η οποία συμβολίζεται με Q στην παραπάνω εξίσωση. Έτσι σε κάθε επανάληψη ο κώδικας υπολογίζει το κ από το ποσό ενέργειας που ανταλλάσσεται μεταξύ των περιοχών σε συνδυασμό με την επιφάνεια ανταλλαγής ενέργειας την διαφορά θερμοκρασία ΔT καθώς και την απόσταση στην κατεύθυνση z . Η τιμή του κ όπως φαίνεται και παρακάτω σταθεροποιείται δηλαδή συγκλίνει σε μία τιμή μετά από μια χρονική στιγμή και έπειτα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Λογισμικό Lammmps

4.1 Παράμετροι Lennard Jones

Όπως έχει ήδη αναφερθεί από τους σημαντικότερους παράγοντες για μια σωστή και με λογικά αποτελέσματα προσομοίωση αποτελούν ο σωστός καθορισμός των δια-μοριακών δυνάμεων. Δυνάμεις τόσο μεταξύ των σωματιδίων μεταξύ τους όσο και όταν αυτά έρθουν σε αλληλεπίδραση και με σωματίδια διαφορετικού στοιχείου που ενδεχομένως χρειαστεί να προσομοιωθούν. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις οι οποίες αφορούν:

- i. Καθαρό Αργό
- ii. Αργό ανάμεσα σε τοιχώματα από Πλατίνα
- iii. Αργό ανάμεσα σε τοιχώματα από Χαλκό
- iv. Αργό ανάμεσα σε τοιχώματα από Χρυσό

Για τον λόγο αυτό, κρίνεται αναγκαία η αποσαφήνιση και η περαιτέρω ανάλυση των διαμοριακών δυνάμεων με παραμέτρους Lennard Jones για όλους τους παραπάνω συνδυασμούς. Έχουν ήδη αναφερθεί οι παράμετροι σ,ε ωστόσο χρειάζεται να γίνει και αναφορά σε αυτές τις παραμέτρους σε περίπτωση συνύπαρξης παραπάνω του ενός είδους σωματιδίων. Πιο αναλυτικά τα σ,ε σε αυτές τις περιπτώσεις προκύπτουν από τους παρακάτω τύπους ανάμιξης Lorentz-Berthelot [12]

$$\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad \varepsilon_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$$

Όπου στους δείκτες 1,2 αντιστοιχούν τα στοιχεία τα οποία θα λαμβάνουν μέρος σε κάθε προσομοίωση. Οι τύποι αυτοί θα χρησιμοποιηθούν παρακάτω όπου θα γίνει και μεγαλύτερη ανάλυση των μοντέλων που προσομοιώθηκαν για αυτή την εργασία.

4.2.1 Μοντέλο Ar

Πρόκειται για ένα στοιχείο με ατομικό αριθμό 39,948 με θερμοκρασία βρασμού στους 87 Kelvin και τήξης στους 83,7 Kelvin σε πίεση μιας ατμόσφαιρας. Ο βασικότερος λόγος επιλογής αυτού του στοιχείου για την μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας είναι το γεγονός ότι είναι ένα αδρανές αέριο, φανερό και από την ονοματολογία του στοιχείου καθώς αργός στα αρχαία ελληνικά είναι ο αδρανής. Έτσι λόγω της χημικής του αδράνειας το Αργό δεν αλληλοεπιδρά με τα υπόλοιπα στοιχεία με τα οποία ήρθε σε επαφή για την συγκεκριμένη εργασία όπως τον χαλκό, την πλατίνα και τον χρυσό.

Αναφορικά με το πλέγμα, πρόκειται για δομή τύπου fcc με παράμετρο πλέγματος τα 5,376 angstrom ωστόσο μεγάλη προσοχή χρειάζεται στην επιλογή των διαστάσεων κάθε κατεύθυνσης. Επειδή η διεύθυνση μεταφοράς θερμότητας είναι η z για αυτό τον λόγο έχει επιλεγεί ότι η διάσταση του κουτιού προσομοίωσης σε αυτή την κατεύθυνση θα είναι 2,5 ως 3 φορές μεγαλύτερη από τις άλλες 2 δηλαδή τις x,y. Δεν πρόκειται για κάποιο συγκεκριμένο νόμο που το ορίζει αυτή την διαστασιολόγηση, όμως είναι λογικό να ενδιαφέρει περισσότερο αυτή η διεύθυνση εφόσον σε αυτή γίνεται η μεταφορά.

Η μελέτη του σκέτου στοιχείου Ar επιτεύχθηκε με τις μεθόδους Green-Kubo και direct non-equilibrium όπως αυτές αναλύθηκαν παραπάνω. Το κοινό και στα 2 μοντέλα όμως είναι οι παράμετροι Lennard Jones, εφόσον αυτοί εξαρτώνται μόνο από τα την χημική σύσταση των σωματιδίων δηλαδή από τα στοιχεία με τα οποία θα τρέξει η προσομοίωση. Στον παρακάτω, πίνακα 1 φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων σ,ε όπως υπολογίστηκαν με τους τύπου ανάμιξης Lorentz-Berthelot[12].

Ατομικό ζεύγος	$\sigma(\text{\AA})$	E(eV)
----------------	----------------------	-------

Ar-Ar	3.405	0.0104
--------------	-------	--------

Πίνακας 1 : Παράμετροι Lennard Jones Ar

Τόσο για το μοντέλο Green-Kubo όσο και για το direct για το στάδιο της εξισορρόπησης είναι αρκετές 200.000 επαναλήψεις με κάθε επανάληψη στα 0,001 femtoseconds άρα για συνολικά 200 ps. Φυσικά δεν υπάρχει κάποιος συγκεκριμένος κανόνας για αυτό όμως μετά από δοκιμές βγαίνει το συμπέρασμα πως από τις 200.000 και πάνω επαναλήψεις δεν αλλάζει το αποτέλεσμα και το μόνο που επιτυγχάνεται με αυτό είναι ένα πιο «βαριά» και πιο αργή προσομοίωση.

4.2.1 Μοντέλο Ar-Pt

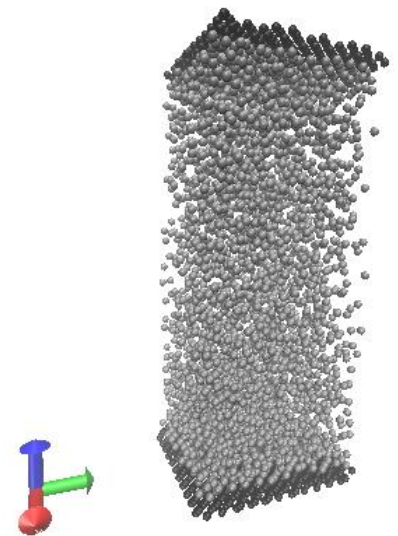
Εφόσον αναλύθηκε το μοντέλο για το καθαρό Αργό, σειρά έχει ο κώδικας ο οποίος θα προσομοιώσει πάλι το αργό μόνο που αυτή την φορά θα βρίσκεται ανάμεσα από δύο πλάκες αποτελούμενες από σωματίδια πλατίνας. Σε σχέση με πριν το μοντέλο αρχίζει και γίνεται πιο περίπλοκο καθώς πλέον εκτός από τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων αργού μεταξύ τους θα υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις των ατόμων πλατίνας αλλά και μεταξύ σωματιδίων αργού και πλατίνας. Είναι εύκολα αντιληπτό το γεγονός ότι χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στον προσδιορισμό των παραμέτρων Lennard Jones για τις παραπάνω περιπτώσεις. Για τον λόγο αυτό όπως και πριν θα γίνει ανάλυση των παραμέτρων σ,ε, με την βοήθεια του κανόνα μίξης Lorentz-Berthelot[12], η οποία θα φανεί στον πίνακα 2.

Ατομικό ζεύγος	σ(Å)	E(eV)
Ar-Ar	3.405	0.0104
Ar-Pt	2.94	0.0735
Pt-Pt	2.475	0.52

Πίνακας 2 : Παράμετροι Lennard Jones Ar,Pt

Ένα επίσης σημαντικό ζήτημα, ειδικά τώρα όπου η προσομοίωση θα έχει 2 είδη ατόμων, είναι ο καθορισμός της γεωμετρίας και πιο συγκεκριμένα οι διαστάσεις που θα έχει κάθε περιοχή του συνολικού κουτιού προσομοίωσης. Θα πρέπει ο συνολικός όγκος να κατανεμηθεί όσο τον δυνατόν καλύτερα δεδομένου τον όγκο και τις παραμέτρους πλέγματος του κάθε στοιχείου διότι όπως έχει ξανά αναφερθεί ο σωστός προσδιορισμός του όγκου είναι βαρόμετρο για μια σωστή προσομοίωση.

Η διπλανή εικόνα 6 καθιστά σαφές ότι για την μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του αργού θα πρέπει ο όγκος να κατανεμηθεί έτσι ώστε αυτό να υπερισχύει σε σχέση με τα τοιχώματα. Συγκεκριμένα τα τοιχώματα δεν ξεπερνούν το 20-30% του συνολικού όγκου και αυτό διότι η συγκεκριμένη υπό-ενότητα αφορά την μελέτη μεταφοράς θερμότητας του αργού όταν αυτό έρχεται σε επαφή με την πλατίνα και όχι της πλατίνας. Και για αυτό τον λόγο όσο προστίθενται άτομα και μεγαλώνει ο συνολικός όγκος αυτό θα πρέπει να γίνεται με γνώμονα την ίδια αναλογία αργού πλατίνας.



Εικόνα 6 : Κατανομή όγκου

4.2.2 Μοντέλο Ar-Cu

Ένα ακόμη υλικό που θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί είναι ο χαλκός καθώς αποτελεί μέταλλο με μια από την μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα, γεγονός που καθιστά ευρεία την χρήση του σε εφαρμογές μετάδοσης θερμότητας. Με την δομή την κώδικα να παραμένει ίδια με αυτή του μοντέλου Ar-Pt με τις απαραίτητες αλλαγές δίνεται η δυνατότητα για ανάπτυξη μοντέλου το οποίο θα έχει ως υλικό στο τοίχωμα τον χαλκό. Έτσι θα πρέπει να γίνουν αλλαγές αρχικά στις παραμέτρους πλέγματος καθώς είναι διαφορετικές από αυτές που είχε η πλατίνα. Συγκεκριμένα ο

χαλκός έχει κρυσταλλική δομή fcc με παράμετρο πλέγματος 3,61 angstrom και ατομικό βάρος 64,546.

Η αλλαγή του στοιχείου στο τοίχωμα είναι εύκολα κατανοητό ότι φέρει και αλλαγή στον ορισμό των διαμοριακών δυνάμεων, εφόσον πλέον έχουμε άτομα χαλκού να έρχονται σε επαφή με άτομα αργού. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας 3 που καθιστά σαφές τις παραμέτρους σ,ε για το μοντέλο Ar-Cu με την βοήθεια του κανόνα μίξης Lorentz-Berthelot[12].

Ατομικό ζεύγος	$\sigma(\text{\AA})$	$E(\text{eV})$
Ar-Ar	3.405	0.0104
Ar-Cu	2.817	0.0652
Cu-Cu	2.337	0.4095

Πίνακας 3 : Παράμετροι Lennard Jones Ar,Cu

Η γεωμετρία του κουτιού προσομοίωσης δεν θα αλλάξει σε σχέση με το προηγούμενο μοντέλο, με την κατεύθυνση z να είναι μεγαλύτερη κατά 2 με 3 φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με τις άλλες δυο.

4.2.3 Μοντέλο Ar-Au

Μετά τον χαλκό στην κορυφή της λίστας της θερμικής αγωγιμότητας των μετάλλων ακολουθεί το στοιχείο του χρυσού. Είναι πιο σπάνιο σε ευρύς εφαρμογές μετάδοσης θερμότητας λόγω της υψηλής τιμής του, όμως αξίζει να γίνει αναφορά και μελέτη σε αυτό. Όπως και στα προηγούμενα 2 μοντέλα που αναφέρονται σε τοίχωμα που έρχεται σε επαφή με το αργό, η γεωμετρία θα παραμείνει ίδια και σε αυτό το μοντέλο με ορισμένες όμως διαφορές.

Οι διαφορές αυτές αφορούν πρώτα από όλα το πλέγμα, με τον χρυσό να έχει κρυσταλλική δομή τύπου fcc με παράμετρο πλέγματος 4.080 και ατομικό βάρος 196,95. Εν συνεχεία η αλλαγή του τοιχώματος επιφέρει και

πάλι διαφοροποίηση των παραμέτρων σ, ϵ οι οποίες αναλύονται στον πίνακα 4 με την βοήθεια του κανόνα ανάμιξης Lorentz-Berthelot[10].

Ατομικό ζεύγος	$\sigma(\text{\AA})$	$E(\text{eV})$
Ar-Ar	3.405	0.0104
Ar-Au	2.817	0.0652
Au-Au	2.337	0.4095

Πίνακας 4 : Παράμετροι Lennard Jones Ar,Au

Τέλος όσο αναφορά την γεωμετρία αυτή θα παραμείνει ως έχει σε σχέση με πριν δηλαδή με τη z κατεύθυνση να είναι μεγαλύτερη από τις άλλες 2 μιας και εκεί μελετάται η μεταφορά θερμότητας .

4.3 Σύγκριση και διαφορές μεταξύ των μοντέλων

Συγκεντρωτικά, στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά για 2 είδη μοντέλων με το ένα να αποτελεί το καθαρό στοιχείο και το άλλο να αποτελείται από τοιχώματα που περικλείουν το καθαρό στοιχείο και πιο συγκεκριμένα το αργό. Η διαφορά ανάμεσα σε αυτά τα 2 είδη έγκειται στο γεγονός ότι προσθέτοντας τοιχώματα στο καθαρό αργό αυξάνεται η πολυπλοκότητα του συστήματος και πλέον η μεταφορά θερμότητας επηρεάζεται και από το υλικό του τοιχώματος. Πολύ μεγάλη προσοχή χρειάζεται στον ορισμό των διαμοριακών δυνάμεων καθώς και στην γεωμετρία της κάθε περιοχής που αποτελεί το κουτί προσομοίωσης διότι μια μικρή αλλαγή σε αυτούς τους 2 παράγοντες μπορεί να επιφέρει τεράστια και ίσως απρόσμενη αλλαγή στα αποτελέσματα.

