

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΡΟΕΣ ΥΓΡΩΝ ΣΤΗ ΝΑΝΟ-ΚΛΙΜΑΚΑ:
ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ
ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ**

υπό

ΣΟΦΟΥ Δ. ΦΙΛΙΠΠΟΥ

Ηλεκτρολόγου Μηχανικού και Μηχανικού Υπολογιστών
Δ.Π.Θ.

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των υποχρεώσεων των απαιτήσεων για την
απόκτηση του Διδακτορικού Διπλώματος

ΒΟΛΟΣ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2009

© 2009 Σοφός Φίλιππος

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ.2). Επίσης, οι απόψεις του συγγραφέα δεν αντανακλούν απαραίτητα αυτές της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Εγκρίθηκε από τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής:

Πρώτος εξεταστής (επιβλέπων)	Καθηγητής Λιακόπουλος Αντώνιος Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος εξεταστής	Καθηγητής Βαλουγιώργης Δημήτριος Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος εξεταστής	Αναπληρωτής καθηγητής Ευαγγελάκης Γεώργιος Τμήμα Φυσικής Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Τέταρτος εξεταστής	Καθηγητής Γιαννακόπουλος Αντώνιος Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Πέμπτος εξεταστής	Λέκτορας Καρακασίδης Θεόδωρος Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Έκτος εξεταστής	Καθηγητής Μποντόζογλου Βασίλειος Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Έβδομος εξεταστής	Αναπληρωτής καθηγητής Παπανικολάου Παναγιώτης Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή δε θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση του επιβλέποντος Καθηγητή κ. Αντωνίου Λιακόπουλου. Η καθοδήγησή του σε έναν ιδιαίτερα απαιτητικό επιστημονικό χώρο από την αρχή της προσπάθειάς μου μέχρι το τέλος ήταν καθοριστική. Σημαντικός ήταν και ο ρόλος του Λέκτορα Θεόδωρου Καρακασίδη στην πρόοδο της ερευνητικής μου εργασίας, ο οποίος έθεσε από την αρχή υψηλούς στόχους και εξασφάλισε με τη βοήθειά του την επίτευξή τους. Σε όποιο πρόβλημα προέκυπτε ήταν παρών, δίνοντας πάντα σωστές κατευθύνσεις στην επίλυσή του. Θα ήθελα τέλος να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στα υπόλοιπα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Αν. Καθηγητή Βαλουγιώργη Δημήτριο, Καθηγητή Γιαννακόπουλο Αντώνιο, Αν. Καθηγητή Ευαγγελάκη Γεώργιο, Καθηγητή Μποντόζογλου Βασίλειο και Αναπληρωτή καθηγητή Παπανικολάου Παναγιώτη για τις χρήσιμες προτάσεις και παρατηρήσεις τους, αλλά και για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην επιτροπή αξιολόγησης.

Πολλές ευχαριστίες για τη βοήθειά τους στον Δρ. Σαρρή Ιωάννη, τον κ. Χολέβα Νικόλαο, και, φυσικά, στο διοικητικό και τεχνικό προσωπικό του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, Μπαλαμώτη Γλυκερία, Βούλγαρη Χρυσούλα, Καραφύλλη Βασιλική, Φράγκου Αθανάσιο, Οικονομίδη Κωστή και Τσικάκη Τερψιχόρη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη γυναίκα μου Μαρία για την αμέριστη στήριξή της στις επιλογές μου, το γιο μου Δημήτρη για την έμπνευση που μου προσφέρει, τους γονείς μου που με ανέχτηκαν όλα αυτά τα χρόνια και όλους όσους με στήριξαν ηθικά και ψυχολογικά.

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος ΠΕΝΕΔ-03ΕΔ588 και συγχρηματοδοτήθηκε κατά:

- 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
- 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
- και από τον Ιδιωτικό Τομέα

στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

Αφιερώνεται

στη γυναίκα μου Μαρία και το γιο μου Δημήτρη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΡΟΕΣ ΥΓΡΩΝ ΣΤΗ ΝΑΝΟ-ΚΛΙΜΑΚΑ: ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Φίλιππος Σοφός

Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται η μέθοδος της Μοριακή Δυναμικής (*MD* – *Molecular Dynamics*) για τη μελέτη ροών σε νανο-αγωγούς. Μετά από ανάλυση της μεθόδου και οριοθέτηση των στόχων της διατριβής γίνεται εκτενής αναφορά στον τρόπο υπολογισμού ποσοτήτων που σχετίζονται με τις ιδιότητες του υγρού στους νανο-αγωγούς (π.χ., προφίλ πυκνότητας, προφίλ ταχύτητας, προφίλ ρυθμού παραμόρφωσης, προφίλ θερμοκρασίας, μήκος ολίσθησης) αλλά και στις ιδιότητες μεταφοράς (π.χ., συντελεστής διάχυσης, ιξώδες και θερμική αγωγιμότητα). Εξετάζεται η επίδραση διαφόρων παραμέτρων οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν τις παραπάνω ιδιότητες, όπως η θερμοκρασία, η εξωτερική δύναμη, χαρακτηριστικά της γεωμετρίας των τοιχωμάτων των αγωγών, η αλληλεπίδραση ατόμων τοίχου και υγρού, η μέση πυκνότητα του υγρού και διάφορα χαρακτηριστικά του μοντέλου της προσομοίωσης. Συνοψίζοντας, επιχειρείται μια κατηγοριοποίηση όλων των παραμέτρων που δύνανται να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά των ροών σε νανο-αγωγούς, σε σχέση πάντα με την επίδραση της διάστασης των αγωγών η οποία αποτελεί και την πρωταρχική παράμετρο.