Μια επίσης μεγάλη διαφορά μεταξύ των παραπάνω μοντέλων που αναλύθηκαν είναι και ο αλγόριθμος που τρέχει το καθένα από αυτά. Συγκεκριμένα το καθαρό αργό τρέχει με τον αλγόριθμο του Green-Kubo καθώς μετράτε η θερμική αγωγιμότητα σε συνθήκες ισορροπίας και τα υπόλοιπα μοντέλα με αλγόριθμο reverse non-equilibrium και direct non-

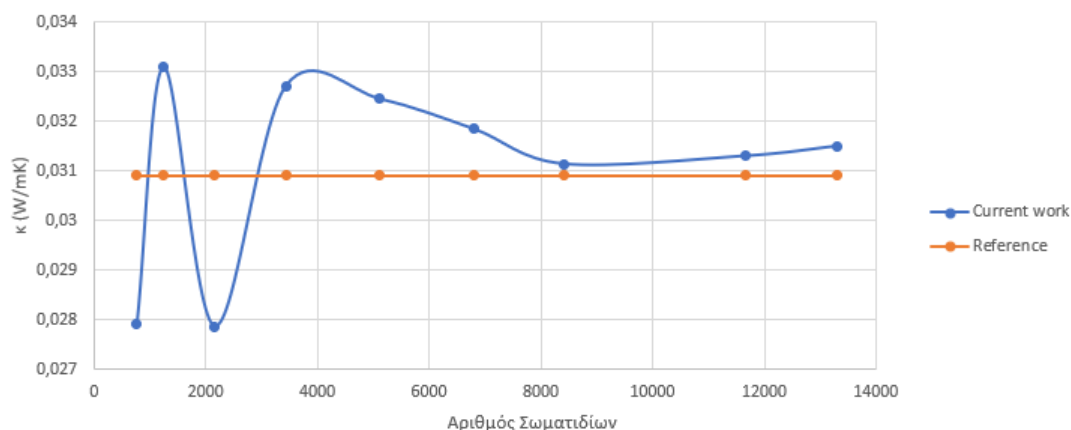
equilibrium. Βέβαια το μοντέλο του reverse non-equilibrium είναι απλούστερο από θέμα ορισμού της γεωμετρίας σε σχέση με το direct. Αυτό γίνεται διότι όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα ο κώδικας για το direct χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στον ορισμό της θερμής και ψυχρής περιοχής με αυτές να είναι συμμετρικά τοποθετημένες κατά μήκος του κουτιού προσομοίωσης.

Μια ακόμη σημαντική διαφορά μεταξύ καθαρού αργού και με αυτό μέσα σε τοιχώματα είναι η πίεση που αναπτύσσεται στο καθένα μοντέλο. Συγκεκριμένα για το καθαρό αργό σε Green-Kubo η εφαρμογή ενός βαροστάτη για 200.000 ως 400.000 επαναλήψεις αρκεί για να ελεγχθεί η πίεση και να βρίσκεται μέσα σε φυσιολογικά πλαίσια. Από την άλλη όταν γίνεται πρόσθεση του τοιχώματος στο μοντέλο, η πίεση φτάνει σε αφύσικες τιμές της τάξεως GPa και πλέον δεν αρκεί μόνο η εφαρμογή ενός βαροστάτη αλλά η χρήση αυτού για υπολογισμό μέσου όγκου και χτίσιμο καινούργιου μοντέλου με αυτό τον όγκο. Είναι λογικό να συμβαίνει κάτι τέτοιο από την στιγμή που γίνεται πρόσθεση και άλλου στοιχείου πέρα από το αργό καθώς πλέον θα πρέπει να οριστούν σωστά περισσότερες γεωμετρίες μιας και η πίεση όπως έχει ήδη ειπωθεί είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με αυτές.

Τέλος όσο αναφορά τα υλικά τα οποία τοποθετούνται για τοίχωμα, που περικλείει το καθαρό αργό, είναι ευρέως γνωστό ότι ο χαλκός έχει την μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα ακολουθώντας ο χρυσός και έπειτα η πλατίνα. Ωστόσο στα μέταλλα η θερμική αγωγιμότητα κατά κύριο λόγο οφείλεται στην κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και λιγότερο στις ταλαντώσεις πλέγματος. Σε παρακάτω κεφάλαιο όπου θα γίνει ανάλυση δεδομένων για τις διαφορετικές επιδράσεις των υλικών σε κάθε τοίχωμα, θα αναλυθεί εκτενέστερα το συγκεκριμένο ζήτημα καθώς αποτελεί πού σημαντικό μέρος για την μετάδοση θερμότητας στην μικρο-κλίμακα.

4.4 Επαλήθευση

Όπως σε κάθε ερευνητικό αποτέλεσμα έτσι και εδώ θα πρέπει να γίνει μια επαλήθευση των αποτελεσμάτων που εξάγονται με αυτά που υπάρχουν διάχυτα στην βιβλιογραφία. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η επαλήθευση για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας έγινε με το μοντέλο Green-Kubo σε ισορροπία που αφορά το καθαρό αργό. Για να θεωρηθεί το



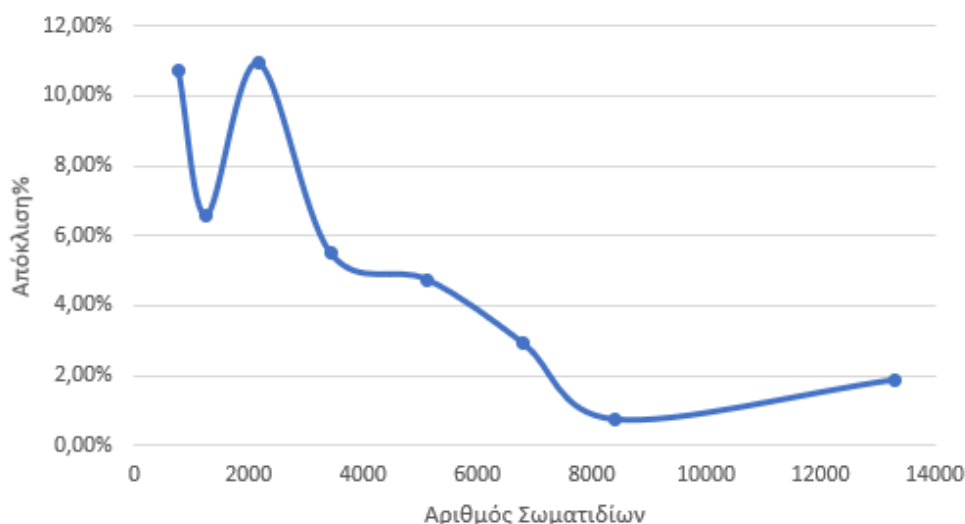
μοντέλο επαληθευμένο σε σχέση με την βιβλιογραφία θα πρέπει όσο αυτό μεγαλώνει δηλαδή όσο προσθέτοντας περισσότερα άτομα από ένα σημείο και μετά η τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας να μην αλλάζει, να παραμένει σταθερή και κοντά στις τιμές της βιβλιογραφίας. Το παρακάτω γράφημα, η εικόνα 7 δείχνει την πορεία της αγωγιμότητας όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων.

Εικόνα 7 : Επαλήθευση μοντέλου Ar

Η επιλογή σύγκρισης με τον συγκεκριμένο κώδικα έγινε διότι σε αυτό η διαχείριση της πίεση είναι πολύ καλύτερη και δίνεται η δυνατότητα να κρατιέται σταθερή όσο ο αριθμός των ατόμων αυξάνεται. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχει επιλεγεί η πίεση να είναι σταθερά στις 250 ατμόσφαιρες και 300 Kelvin εκεί όπου η βιβλιογραφία δίνει την τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το καθαρό αργό στα 0,03091 W/mK [13].

Σε γενικές γραμμές προτιμάται ο χαμηλότερος ικανός αριθμός ατόμων προκειμένου το σύστημα να μην γίνει αρκετά βαρύ και αργό χωρίς να

υπάρχει κάποιος ιδιαίτερος λόγος. Είναι εύκολα αντιληπτό το γεγονός ότι κάτω από τα 4000 άτομα η αγωγιμότητα έχει μεγάλες αυξομειώσεις που σημαίνει πως απαιτούνται περισσότερα άτομα προκειμένου να επέλθει σε σταθερή κατάσταση. Πράγματι από τα 5500 άτομα και πάνω δεν παρατηρείτε μεγάλη αλλαγή στις τιμές της θερμικής αγωγιμότητας, επομένως για την συνέχεια της εργασίας τα 5500 θεωρείται ένας ιδανικός αριθμός ατόμων για εξαγωγή αποτελεσμάτων. Παρακάτω φαίνεται και η απόκλιση που έχουν τα ερευνητικά αποτελέσματα, που εξήχθησαν με την βοήθεια του Lamps, με αυτά της βιβλιογραφίας στην εικόνα 8[13].



Εικόνα 8 : Απόκλιση μοντέλου-βιβλιογραφίας

Το πάνω γράφημα επιβεβαιώνει ότι τα 5500 άτομα είναι ένας αρκετά ικανοποιητικός αριθμός ατόμων για προσομοίωση αργού έχοντας απόκλιση από την βιβλιογραφία κοντά στο 5%. Φυσικά σε περιπτώσεις που απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια μπορεί να γίνει χρήση και του μοντέλου στα 8000 άτομα όπου η απόκλιση πέφτει κάτω από 1%. Τέλος να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αφορούν το αργό σε μορφή αερίου μιας και αυτή είναι η μορφή του στους 300 Kelvin και στις 250 ατμόσφαιρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Μετάδοση θερμότητας και βρασμός καθαρού αργού

5.1 Επίδραση μεγέθους

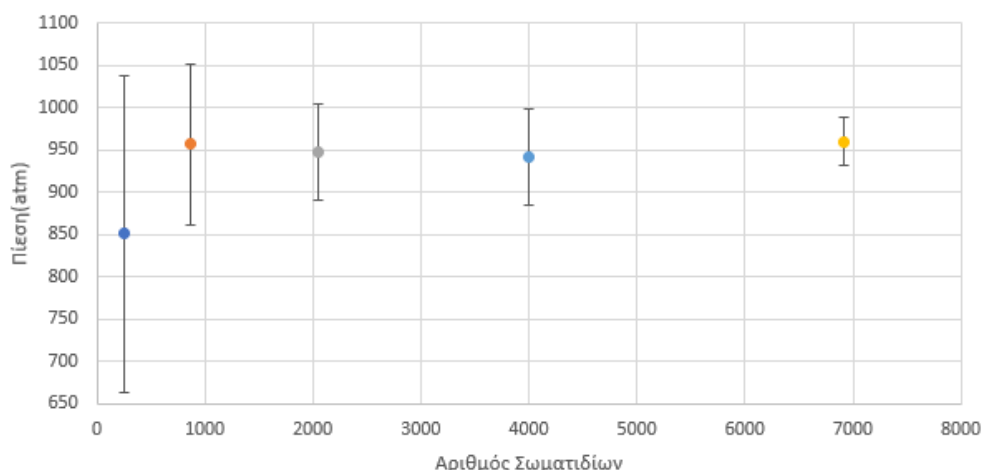
Σημαντικός παράγοντας για μια προσομοίωση είναι το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης συνεπώς και ο αριθμός των ατόμων που περιέχονται μέσα σε αυτό. Όπως θα αναλυθεί και παρακάτω μια αλλαγή στον αριθμό των ατόμων είναι ικανή να αλλάξει τις θεμελιώδεις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται μια προσομοίωση όπως η πίεση και η θερμοκρασία. Εκτός από τις τιμές όμως σημαντική αλλαγή υπάρχει και στον τρόπο με τον οποίο η πίεση ή η θερμοκρασία φτάνει στο επιθυμητό επίπεδο είτε στο στάδιο αρχικοποίησης είτε και στο κύριο μέρος του κώδικα

Για την ανάλυση της επίδρασης του μεγέθους στους διάφορους παράγοντες το σύστημα, με οποιοδήποτε αλγόριθμο και να χρησιμοποιεί, αφήνεται ελεύθερο χωρίς βαροστάτη προκειμένου να ληφθεί σωστό δείγμα. Ένας βαροστάτης μπορεί να ρυθμίσει την πίεση όμως θα αλλάξει άλλους παράγοντες της προσομοίωσης όπως τον όγκο κάτι το οποίο στην συγκεκριμένη ενότητα δεν είναι επιθυμητό. Επομένως δίνεται έμφαση στον τρόπο αντίδρασης του συστήματος καθώς αυξάνεται το μέγεθος και πιο συγκεκριμένα πως αλλάζουν η πίεση, η θερμοκρασία και η θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων που λαμβάνουν μέρος στην προσομοίωση.

5.1.1 Επίδραση μεγέθους στην πίεση

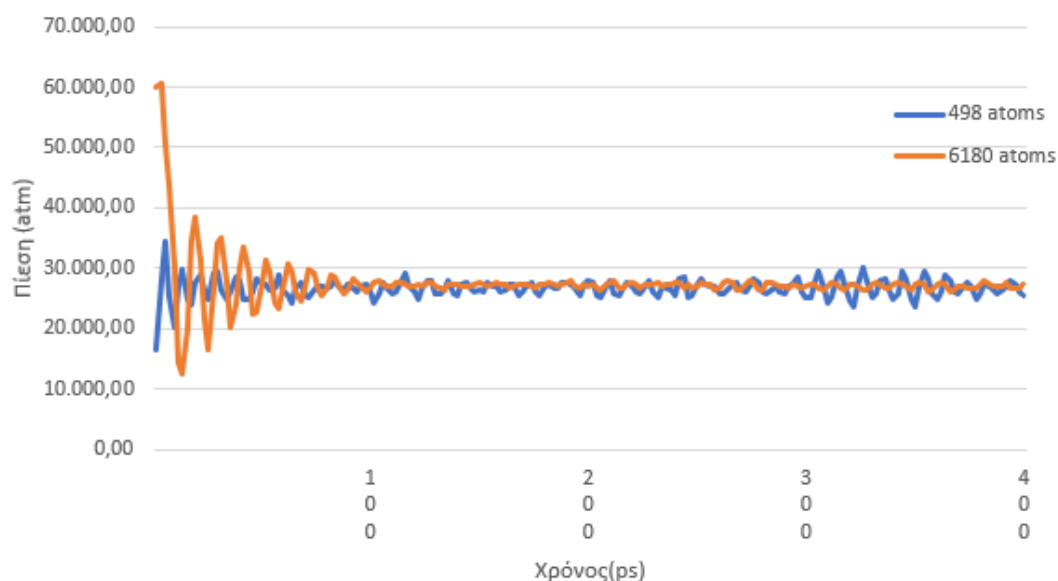
Άρρηκτα συνδεδεμένη με την θερμική αγωγιμότητα που μελετάται στην παρούσα εργασία αποτελεί η πίεση η οποία λόγω του νόμου των ιδανικών αερίων επηρεάζεται τόσο από την θερμοκρασία όσο και από τον όγκο του συνολικού συστήματος. Ο όγκος στο συγκεκριμένο πρόβλημα μεταφράζεται σε αριθμό ατόμων που καταλαμβάνουν μια περιοχή πλήρως ορισμένη στο Lammers όπως έχει ειπωθεί σε προηγούμενη ενότητα.

Παρακάτω, θα αναλυθεί η εξάρτηση που έχει η πίεση ξεκινώντας από το σύστημα καθαρού αργού σε ισορροπία το οποίο τρέχει με αλγόριθμο Green-Kubo.



Εικόνα 9 : Επίδραση μεγέθους στο μοντέλο ισορροπίας Green-Kubo

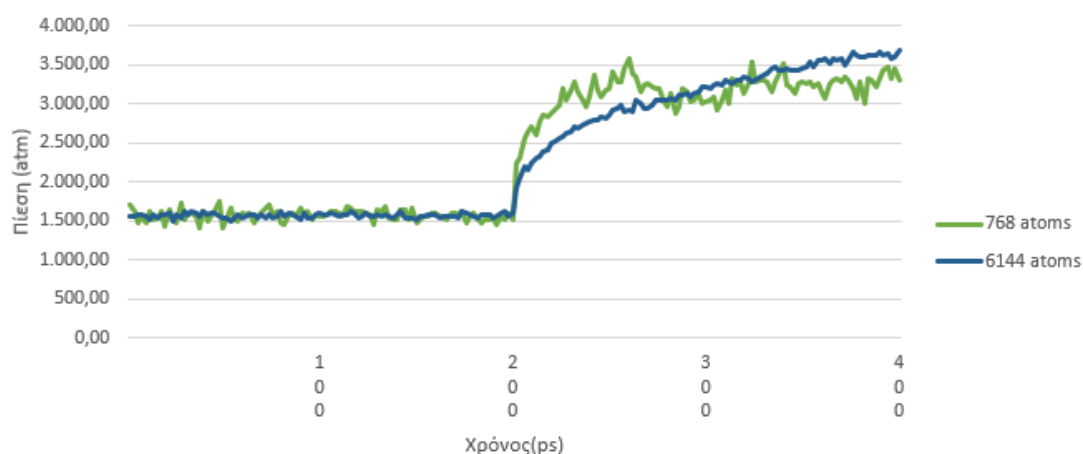
Όπως είναι αντιληπτό από την εικόνα 9, με την αύξηση του αριθμού των ατόμων του συστήματος, δηλαδή με την αύξηση του μεγέθους, επιτυγχάνεται μια πιο ομαλή σταθεροποίηση της πίεσης. Αυτό σημαίνει ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος του συστήματος τόσο λιγότερες αυξομειώσεις έχει η πίεση χωρίς όμως να αλλάζει κατά πολύ ο μέσος όρος της πίεσης μετά το πέρας των επαναλήψεων που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι 100.000. Στην συνέχεια γίνεται ανάλυση της επίδρασης



μεγέθους για μοντέλα που αφορούν όχι μόνο καθαρό αργό αλλά και τοίχωμα πλατίνας.

Εικόνα 10 : Επίδραση μεγέθους για μοντέλο reverse non-equilibrium

Από την εικόνα 10 προκύπτει ότι επειδή το σύστημα γίνεται πιο σύνθετο επελέγησαν περισσότερες επαναλήψεις συγκεκριμένα 200.000 ούτως ώστε να επέλθει ισορροπία και προσθήκη θερμότητας για τις υπόλοιπες 200.000. Παρατηρείται ότι για περισσότερα άτομα στην αρχή η πίεση έχει μεγάλες διακυμάνσεις σε σχέση με το μοντέλο λιγότερων ατόμων, όμως έπειτα από 100.000 επαναλήψεις ο κώδικας με τα περισσότερα άτομα τείνει να σταθεροποιείται χωρίς ιδιαίτερες διακυμάνσεις. Αξιοσημείωτο είναι επίσης και το γεγονός πως και τα δυο μοντέλα φτάνουν μετά το πέρας στην ίδια μέση τιμή πίεσης. Στη συνέχεια η εικόνα 11 παρουσιάζει το διάγραμμα για το μοντέλο direct non-equilibrium.



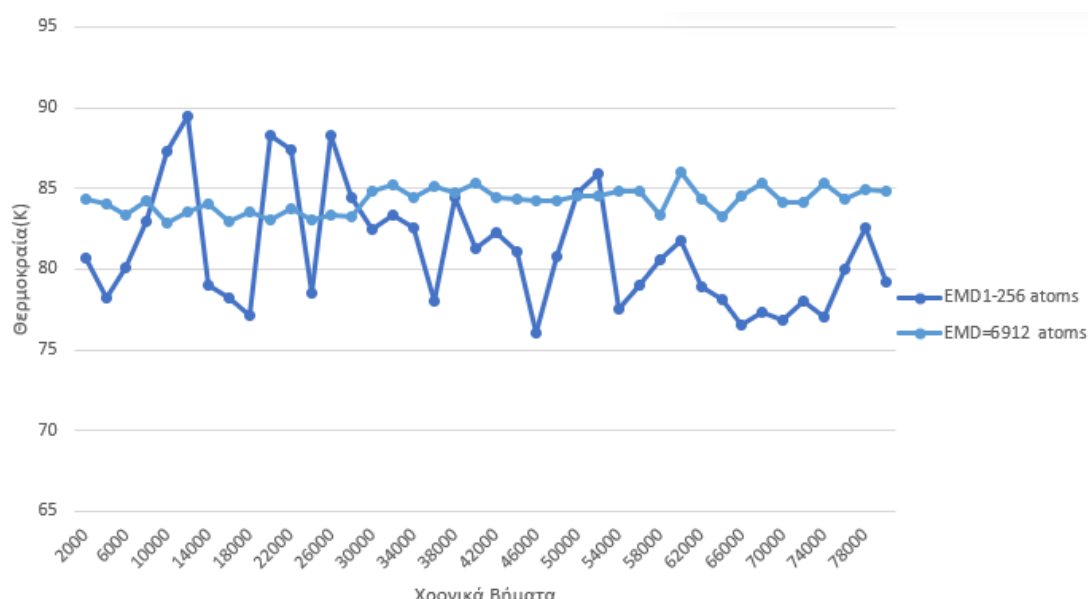
Εικόνα 11 : Επίδραση μεγέθους για μοντέλο direct non-equilibrium

Στον κώδικα για direct non-equilibrium γίνεται και πάλι μια αρχικοποίηση για 200.000 επαναλήψεις και στην συνέχεια διαχωρισμός θερμής και ψυχρής περιοχής για άλλες 200.000. Δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές αυξάνοντας τον αριθμό των ατόμων εκτός ότι και πάλι το μοντέλο με τα περισσότερα άτομα έχει λιγότερες αυξομειώσεις κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και στο reverse non-equilibrium.

Συγκριτικά και στις 3 παραπάνω περιπτώσεις δηλαδή του καθαρού αργού και του αργού με τοίχωμα πλατίνας με reverse και direct non equilibrium μεθόδους παρατηρείται πως μετά από πλήθος επαναλήψεων με την αύξηση της πίεσης επέρχεται μείωση των αυξομειώσεων της πίεσης. Μια επίσης ομοιότητα είναι ότι και οι προσομοιώσεις φτάνουν στην ίδια πίεση για διαφορετικό αριθμό ατόμων, επομένως ο αριθμός ατόμων δεν επηρεάζει σημαντικά την συνολική μέση πίεση. Μια διαφορά ωστόσο μεταξύ των 2 διαφορετικών μεθόδων για προσομοίωση με τοίχωμα είναι ότι στο reverse μοντέλο αρχικά εμφανίζονται μεγάλες αυξομειώσεις ενώ στο direct δεν υπάρχουν.

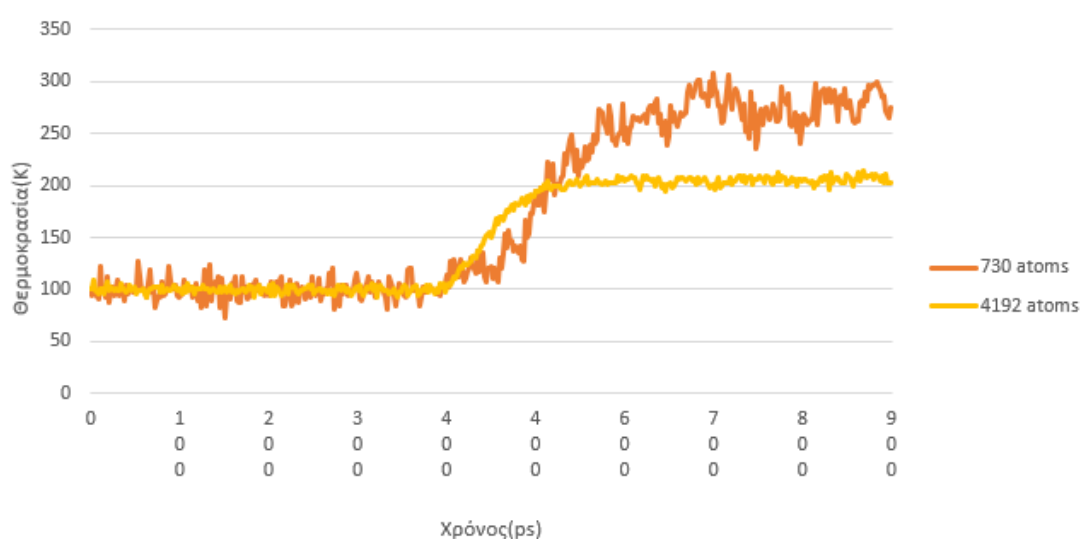
5.1.2 Επίδραση μεγέθους στην θερμοκρασία

Εκτός της πίεσεως πολύ σημαντικός παράγοντας στις προσομοιώσεις για την μελέτη μεταφοράς θερμότητας είναι και η θερμοκρασία με αυτή μάλιστα να αλλάζει τον συντελεστή μετάδοσης θερμότητας. Αρχικά θα πρέπει να αναλυθεί πως συμπεριφέρεται η θερμοκρασία όσο μεγαλώνει ο όγκος του συστήματος και κατά συνέπεια και ο αριθμός των ατόμων. Όπως και πριν θα ακολουθήσουν διαγράμματα που δείχνουν αυτή την εξάρτηση για τα μοντέλα καθαρού αργού και αργού ανάμεσα σε τοιχώματα πλατίνας.



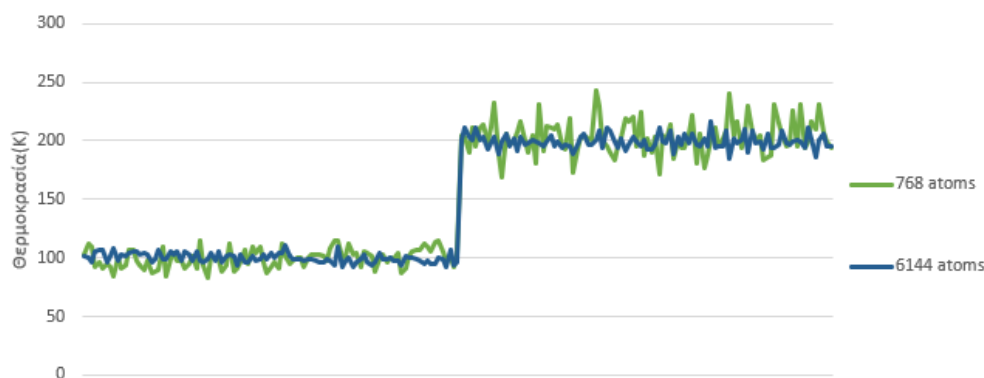
Εικόνα 12 : Επίδραση μεγέθους στην θερμοκρασία για καθαρό Ar

Όπως προκύπτει από την εικόνα 12 για την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας έγινε χρήση θερμοστάτη τύπου langevin για 80.000 επαναλήψεις καθώς είναι αρκετές για να φανεί πως η αύξηση μεγέθους επιδρά στην θερμοκρασία. Είναι εύκολα αντιληπτό ότι όσο αυξάνονται τα άτομα αργού στην προσομοίωση η θερμοκρασία τείνει να έχει μια πιο ομαλή συμπεριφορά χωρίς πολλές αυξομειώσεις. Στη συνέχεια τα γραφήματα για καθαρό αργό ανάμεσα σε τοιχώματα πλατίνας αναπτυγμένα με τις μεθόδους reverse και direct non-equilibrium.



Εικόνα 14 : Επίδραση μεγέθους στην θερμοκρασία για Ar-Pt(reverse)

Όπως προκύπτει από την εικόνα 14, με την μέθοδο reverse non-equilibrium το σύστημα αρχικά έρχεται σε μια ισορροπία στους 100Kelvin με την βοήθεια θερμοστάτη langevin για 400.000 επαναλήψεις και έπειτα απενεργοποιείται ο θερμοστάτης και προστίθεται στο σύστημα ένα ποσό



Εικόνα 13 : Επίδραση μεγέθους στην θερμοκρασία για Ar-Pt(direct)

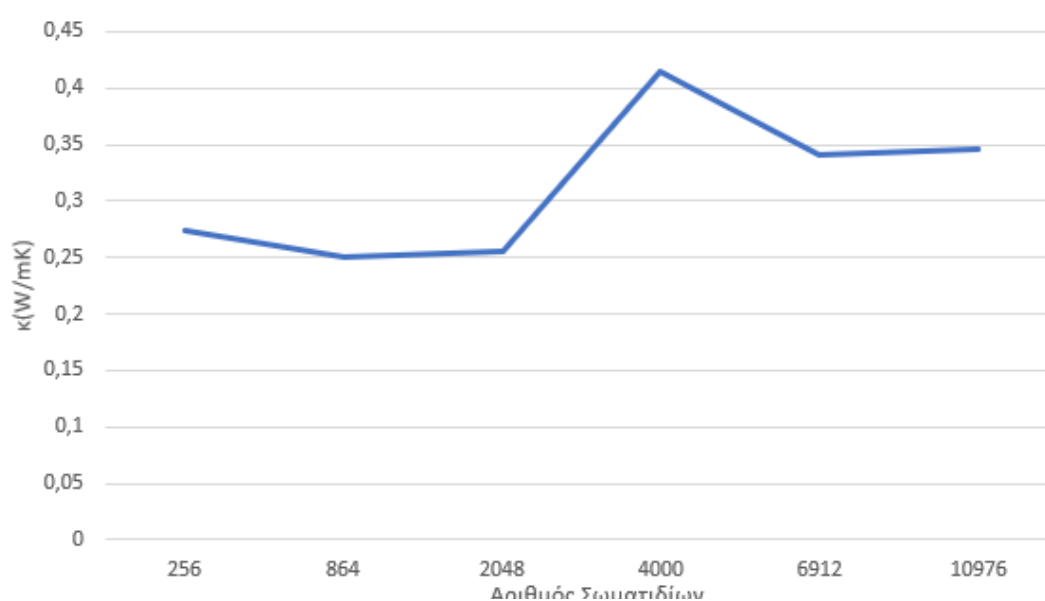
θερμότητας για τις υπόλοιπες 400.000. Οι επαναλήψεις εδώ είναι διπλάσιες σε σχέση με τα μοντέλα προηγούμενων παραγράφων διότι χρειάζεται αρκετός χρόνος για να ισορροπήσει ξανά το σύστημα μετά την προσθήκη θερμότητας. Ωστόσο και πάλι παραιτείται μια πιο ομαλή συμπεριφορά όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων.

Στην μέθοδο direct γίνεται χρήση θερμοστάτη langevin για την επίτευξη ισορροπίας στους 100Kelvin για 200.000 επαναλήψεις και έπειτα γίνεται εφαρμογή του ίδιου θερμοστάτη για την θερμή περιοχή στους 200Kelvin για τις επόμενες 200.000 επαναλήψεις. Μπορεί να διαφέρει ο τρόπος με τον οποίο το σύστημα φτάνει στους 200Kelvin όμως και στις δυο μεθόδους (reverse,direct) το αποτέλεσμα είναι το ίδιο, ότι με την αύξηση του αριθμού των ατόμων μειώνονται οι αυξομειώσεις στην θερμοκρασία. Βέβαια το ίδιο ισχύει και για το καθαρό αργό που λειτουργεί με μέθοδο Green-Kubo επομένως το συμπέρασμα και για τα τρία ήδη προσομοιώσεων είναι η πιο ομαλή συμπεριφορά της θερμοκρασίας , δηλαδή η μείωση των απότομων αυξομειώσεων που έχει η θερμοκρασία.

5.1.2 Επίδραση μεγέθους στην αγωγιμότητα

Τέλος αφού έχει αναλυθεί η επίδραση του μεγέθους στην πίεση και την θερμοκρασία κρίνεται απαραίτητο να μελετηθεί και η εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από το μέγεθος του συστήματος καθώς η αγωγιμότητα αποτελεί και το κύριο πεδίο ενασχόλησης της εργασίας. Με τον ίδιο τρόπο όπως και πριν θα αναλυθούν τα δεδομένα από τα γραφήματα για καθαρό αργό και αργό μεταξύ τοιχωμάτων πλατίνας. Αρχικά για το καθαρό αργό το οποίο προσομοιώθηκε για 80.000 επαναλήψεις διότι από το σημείο αυτό και πάνω δεν άλλαζαν τα δεδομένα.

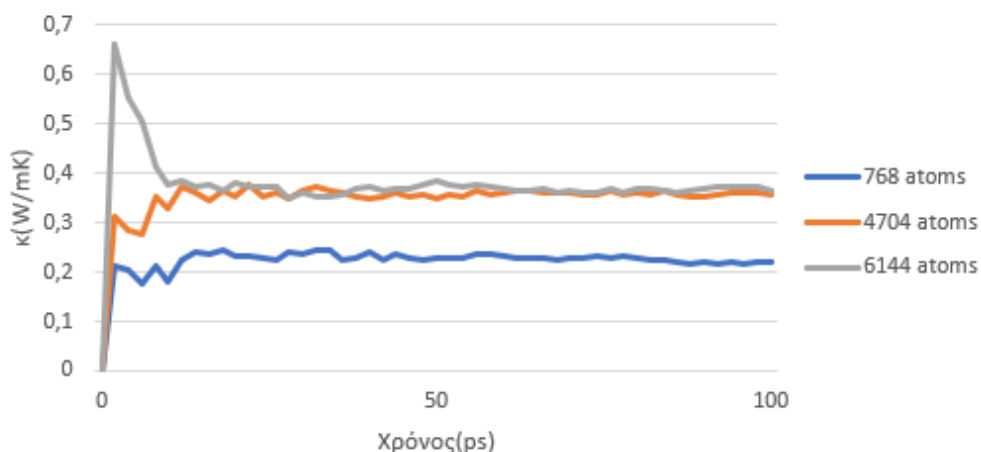
Από έναν αριθμό μορίων και έπειτα παρατηρείται ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας σταθεροποιείται σε μια τιμή κοντά στο 0,35. Η τιμή στην προκειμένη φάση δεν έχει κάποιο ρόλο μιας και η πίεση που επικρατεί είναι αρκετά υψηλή κοντά στις 900 atm όμως το διάγραμμα δίνει μια εικόνα της επίδρασης που έχει ο αριθμός των σωματιδίων στην αγωγιμότητα. Οπότε από τις 6000 χιλιάδες άτομα ο συντελεστής θεωρείται πως έχει σταθεροποιηθεί και δεν χρειάζεται μεγαλύτερος αριθμός ατόμων ο οποίος θα κάνει το σύστημα πιο αργό χωρίς ιδιαίτερο λόγο.



Εικόνα 15 : Επίδραση μεγέθους στην αγωγιμότητα για Ar

Στο παραπάνω γράφημα, εικόνα 15 απεικονίζεται η θερμική αγωγιμότητα του αργού μεταξύ τοιχωμάτων πλατίνας το οποίο έχει αναλυθεί με μέθοδο reverse non-equilibrium. Το δείγμα λαμβάνεται για 100.000 επαναλήψεις οι οποίες είναι ένας αρκετά ικανοποιητικός αριθμός διότι ήδη από τις 50.000 και έπειτα η τιμή του συντελεστή κ σταθεροποιείται. Παρατηρείται επίσης ότι όσο περισσότερα άτομα λαμβάνουν μέρος στην προσομοίωση τόσο πιο γρήγορα σταθεροποιείται η τιμή του κ , αναμενόμενο με τα ως τώρα δεδομένα τα οποία θέλουν το σύστημα με τα περισσότερα άτομα πιο σταθερό και χωρίς μεγάλες αυξομειώσεις.

Παρακάτω στην εικόνα 16 το μοντέλο αργού μεταξύ τοιχώματος πλατίνας το οποίο λειτουργεί σύμφωνα με την τη μέθοδο direct non equilibrium.



Εικόνα 16 : Επίδραση μεγέθους στην αγωγιμότητα για Ar-Pt(direct)

Η διαφορά σε σχέση με το μοντέλο της reverse είναι ότι με την αύξηση του αριθμού των ατόμων ο συντελεστής κάνει μεγαλύτερες αναπηδήσεις προτού έρθει στην σταθερή κατάσταση. Η τιμή στην σταθερή αυτή κατάσταση είναι ίδια στα 4700 και 6100 άτομα γεγονός που κάνει την μέθοδο direct να χρειάζεται λιγότερα άτομα για να προσομοιωθεί. Η τιμή του συντελεστή συγκλίνει σε μια τιμή αρκετά μικρότερη από αυτή του reverse μοντέλου κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο λόγω της μικρότερης πίεσης που επικρατεί με την μέθοδο αυτή , κάτι που έχει ειπωθεί σε παραπάνω κεφάλαιο.

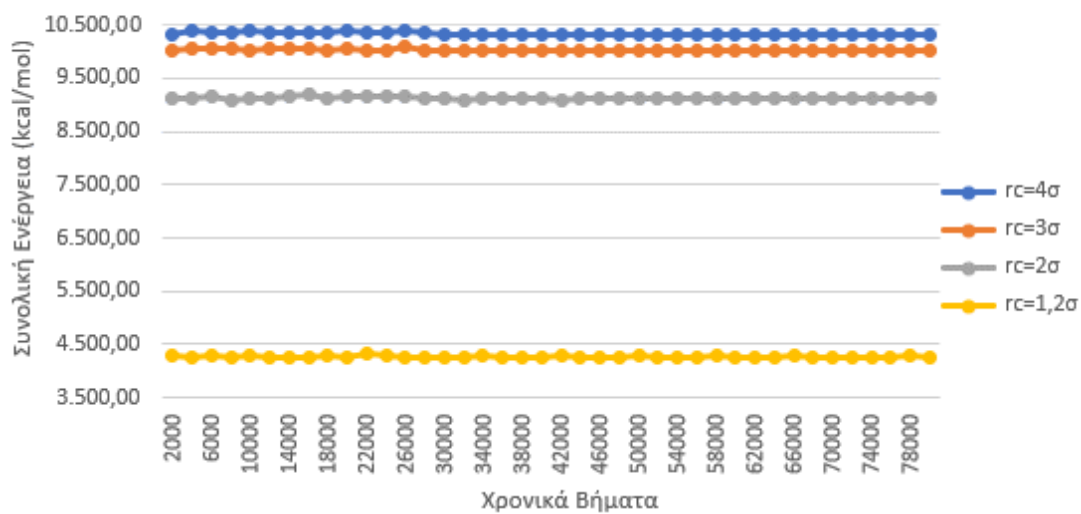
Ο κοινός παρονομαστής και για τα 3 γραφήματα που δείχνουν την επίδραση που έχει το μέγεθος σε κάθε μοντέλο είναι ότι από τα 6000 άτομα και πάνω η τιμή του συντελεστή φαίνεται να έχει σταθεροποιηθεί. Όσο αφορά τα μοντέλα οι χρησιμοποιούν reverse και direct μεθόδους στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μεγαλύτερη σταθερότητα στον τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

5.2 Επίδραση r_c στη θερμική αγωγιμότητα

Στο σημείο αυτό κρίνεται αναγκαία η αναφορά ενός εξίσου σημαντικού παράγοντα για μια σωστή προσομοίωση ο οποίος είναι η κρίσιμη απόσταση μεταξύ των ατόμων. Πιο συγκεκριμένα πρόκειται για απόσταση μέσα στην οποία θα αλληλοεπιδρούν τα σωματίδια μεταξύ τους και μετριέται σε μονάδες angstrom. Για παράδειγμα αν στο πρόγραμμα δηλωθεί η κρίσιμη αυτή απόσταση, η οποία συμβολίζεται με r_c , ίση με 10 angstrom τότε αυτό σημαίνει ότι από τα 10Å και πάνω δεν λαμβάνονται υπόψιν οι αλληλοεπιδράσεις των σωματίδιων μεταξύ τους. Η τιμή αυτής της απόστασης μετριέται και υπολογίζεται βάση της παραμέτρου σ και χωρίς να υπάρχει κάποιος συγκεκριμένος κανόνας λαμβάνει την τιμή 2,5-3 σ .

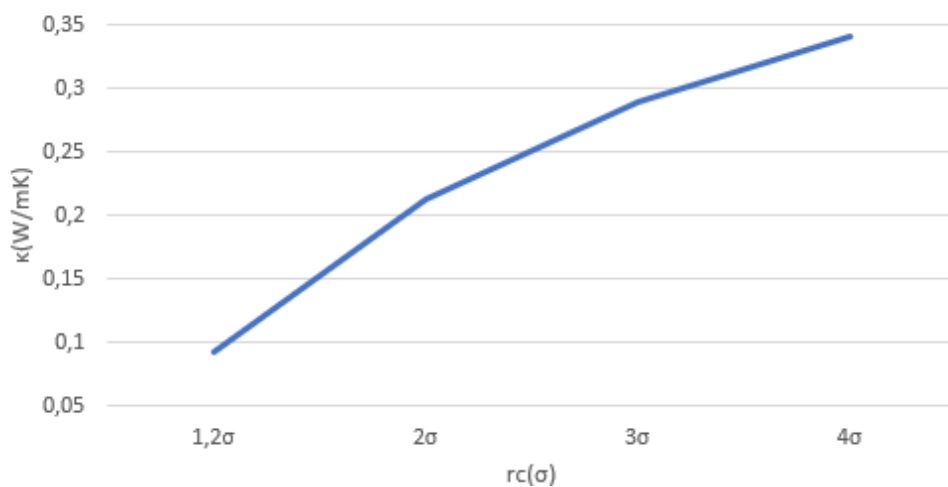
Έτσι έγινε μελέτη και εξήχθησαν συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο η κρίσιμη απόσταση επηρεάζει την προσομοίωση του καθαρού αργού στο οποίο η τιμή της παραμέτρου σ είναι 3,405Å. Πριν γίνει αναφορά στην θερμική αγωγιμότητα, κρίνεται αναγκαία η συσχέτιση της κρίσιμης αποστάσεως με την συνολική ενέργεια.

Για τον λόγο αυτό, στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η εξάρτηση της συνολικής ενέργειας στην προσομοίωσης έναντι της κρίσιμης αποστάσεως.



Εικόνα 17 : Επίδραση r_c στην συνολική ενέργεια

Από την εικόνα 17 είναι εύκολα αντιληπτό το γεγονός ότι αυξάνοντας την κρίσιμη απόσταση αυξάνεται και η συνολική ενέργεια που έχει η προσομοίωση. Αυτό συμβαίνει διότι όσο αυξάνεται η κρίσιμη απόσταση αυξάνεται η απόσταση μέσα στην οποία λαμβάνονται υπόψιν οι αλληλοεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Επομένως σε μεγαλύτερη απόσταση το μοντέλο συμπεριλαμβάνει περισσότερες αλληλοεπιδράσεις με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συνολική ενέργεια. Στην συνέχεια ακολουθεί η εικόνα 18 η οποία απεικονίζει πως επηρεάζει η αλλαγή της κρίσιμης απόστασης τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.



Εικόνα 18 : Επίδραση r_c στον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας

Όπως ήταν αναμενόμενο εφόσον η συνολική ενέργεια μειώνεται με την μείωση της κρίσιμης αποστάσεως έτσι και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας μειώνεται. Αυτό διότι ο συντελεστής ουσιαστικά αφορά την μεταφορά κινητικής ενέργειας μέσα στο πλέγμα του υλικού και εφόσον η κινητική ενέργεια ως μέρος της συνολικής ενέργειας μειώνεται έτσι μειώνεται και η τιμή του κ . Η τιμή του τ_c που επιλέχθηκε για τις προσομοιώσεις ποικίλει ανάλογα με τα σωματίδια που υπάρχουν κάθε φορά στο σύστημα. Συγκεκριμένα για τις προσομοιώσεις της συγκεκριμένης εργασίας το τ_c θεωρήθηκε ίσο με $10\text{\AA}$ όσο γενικά ορίζει ο άτυπος κανόνας ο οποίος θέλει το τ_c μεταξύ των $2,5\sigma$ με 3σ . Εξαίρεση αποτελεί το μοντέλο για το καθαρό υγρό όπου το τ_c πήρε την τιμή $13\text{\AA}$ διότι σε μικρότερες τιμές υπήρχαν μεγάλες διαφορές μεταξύ των συντελεστών θερμικής αγωγιμότητας.

5.3 Διαφορές τοιχωμάτων Pt,Cu,Au

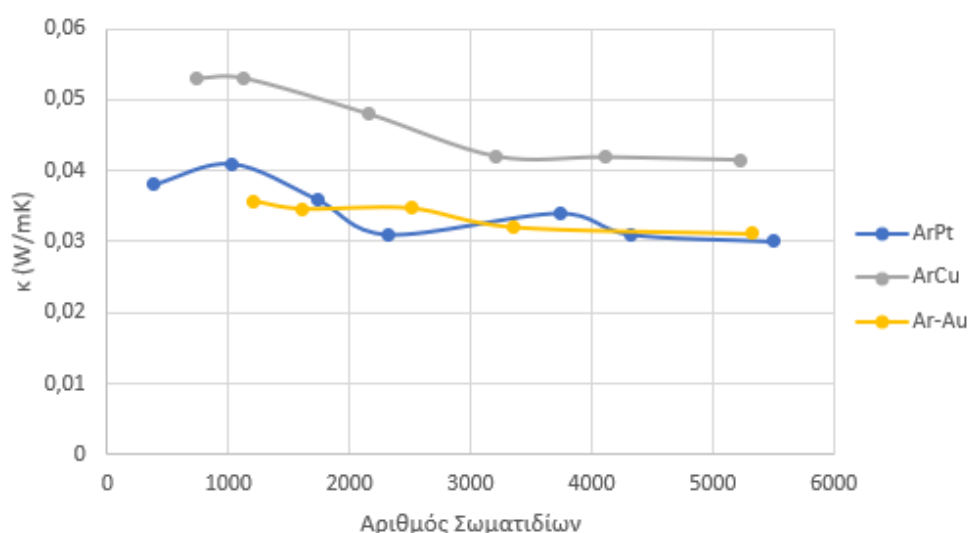
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη μεταφοράς θερμότητας μεταξύ καθαρού αργού και τοιχωμάτων για τα οποία επελέγησαν τα στοιχεία πλατίνας, χαλκού και χρυσού. Πρόκειται για τρία στοιχεία τα οποία ανήκουν στην ομάδα των μετάλλων με τον χαλκό και τον χρυσό να ξεχωρίζουν για την θερμική τους αγωγιμότητα κατέχοντας από τις υψηλότερες θέσεις μεταξύ άλλων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα ο χαλκός έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα ενώ ακολουθεί αμέσως μετά ο χρυσός και στη συνέχεια αρκετά πιο κάτω η πλατίνα. Όμως είναι ευρέως γνωστό ότι οι υψηλές τιμές του συντελεστή κ στα μέταλλα οφείλονται κυρίως στην κίνηση ελεύθερων ηλεκτρονίων και λιγότερο στις ταλαντώσεις του πλέγματος.

Ωστόσο το Lamps όπως έχει ρυθμιστεί για την συγκεκριμένη εργασία είναι ικανό να μετρήσει μεταφορά θερμότητας μόνο μέσω φωνονίων δηλαδή μέσω ταλαντώσεων οι οποίες διαδίδονται κατά μήκος του

πλέγματος. Η μεταφορά των ταλαντώσεων γίνεται μέσω των ελεύθερων διαδρομών, που υπάρχουν μέσα στο πλέγμα του στοιχείου. Έτσι λοιπόν το κάθε υλικό έχει και την δική του μέση ελεύθερη διαδρομή μέσα από την οποία θα διαδοθεί η ταλάντωση και συνεπώς θα μεταφερθεί η θερμότητα.

Συνεπώς βάση θεωρίας το υλικό με την μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή είναι και εκείνο που θα έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας[14]. Την μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή από τα τρία υλικά τοιχώματος την έχει ο χαλκός με $71\mu\text{m}$ [15], ακολουθεί ο χρυσός με $37,7\mu\text{m}$ [14] και τέλος η πλατίνα με $22,4\mu\text{m}$ [16].

Ο χαλκός λοιπόν αναμένεται να έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και στην συνέχεια η πλατίνα με τον χρυσό έχοντας μικρή διαφορά μεταξύ τους με τον χρυσό να έχει λίγο μεγαλύτερη τιμή. Παρακάτω παρατίθεται η εικόνα 19, το γράφημα για την θερμική αγωγιμότητα συγκριτικά για τα τρία υλικά τοιχώματος όταν αυτά έρχονται σε επαφή με το καθαρό αργό.

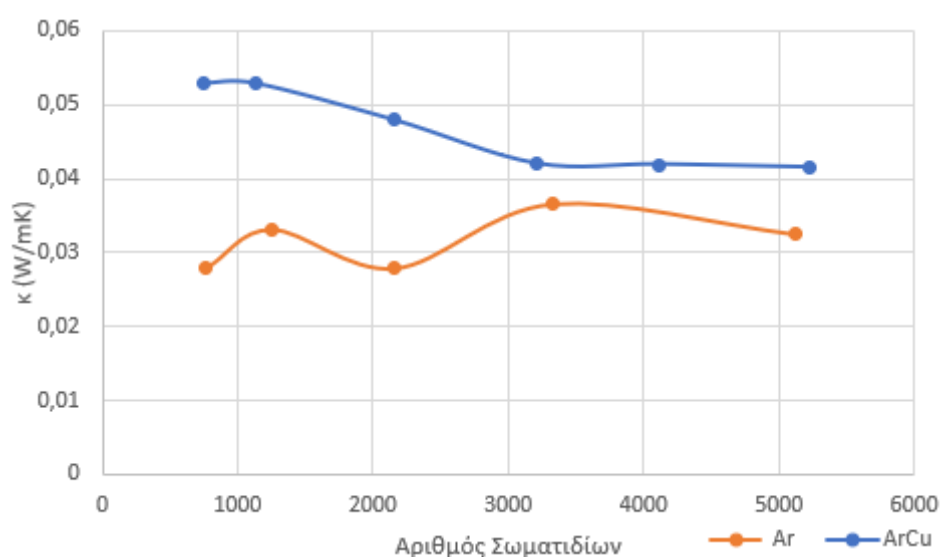


Εικόνα 19 : Σύγκριση τοιχωμάτων στην θερμική αγωγιμότητα

Όπως ήταν αναμενόμενο ο χαλκός έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας με τον χρυσό και την πλατίνα να ακολουθούν

κοντά το ένα στο άλλο με το πρώτο στοιχείο να έχει λίγο μεγαλύτερη τιμή.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί η διαφορά που έχει το καθαρό αργό με εκείνο που βρίσκεται ανάμεσα σε τοιχώματα από χαλκό. Η διαφορά είναι στην τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ο οποίος σύμφωνα με την βιβλιογραφία αυξάνεται όταν το αργό έρθει σε επαφή με τον χαλκό[15]. Παρακάτω ακολουθεί η εικόνα 20, το γράφημα της αγωγιμότητας του καθαρού αργού με τοιχώματα από χαλκό.



Εικόνα 20 : Σύγκριση αγωγιμότητας μοντέλου Ar με Ar-Cu

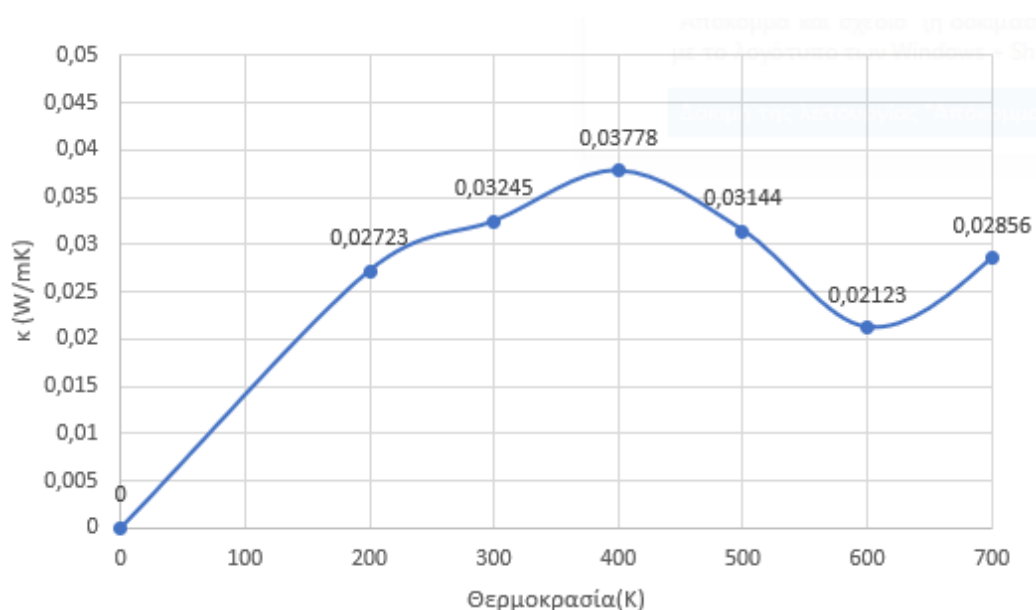
Όπως είχε αναλυθεί στο υπο-κεφάλαιο της επαλήθευσης για το καθαρό αργό είχε γίνει αποδεκτή η τιμή αγωγιμότητας για τα 5000 άτομα εφόσον όσο αυξανόταν αυτά δεν υπήρχε ουσιαστική αλλαγή. Επομένως είναι φανερό και από το μοντέλο του Lamps επαληθεύεται η θεωρία σύμφωνα με την οποία ο χαλκός αυξάνει την θερμική αγωγιμότητα του καθαρού αργού.

5.4 Βρασμός

Με τον βρασμό να αποτελεί από τα μεγαλύτερα ζητήματα στον μικρόκοσμο και στην μοριακή δυναμική αντίστοιχα κρίνεται αναγκαία η μελέτη αυτού του φαινομένου στα ήδη υπάρχον μοντέλα που έχουν

συζητηθεί σε προηγούμενα κεφάλαια. Έτσι θα εξαχθούν συμπεράσματα για τον τρόπο που επηρεάζεται η θερμική αγωγιμότητα για συνεχόμενα αυξανόμενη θερμοκρασία.

Για τον λόγο αυτό αρχικά θα μελετηθεί ο βρασμός καθαρού αργού στο μοντέλο ισορροπίας το οποίο προσομοιώθηκε με την μέθοδο Green-Kubo και έγινε επαλήθευση με δεδομένα της βιβλιογραφίας. Με δεδομένο το σημείο βρασμού, για τις συνθήκες προσομοίωσης του συγκεκριμένου μοντέλου, δηλαδή τις 250 ατμόσφαιρες είναι γύρω στους 250Kelvin, θα γίνει μελέτη του βρασμού για το εύρος 200 ως 1000Kelvin. Παρακάτω ακολουθεί η εικόνα 21, το γράφημα για τις τιμές της αγωγιμότητας στο θερμοκρασιακό εύρος που αναφέρθηκε πριν.



Εικόνα 21 : Διάγραμμα βρασμού για καθαρό Ar

Αρχικά εκ πρώτης όψεως το διάγραμμα εμφανίζει πολλά κοινά σημεία με εκείνο του βρασμού για το νερό, με τα σημαντικότερα σημεία να είναι το μέγιστο και ελάχιστο καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζει ένα μέγιστο στους 400Kelvin και έπειτα ένα ολικό ελάχιστο στους 600Kelvin, σημείο όπου στο διάγραμμα του νερού ονομάζεται και ως σημείο Leidenfrost. Η σημασία του σημείου αυτού έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο και αφορά την πολύ υψηλή θερμοκρασία όπου

καλείται να ανέλθει το αργό. Έπειτα όπως και στο νερό έτσι και εδώ εμφανίζεται ο εκρηκτικός βρασμός σύμφωνα με τον οποίο η θερμοκρασία έχει ανέβει σε πολύ υψηλά επίπεδα με την μετάδοση θερμότητας να ευνοείται και συνεχίζει να αυξάνεται.

Επομένως για το καθαρό αργό όταν αυτό βρίσκεται σε συνθήκες ισορροπίας εμφανίζει την μέγιστη μεταφορά θερμότητας στους 400Kelvin και σημείο Leidenfrost στους 600Kelvin. Μετά από εκείνο το σημείο η μετάδοση θερμότητας θα συνεχίζει να ευνοείται με την προϋπόθεση ότι το υλικό με το οποίο έρχεται σε επαφή το αργό θα αντέξει αυτές τις θερμοκρασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Μετάδοση θερμότητας σε μίγματα ευγενών αερίων

6.1 Ανάμιξη Ar-He

Συχνά σε πολλές εφαρμογές απαιτείται η ανάμιξης μιας καθαρής ουσίας με άλλη προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες είτε αυτές είναι μηχανικές είτε χημικές. Έτσι υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την μελέτη ανάμιξης καθαρών συστατικών μεταξύ τους, και για την βαθύτερη κατανόηση απαιτείται η μελέτη αυτή να γίνει σε ατομικό επίπεδο. Για τον λόγο αυτό και εφόσον έχει αναλυθεί πλήρως η συμπεριφορά του καθαρού αργού, όσο αναφορά την μετάδοση θερμότητας, θα γίνει προσθήκη σωματιδίων από το στοιχείο ήλιο μέσα σε αυτό.

Πρόκειται για ένα στοιχείο το οποίο ανήκει στην ομάδα των ευγενών αερίων του περιοδικού πίνακα, το οποίο σημαίνει πως η ανάμιξη του με το καθαρό αργό δεν θα έχει καμία χημική διαφοροποίηση στο σύστημα. Το σημείο βρασμού, σε συνθήκες μιας ατμόσφαιρας, είναι αρκετά πιο χαμηλά

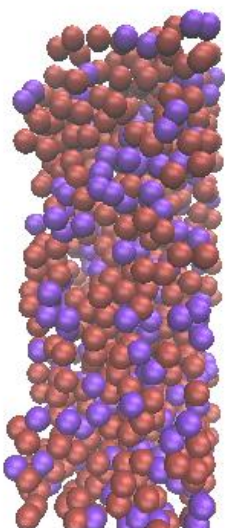
από εκείνο που έχει το αργό συγκεκριμένα βρίσκεται στους 4Kelvin έναντι των 84Kelvin στους οποίους ξεκινάει ο βρασμός για το αργό. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι στις 250 ατμόσφαιρες και 300Kelvin , συνθήκες στις οποίες έγιναν οι προσομοιώσεις του αργού, το ήλιο θα βρίσκεται σε αέρια φάση. Το αποτέλεσμα από αυτό είναι να γίνει μια πλήρης ανάμιξη μεταξύ των 2 καθαρών ουσιών στο χώρο του κουτιού προσομοίωσης καταλαμβάνοντας έτσι καλύτερα τον χώρο.

Όπως έγινε και σε προηγούμενη ενότητα όταν προστίθεται στο μοντέλο του Lammps διαφορετικό συστατικό από το ήδη υπάρχον αργό, θα πρέπει να αναθεωρηθούν ορισμένοι παράμετροι. Αρχικά ο ορισμός των παραμέτρων Lennard Jones οι οποίοι θα δείχνουν στο πρόγραμμα τον τρόπο με τον οποίο θα αντιδρούν τα σωματίδια μεταξύ τους. Παρακάτω ο πίνακας 5 για τον ορισμό των παραμέτρων σ,ε.

Ατομικό ζεύγος	$\sigma(\text{\AA})$	$E(\text{kcal/mol})$
Ar-Ar	3.405	0.2381
Ar-He	3.0165	0.07179
He-He	2.628	0.02165

Πίνακας 5 : Παράμετροι Lennard Jones Ar,He

Εφόσον έχουν οριστεί οι διαμοριακές δυνάμεις σειρά έχει ο χωροτακτικός προσδιορισμός του μοντέλου ανάμιξης. Το στοιχείο ήλιο έχει κρυσταλλική

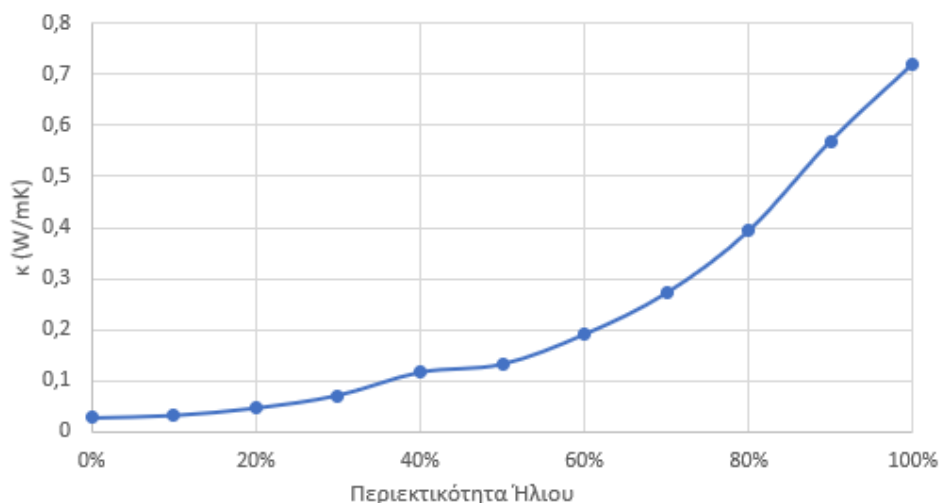


Εικόνα 22 : Ανάμιξη
Ar-He

δομή τύπου fcc με παράμετρο πλέγματος 3.3 angstrom και μοριακό βάρος 4.002, αρκετά μικρότερο από αυτό του αργού που σημαίνει ότι 1 μονάδα όγκου θα περιέχει πολύ περισσότερα άτομα ηλίου από ότι αργού. Με αυτή την επισήμανση που χρήζει μεγάλης προσοχής θα γίνει και ο ορισμός των περιοχών κάθε στοιχείου με γνώμονα όπως και στα προηγούμενα μοντέλα η κατεύθυνση z να είναι 2,5 ως 3 φορές μεγαλύτερη από τις άλλες 2. Για καλύτερη κατανομή και ανάμιξη του αργού με το ήλιο η περιοχή του ηλίου τοποθετήθηκε

ανάμεσα από 2 περιοχές οι οποίες περιέχουν αργό. Στη διπλανή εικόνα, εικόνα 22 απεικονίζεται η πλήρη ανάμιξη του αργού με το ήλιο μετά το πέρας της προσομοίωσης.

Στην συνέχεια θα γίνει μια εκτενέστερη ανάλυση για τον που η περιεκτικότητα ηλίου στο μίγμα επηρεάζει τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του συνολικού πλέον συστήματος. Για την ανάγκη αυτής της μελέτης δημιουργήθηκαν μοντέλα με αυξανόμενη τιμή συγκέντρωσης ως προς το ήλιο. Για την διατήρηση του συνολικού αριθμού των ατόμων της προσομοίωσης σχεδόν σταθερό, η αντικατάσταση ατόμων αργού από αυτά του ηλίου απαιτεί μεγάλη προσοχή λόγω της διαφοράς του όγκου που καταλαμβάνει το κάθε σωματίδιο. Με γνώμονα αυτό, ακολουθεί γράφημα το οποίο δείχνει την πορεία του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ήλιο.



Εικόνα 23 : Θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει περιεκτικότητας He

Από την εικόνα 23, εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα του ηλίου πρόκειται για μια συνάρτηση μονότονα αύξουσα στο μεγαλύτερο μέρος της. Φυσικά και η βιβλιογραφία επιβεβαιώνει ότι η αγωγιμότητα αυξάνεται όσο προστίθενται άτομα ηλίου στο μίγμα με την ίδια ακριβώς μορφή[17]. Σε επόμενο υπό-κεφάλαιο θα ακολουθήσει μελέτη για τον βρασμό του μίγματος για διάφορες περιεκτικότητες.

6.2 Ανάμιξη Ar-Xe

Μετά την ανάμιξη του αργού με το ήλιο ακολουθεί μελέτη της ανάμιξης του αργού με το στοιχείο ξένο. Πρόκειται και αυτό για ευγενές αέριο όπως και το ήλιο με την διαφορά όμως ότι το ξένο είναι πολύ πιο βαρύ, από τα προηγούμενα δυο ευγενή αέρια που έχουν χρησιμοποιηθεί. Όπως και πριν, εφόσον η ανάμιξη αφορά ευγενή αέρια δεν θα υπάρξει κάποια χημική αντίδραση μεταξύ των δύο. Μία βασική διαφορά με την προηγούμενη ανάμιξη είναι το σημείο βρασμού του ξένου το οποίο είναι υψηλότερο από εκείνο του αργού, βρίσκεται στους 165Kelvin.

Όταν υπάρχει αλλαγή των στοιχείων σε μια προσομοίωση απαιτείται και αλλαγή μερικών παραμέτρων, εκ των οποίων είναι και οι παράμετροι Lennard Jones. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας 6, πίνακας των σ, ϵ ο οποίος θα δείξει και τον τρόπο αλληλοεπίδρασης των σωματιδίων μέσα στο κουτί προσομοίωσης.

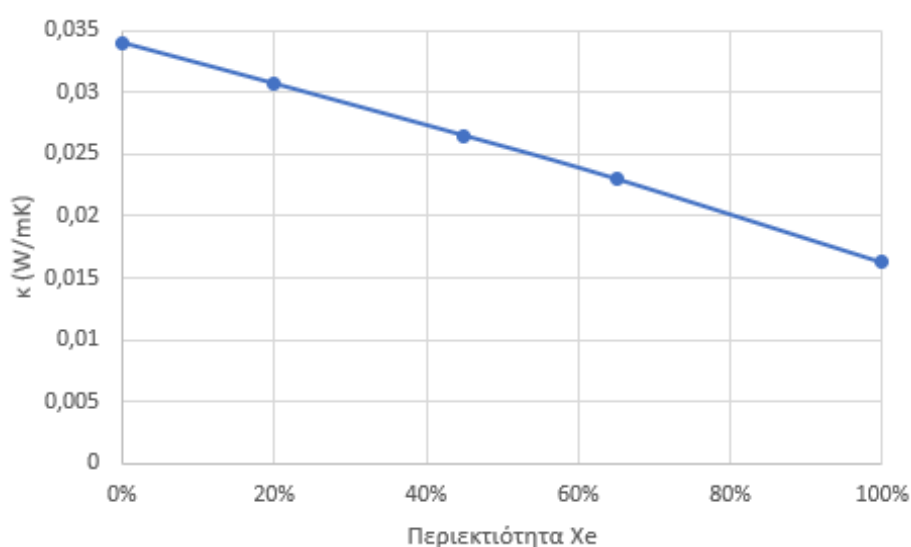
Ατομικό ζεύγος	$\sigma(\text{\AA})$	$E(\text{kcal/mol})$
Ar-Ar	3.405	0.2381
Ar-Xe	3.7375	0.3262
Xe-Xe	4.07	0.447

Πίνακας 6 : Παράμετροι Lennard Jones Ar-Xe

Με την ίδια διαδικασία θα γίνει ο ορισμός της περιοχής που θα καταλαμβάνει κάθε στοιχείο με γνώμονα τον άτυπο κανόνα ο οποίος απαιτεί την κατεύθυνση z να είναι 2,5 ως 3 φορές μεγαλύτερος από τις υπόλοιπες 2 κατευθύνσεις. Επίσης όσο αναφορά την δομή του στοιχείου, είναι της μορφής fcc με παράμετρο πλέγματος 6.24 και ατομικό βάρος 131,293, αρκετά μεγαλύτερο από εκείνο του αργού το οποίο σημαίνει ότι σε ορισμένο όγκο θα εμπεριέχονται λιγότερα άτομα ξένου από αυτά του αργού.

Για την κατανόηση της συμπεριφοράς που έχει η θερμική αγωγιμότητα του μίγματος αργού με το στοιχείο ξένο απαιτείται μελέτη αυτού του συντελεστή καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ξένο. Για τον σκοπό αυτό, όπως και στο προηγούμενο μίγμα έτσι και σε αυτό δημιουργήθηκαν με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε ξένο λαμβάνοντας βέβαια υπόψιν την διαφορά στα μοριακά βάρη που έχουν τα 2 στοιχεία. Είναι πολύ σημαντικό καθώς η αύξηση της περιεκτικότητας γίνεται αλλάζοντας τις διαστάσεις κάθε περιοχής του κουτιού προσομοίωσης του μοντέλου στο LAMMPS, συνεπώς και τον όγκο ο οποίος βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση με το ατομικό βάρος. Παρακάτω ακολουθεί η εικόνα 24, το γράφημα το οποίο

δείχνει με ποιον τρόπο επηρεάζεται ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ξένο στο μίγμα.



Εικόνα 24 : Θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει περιεκτικότητας Xe

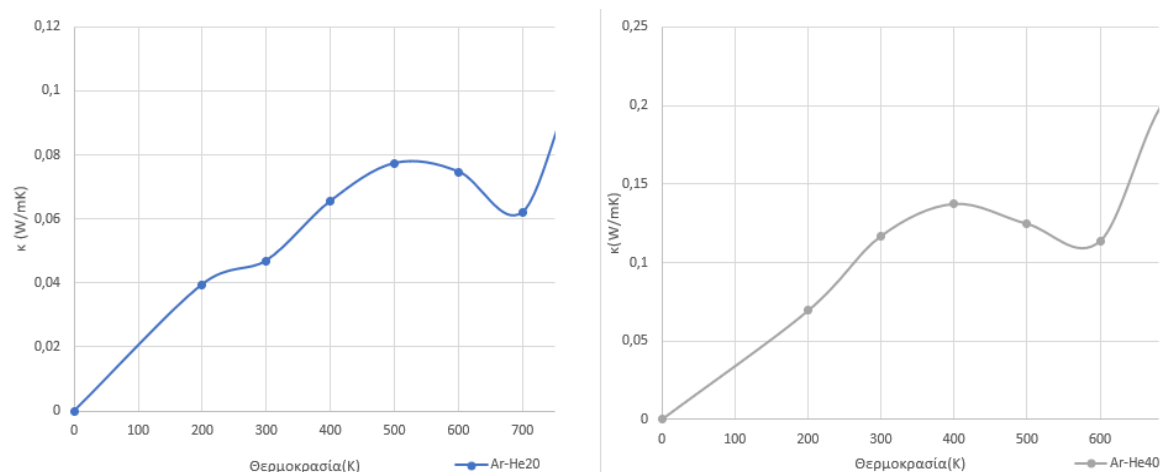
Βάση αποτελέσματος, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας έχει την μορφή μιας μονότονης μειούμενης συναρτήσεως όσο η περιεκτικότητα του μίγματος αυξάνεται. Φυσικά η συμπεριφορά αυτή επαληθεύεται και με την βιβλιογραφία από την οποία προκύπτει ακριβώς η ίδια μορφή συναρτήσεως μεταξύ περιεκτικότητας και αγωγιμότητας[17].

Συγκριτικά για τις 2 αναμίξεις προκύπτει μια αντίθετη συμπεριφορά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της 2^{ης} ουσίας εκτός του αργού, αυτό οφείλεται στην διαφορά της θερμικής αγωγιμότητας που έχει το ήλιο με το ξένο. Συγκεκριμένα το ήλιο έχει μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το αργό κατά μια τάξη μεγέθους ενώ αντίθετα το ξένο έχει μικρότερο κατά μια τάξη μεγέθους. Το μόνο κοινό στοιχείο μεταξύ των 3 αυτών αερίων είναι ότι πρόκειται για ιδανικά αέρια τα υπόκειται στο νόμο των ιδανικών αερίων με την πίεση και θερμοκρασία να είναι μεγέθη αλληλεξαρτώμενα. Σε παρακάτω κεφάλαιο θα φανεί και η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασίας για μίγματα διαφόρων περιεκτικοτήτων.

6.4 Βρασμός μίγματος Ar-He

Εφόσον έγινε ανάλυση για τον τρόπο που η θερμοκρασία επηρεάζει την αγωγιμότητα στο καθαρό αργό μεγάλο ενδιαφέρον έχει και η ίδια μελέτη να γίνει για το μίγμα Ar-He σε ένα εύρος περιεκτικότητας. Συγκεκριμένα αποτελέσματα εξήχθησαν για μίγμα με περιεκτικότητα 20%, 40% και 80% σε ήλιο προκειμένου να φανεί καλύτερα ο τρόπος με τον οποίο το ήλιο επηρεάζει το συνολικό μίγμα καθώς και τον βρασμό αυτού.

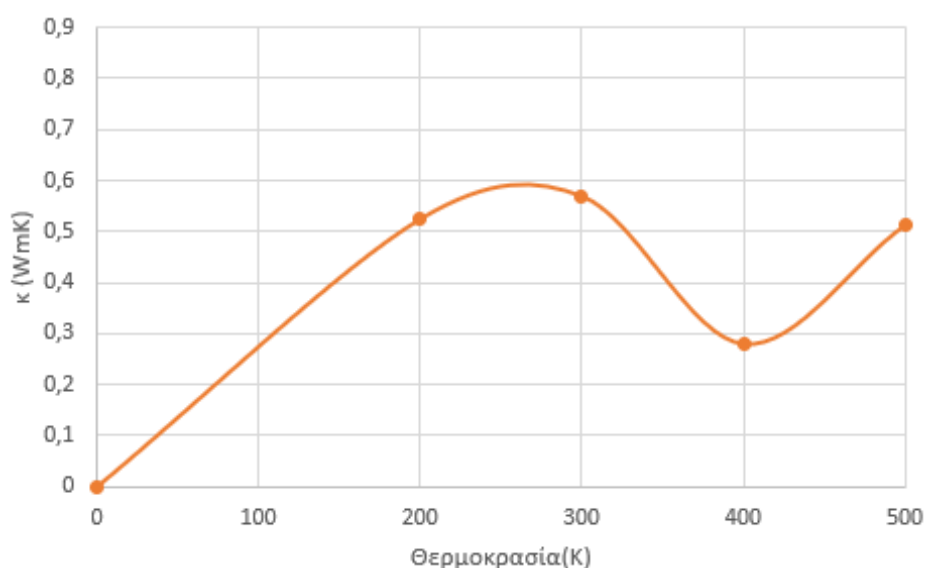
Αξιοσημείωτο είναι ότι το ήλιο κατέχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού, σε θερμοκρασία 4Kelvin, σε αντίθεση με τους 84Kelvin του αργού, το οποίο οφείλεται στον τρόπο αλληλοεπίδρασης μεταξύ των ατόμων ηλίου μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι το ήλιο αλλάζει μορφή και γίνεται αέριο σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το αργό οπότε στους 250Kelvin που αλλάζει φάση το αργό θα έχει ήδη αλλάξει το ήλιο. Έτσι το διάγραμμα θα αφορά και πάλι ένα εύρος θερμοκρασίας από 200Kelvin σε 1000Kelvin. Παρακάτω ακολουθεί η εικόνα 25 η οποία απεικονίζει την συμπεριφορά της αγωγιμότητας για συνεχώς αυξανόμενη θερμοκρασία σε περιεκτικότητες 20% και 40%.



Εικόνα 25 : Συμπεριφορά αγωγιμότητας μίγματος 20%,40% Ar-He

Αρχικά και πάλι, όπως και στο διάγραμμα για το καθαρό αργό, υπάρχουν ομοιότητες με το διάγραμμα βρασμού του νερού με τα σημεία μεγίστου

και ελαχίστου να ξεχωρίζουν. Τα γραφήματα σταματάνε σε μια θερμοκρασία όπου από αυτή και λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ακτινοβολίας το οποίο δεν λαμβάνεται υπόψιν στις προσομοιώσεις του Lammps. Πιο αναλυτικά αυξανόμενης της περιεκτικότητας του μίγματος σε ήλιο παρατηρείτε ότι το σημείο μεγίστου μετατοπίζεται πιο αριστερά στους 400Kelvin έναντι των 500Kelvin που έχει το μίγμα με το 20% σε ήλιο. Κατά 100Kelvin διαφέρει και το σημείο ελαχίστου, δηλαδή το σημείο Leidenfrost , κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο αν ληφθεί υπόψιν ότι το ήλιο έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού. Έτσι όσο προστίθεται ήλιο στο μίγμα το σημείο βρασμού θα πέφτει κάτι το οποίο θα επαληθεύσει και το παρακάτω διάγραμμα στην εικόνα 26 που αφορά τον βρασμό μίγματος με 80% περιεκτικότητα σε He.



Εικόνα 26 : Συμπεριφορά αγωγιμότητας για μίγμα 80% Ar-He

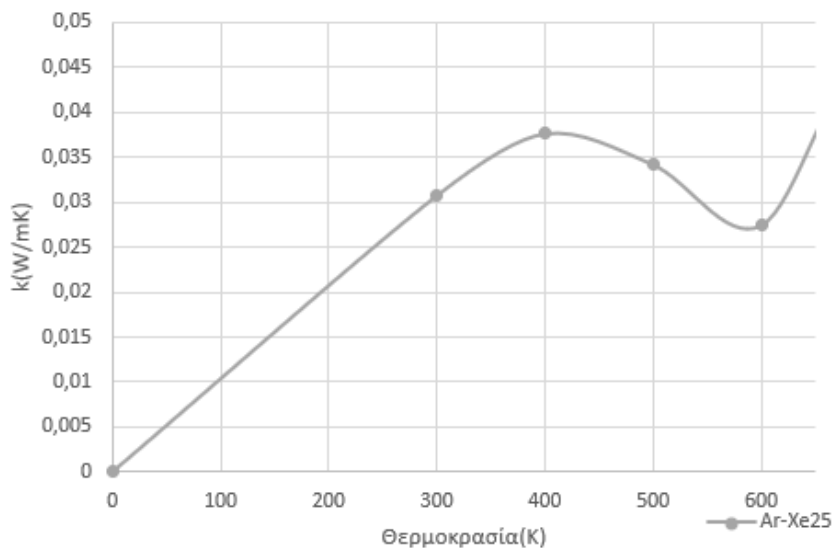
Ο λόγος που έγινε ξεχωριστό η ανάμιξη για μίγμα 80% είναι το γεγονός ότι η θερμική αγωγιμότητα, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε ήλιο, έχει ανέβει αρκετά δεν θα αρκετά ήταν ευδιάκριτο και ευανάγνωστο. Η συμπεριφορά που έχει το μίγμα αυτό μοιάζει αρκετά με την μορφή που έχει στο 40% με την διαφορά όμως ότι τα σημεία μεγίστου και ελαχίστου μετατοπίστηκαν ακόμη 100Kelvin πιο αριστερά. Συγκεκριμένα υπάρχει

μέγιστο στους 200Kelvin και ελάχιστο στους 400Kelvin με τον βρασμό να ξεκινάει σε χαμηλότερη θερμοκρασία εφόσον το ήλιο, το οποίο υπερέχει συγκριτικά με το αργό στο μίγμα, όπως ειπώθηκε έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού έναντι του αργού.

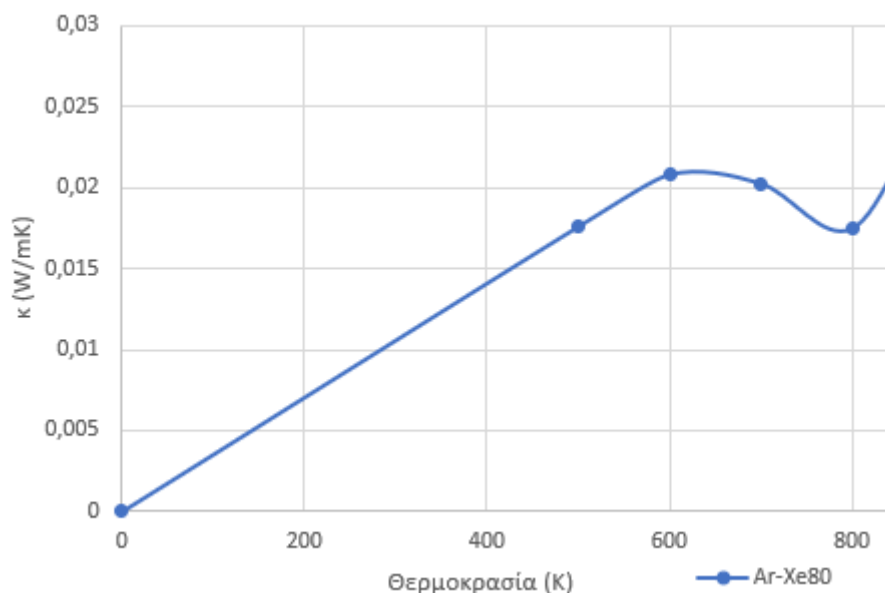
Τα συμπεράσματα μετά τα αποτελέσματα για την ανάμιξη αργού με ήλιου είναι ότι όσο η περιεκτικότητα σε ήλιο στο μίγμα αυξάνεται, λαμβάνει χώρα και η αύξηση τους συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Επίσης τα σημεία μέγιστης αγωγιμότητας και Leidenfrost μετατοπίζονται πιο αριστερά στο διάγραμμα αγωγιμότητας θερμοκρασίας, δηλαδή εντοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

6.5 Βρασμός μίγματος Ar-Xe

Αντίστοιχα με πριν θα γίνει ανάλυση της σχέσης μεταξύ αγωγιμότητας και θερμοκρασίας για το μίγμα αργού με το ξένο για περιεκτικότητες 25% και 80%. Αντιθέτως με το προηγούμενο μίγμα, το ξένο έχει υψηλότερο σημείο βρασμού από το αργό συγκεκριμένα 165Kelvin έναντι 84Kelvin που έχει το αργό σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι τα σωματίδια του αργού θα είναι εκείνα που θα έρθουν πρώτα σε αέρια φάση με το ξένο να βρίσκεται σε υγρή φάση. Για τον λόγο αυτό το γράφημα που ακολουθεί στην εικόνα 27 θα αναφέρεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ των 300Kelvin και 1000Kelvin.



Εικόνα 27 : Συμπεριφορά αγωγιμότητας για μίγμα Ar-Xe25%



Εικόνα 28 : Συμπεριφορά αγωγιμότητας για μίγμα Ar-Xe80%

Από την εικόνα 28 είναι εύκολα διακριτή η ομοιότητα του γραφήματος με εκείνο για το βρασμό στο νερό με τα σημεία μέγιστου συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και σημείου Leidenfrost να ξεχωρίζουν. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το ξένο στις συνθήκες πίεσης που προσομοιώθηκε, τις 250 ατμόσφαιρες αλλάζει φάση πάνω από τους 500 Kelvin [19]. Επομένως για το μίγμα με περιεκτικότητα 80% σε ξένο έχουν νόημα τα αποτελέσματα από εκείνη την θερμοκρασία και πάνω. Μια πρώτη παρατήρηση είναι το γεγονός ότι αυξανόμενης της περιεκτικότητας

σε ξένο η θερμική αγωγιμότητα μειώνεται, κάτι το οποίο έχει ήδη ειπωθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Επίσης ευδιάκριτα είναι και τα σημεία μέγιστης αγωγιμότητας και Leidenfrost, τα οποία είναι στους 400Kelvin και 600Kelvin για το μίγμα με σύσταση 25% σε ξένο και στους 600Kelvin και 800Kelvin για το μίγμα με 80%. Παρατηρείται ότι το σημείο ελάχιστης αγωγιμότητας δηλαδή το σημείο Leidenfrost καθώς και εκείνο της μέγιστης, μετακινείται πιο δεξιά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ξένο.

Συνοπτικά όσο περισσότερο ξένο προστίθενται στο αργό τόσο πέφτει ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας το οποίο αποδείχθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ωστόσο επειδή το ξένο έχει αρκετά υψηλότερο σημείο βρασμού από το αργό αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε αυτό ως αποτέλεσμα προκύπτει τα σημεία μέγιστης και ελάχιστης αγωγιμότητας να παρατηρούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Όσο αναφορά την μορφή των διαγραμμάτων βρασμού για τα μίγματα Ar-He και Ar-Xe παρατηρείται μια ακόμη σημαντική διαφοροποίηση. Αυτή έχει να κάνει με τις αυξομειώσεις που έχει η αγωγιμότητας αυξανόμενης της θερμοκρασίας η οποία οφείλεται στην διαφορά πυκνότητας των στοιχείων. Όσο η πυκνότητα αυξάνεται τα σωματίδια αναγκάζονται να έρθουν πιο κοντά το ένα με το άλλο αυξάνονται οι συγκρούσεις μεταξύ τους με αποτέλεσμα να μειώνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή και κατά συνέπεια όπως ειπώθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, μαζί με αυτή και η αγωγιμότητα. Έτσι εφόσον το ήλιο έχει μικρότερη πυκνότητα από το ξένο, όσο προσθέτω ήλιο στο αργό θα γίνονται μεγαλύτερες οι αυξομειώσεις ενώ όσο προσθέτω ξένο θα τείνουν να εξαλειφθούν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : Συμπεράσματα και μελλοντικοί στόχοι

7.1 Ανακεφαλαίωση και συμπεράσματα

Τέλος παρουσιάζεται μια σύνοψη όλων όσων ειπώθηκαν στην παρούσα εργασία καθώς και τα σημαντικότερα σημεία αυτής επιγραμματικά. Εξήχθησαν αποτελέσματα και γραφήματα τα οποία στο μεγαλύτερο μέρος τους αφορούσαν τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ο οποίος απασχόλησε το μεγαλύτερο μέρος της εργασίας.

Αρχικά έγινε μια λεπτομερής μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας αλλά και του τρόπου μετάδοσης της θερμότητας με εμβάθυνση στο ατομικό επίπεδο μιας και αυτή ήταν και η κλίμακα που χρησιμοποιήθηκε σε όλο το εύρος της εργασίας. Δόθηκε έμφαση στα φωνόνια δηλαδή τις ταλαντώσεις του πλέγματος μέσα από τις οποίες μεταφέρεται η θερμότητα καθώς και στους παράγοντες από τους οποίους επηρεάζονται αυτά. Επίσης έγινε ανάλυση της αλλαγής φάσης και έγινε αναφορά στις δυο θεμελιώδεις διαδικασίες του βρασμού και της συμπύκνωσης με τον βρασμό να αναλύεται σε μεγαλύτερο βαθμό.

Στη συνέχεια ακολούθησε μια εκτενής αναφορά στον τρόπο με τον οποίο προσομοιώνεται ένα πρόβλημα μοριακής δυναμικής με τις μεθόδους Leap-frog και Verlet να ξεχωρίζουν. Αναφορά έγινε και στο πρόγραμμα με το οποίο έγιναν όλες οι προσομοιώσεις στην παρούσα εργασία, το LAMMPS καθώς και στον τρόπο λειτουργίας του. Το κεφάλαιο αυτό έκλεισε με δυο από τους σημαντικότερους παράγοντες επιρροής μιας προσομοίωσης στο πρόγραμμα αυτό, οι οποίοι είναι οι θερμοστάτες και οι βαροστάτες ικανοί να ρυθμίσουν την θερμοκρασία και την πίεση αντίστοιχα.

Εφόσον έχουν αναλυθεί τα βασικά σειρά έχει μια βαθύτερη ανάλυση στις βασικές παραμέτρους λειτουργίας του LAMMPS και με τα βήματα που χρειάζεται να ακολουθηθούν για μια σωστή προσομοίωση. Μέρος της

ανάλυσης είναι και οι μέθοδοι προσομοίωσης μέσα από τους οποίους εξήχθησαν όλα τα αποτελέσματα και τα γραφήματα της εργασίας. Πιο συγκεκριμένα έγινε αναφορά στην μέθοδο προσομοίωσης σε ισορροπία από Green-Kubo καθώς και τις μεθόδους σε μη-ισορροπίας reverse και direct non-equilibrium.

Μετά την ανάλυση των βασικών παραμέτρων και των μεθόδων με τις οποίες λειτουργεί μια προσομοίωση το επόμενο βήμα είναι η δημιουργία των μοντέλων που θα χρησιμοποιηθούν. Πιο συγκεκριμένα έλαβε χώρα η ανάπτυξη κώδικα για μοντέλο ισορροπίας με την μέθοδο Green-Kubo και μη ισορροπίας με την direct non-equilibrium για το καθαρό αργό. Η πολυπλοκότητα αυξήθηκε καθώς έγινε πρόσθεση τοιχώματος μέσα στο οποίο θα βρίσκεται το καθαρό αργό. Τα στοιχεία που αποτέλεσαν τα τοιχώματα είναι η πλατίνα, ο χαλκός και ο χρυσός με το κάθε υλικό να διαφοροποιεί τον κώδικα που θα διαβάσει το LAMMPS.

Με τα μοντέλα για ισορροπία και μη, να είναι σωστά γραμμένα σε μορφή κώδικα που διαβάσει το LAMMPS, μελετήθηκε η επίδραση που έχει το μέγεθος του συστήματος στην πίεση, την θερμοκρασία, την κρίσιμη απόσταση καθώς και την θερμική αγωγιμότητα. Μέσα από την διαδικασία αυτή βρέθηκε ο ιδανικός αριθμός ατόμων που χρειάζεται για μια σωστή προσομοίωση συναρτήσει πάντα του υπολογιστικού χρόνου και κόστους που έχει αυτή. Εν συνεχεία έγινε σύγκριση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για το τοίχωμα που περικλείει το αργό και ο τρόπος επιρροής στον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Τέλος η εργασία κλείνει με το τελευταίο κεφάλαιο να αποτελεί έρευνα για την ανάμιξη του αργού με το ήλιο και το ξένο και πως αυτό επηρεάζει τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας καθώς και ο βρασμός αυτών. Η ανάλυση αυτή έγινε για διάφορες περιεκτικότητες των μιγμάτων προκειμένου να προκύψει μια καλύτερη και πιο κατανοητή εικόνα για την

ανάμιξη. Βασισμένη στα μοντέλα των αναμίξεων έγινε και έρευνα για τον τρόπο με τον οποίο επιδρά η αύξηση της θερμοκρασίας την αγωγιμότητας για διάφορες και πάλι συστάσεις μιγμάτων

7.2 Μελλοντικοί στόχοι

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η έρευνα και η κατανόηση μερικών καίριων ζητημάτων που απασχολούν την μοριακή δυναμική και συγκεκριμένα το κομμάτι της μεταφοράς θερμότητας στην ατομική κλίμακα. Επίσης θα μπορούσε να αποτελέσει έμπνευση και ανάπτυξη ιδεών για μελλοντικές εργασίες οι οποίες βασιζόμενες σε αυτή να προχωρήσουν την υπάρχουσα έρευνα ένα βήμα παρακάτω.

Με την άντληση δεδομένων και πληροφοριών για τους κώδικες που αναπτύχθηκαν θα ήταν εφικτή η ανάπτυξη πολυπλοκότερων μοντέλων για προσομοιώσεις πληθώρας υλικών. Πιο συγκεκριμένα ενδιαφέρον αποτελεί ο εμπλουτισμός του καθαρού αργού με σωματίδια χαλκού όταν αυτό βρίσκεται ανάμεσα σε τοιχώματα πλατίνας ή χρυσού ή οποιοδήποτε άλλο υλικό. Θα χρειαστεί ιδιαίτερη προσοχή στον καθορισμό του μοντέλου προσομοίωσης καθώς εκτός από τον καθορισμό δια-μοριακών δυνάμεων και των χωροτακτικών παραμέτρων απαιτείται και ένας τρόπος σύμφωνα με τον οποίο τα σωματίδια χαλκού θα αναμιχθούν με αυτά του αργού. Το πρόβλημα σε αυτό έγκειται στην τεράστια διαφορά ανάμεσα στα σημεία βρασμού που έχει ο χαλκός με το αργό.

Ένα ακόμη κομμάτι με ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η αλλαγή της γεωμετρίας του τοιχώματος και οι επιδράσεις που θα έχει στα αποτελέσματα. Θα μπορούσαν να ερευνηθούν διάφοροι τύποι τοιχώματος και με διάφορες γεωμετρίες σε ποικίλα σχήματα πέρα του ορθογωνίου κουτιού που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία. Ένα βήμα παρακάτω αποτελούν και οι ανομοιόμορφες γεωμετρίες για παράδειγμα ένα

ορθογώνιο όπου από την μι α πλευρά έχει αυλακώσεις η πτερύγια. Τα πτερύγια συγκεκριμένα θα αποτελούσαν μια μεγάλη πρόκληση μιας και αυτά χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό σε εφαρμογές μετάδοσης θερμότητας

Με κλιμακούμενη αύξηση της πολυπλοκότητας ενδιαφέρον θα είχε και η μελέτη του αργού όταν αυτό έρχεται σε επαφή αυτή την φορά όχι με στοιχεία αλλά χημικές ενώσεις. Εκεί θα χρειαστεί μεγαλύτερη ανάλυση τόσο στον τρόπο συγκράτησης των σωματιδίων της ένωσης μεταξύ τους όσο και του τρόπου αλληλοεπίδρασης με τα άτομα του αργού. Με αποκορύφωση την μελέτη πολυμερών υλικών και της χημικής ένωσης του νερού τα οποία θα έρχονται σε άμεση.

Τέλος θα ήταν εφικτή μια μελέτη η οποία θα προσομοιώνει την συμπύκνωση αρχικά του αργού και έπειτα των αναμίξεων που έγιναν στην παρούσα έρευνα. Έτσι θα προκύψουν συμπεράσματα για τις διαφορές ανάμεσα στον βρασμό και την συμπύκνωση και θα δώσει μια καλύτερη εικόνα για τις δυο θεμελιώδης διεργασίες στην μεταφορά θερμότητας και για τους συντελεστές με τους οποίους συνοδεύονται τα φαινόμενα.

Βιβλιογραφία

- [1] D .C Rapaport, The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press, 1997
- [2] Gang Zhang, Nanoscale Energy Transport and Harvesting, CRC Press, 2015
- [3] Brown, Lemay, Bursten, Murphy, Woodward Stoltzfus, Χημεία, Εκδόσεις Τζίολα 13^η Έκδοση, 2016
- [4] David L. Chandler, Bubble, bubble, at the flick of a switch, MIT News, 2015
- [5] S. Maruyama, Molecular Dynamics Method for Microscale Heat Transfer, Advances in Numerical Heat Transfer, n W. J. Minkowycz and E. M. Sparrow, ed., Taylor & Francis, 2000
- [6] Incropera, Frank. Fundamentals of Heat and Mass Transfer 6th Edition. John Wiley and Sons, 2011

- [7] Gangtao Liang, Issam Mudawar, Pool boiling critical heat flux (CHF) – Part 1: Review of mechanisms, models, and correlations, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017
- [8] J. Chem.Phys, On the calculation of velocity-dependent properties in molecular dynamics simulations using the leapfrog integration algorithm, AIP Publishing, 2007
- [9] Angel T. Gisbert, Nicola Piovela, Multimode Collective Atomic Recoil Lasing in Free Space, Atoms MDPI, 2020
- [10] LAMMPS Developers, LAMMPS Documentation ,2023
- [11] Steve Plimpton, Molecular Dynamics for Modern Materials with LAMMPS, Temple University - Philadelphia, PA, 2016
- [12] Liang Zhang, Micro-mechanism Analysis of Heat conductivity Enhancement of Argon-based Copper Nanofluids, IOP Publishing, 2023
- [13] R. A. Perkins and H.M. Order, A High-Temperature Transient Hot-Wire Thermal Conductivity Apparatus for Fluids, Journal of Research [2]of the National Institute of Standards and Technology, 1991
- [14] Daniel Gall, Electron mean free path in elemental metals, Journal of Applied Physics, 2016
- [15] Hongbo Kang, Yuwen Zhang, Mo Yang, Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of Cu–Ar nanofluid using EAM potential for Cu–Cu interactions, Applied Physics A, 2011
- [16] Hyo Jin K. Kim, Electrical Properties of Ultrathin Platinum Films by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition, ACS Publications, 2019

- [17] T. L. Ibbs and A. A. Hirst, The Thermal Conductivity of Gas Mixtures, The Royal Society, 2014
- [18] E Thornton, Viscosity and Thermal Conductivity of Binary Gas Mixtures: Xenon-Krypton, Xenon-Argon, Xenon-Neon and Xenon Helium, IOP Publishing,
- [19] O.Sifner, J.Klomfar, Thermodynamic Properties of Xenon from the Triple Point to 800K with Pressures up to 350MPa, Institute of Thermomechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, 1993