Πεδίο μελέτης

Οι προσομοιώσεις με ηλεκτρονικό υπολογιστή σε ατομικά και μοριακά συστήματα στις νανο-διαστάσεις στοχεύουν στον υπολογισμό ιδιοτήτων που αφορούν

στη δομή και τη δυναμική του συστήματος (στη νανοκλίμακα υπάρχουν ενδείξεις ότι δεν ισχύουν οι εξισώσεις της συνεχούς θεωρίας). Η θεωρητική βάση αυτής της προσέγγισης είναι η στατιστική θερμοδυναμική. Η Μοριακή Δυναμική αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την αποκάλυψη των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη νανοκλίμακα. Ως μέθοδος προσομοίωσης, βασίζεται στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων του συστήματος και την επίλυση των εξισώσεων του Νεύτωνα για κάθε σωματίδιο έτσι ώστε να εξαχθούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και οι ιδιότητες μεταφοράς.

Η λεπτομερής εξερεύνηση και κατηγοριοποίηση όλων των πιθανών παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν τη ροή Poiseuille σε νανο-αγωγούς είναι ο πρώτος στόχος μας. Σε πρώτη φάση, εξετάζουμε τις ιδιότητες ροής ενός απλού υγρού, του αργού (Ar), σε αγωγούς με επίπεδα τοιχώματα που εκτείνονται σε εύρος από 0.9 nm έως 17.1nm. Στη συνέχεια, μελετάται η συμπεριφορά των ατόμων του υγρού σε επίπεδα του καναλιού κοντά σε ορθογωνικούς τοίχους. Υπάρχουν ενδείξεις ότι άτομα υγρού παγιδεύονται στο εσωτερικό των εσοχών των ορθογωνίων τοίχων αλλά κάτι τέτοιο δεν έχει αποδειχθεί μέχρι σήμερα. Τέλος, η επίδραση των διαστάσεων του νανο-αγωγού αλλά και η γεωμετρία των τοιχωμάτων αναμένεται να έχουν σημαντική επίδραση κατά τον υπολογισμό των ιδιοτήτων μεταφοράς (συντελεστής διάχυσης, ιξώδες και θερμική αγωγιμότητα).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Το μοντέλο των νανο-αγωγών με επίπεδους τοίχους που μελετάμε παρουσιάζεται στο Σχ. 1(α). Στο Σχ. 1(β) παρουσιάζονται τα προφίλ πυκνότητας σε αγωγούς διαστάσεων $0.9\text{nm} \leq h \leq 17.1\text{nm}$. Παρατηρούμε ότι στους αγωγούς μικρού πλάτους ($h \lesssim 3\text{nm}$) υπάρχει ισχυρή ανομοιογένεια σε όλο το πλάτος του αγωγού, η

οποία μειώνεται σε ενδιάμεσα πλάτη ($4\text{nm} \lesssim h \lesssim 6\text{nm}$), ενώ σε μεγαλύτερα πλάτη ($h \gtrsim 6\text{nm}$) η ανομοιογένεια είναι αμελητέα και υπάρχει μόνο σε μια μικρή περιοχή κοντά στους τοίχους.

Στο Σχ. 1(γ) παρουσιάζονται τα προφίλ ταχύτητας για κάθε αγωγό που μελετάμε στις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Στις ίδιες συνθήκες, η μέγιστη ταχύτητα είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται το πλάτος του αγωγού. Επιπλέον, το προφίλ ταχύτητας παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή σε μια παραβολή (υπενθυμίζεται ότι παραβολικά είναι τα προφίλ ταχύτητας στη μακροσκοπική θεωρία) στα μεγαλύτερα πλάτη αγωγών, ιδιαίτερα για $h \gtrsim 3\text{nm}$. Σε αντιστοιχία με τα προφίλ ταχύτητας βρίσκονται και τα προφίλ του ρυθμού παραμόρφωσης (Σχ. 1(δ)). Παρατηρούμε ότι τα προφίλ δίνουν τιμές κοντά στο μηδέν για $0 < h < 3\text{nm}$, αλλά ο ρυθμός παραμόρφωσης αυξάνεται σημαντικά για $h = 6.3$ και 17.1nm .

Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν μια πρώτη ένδειξη για το πεδίο εφαρμογής της συνεχούς θεωρίας, όπου είναι πλέον φανερό ότι στη μακροσκοπική θεωρία η πυκνότητα του υγρού σε έναν αγωγό μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, ενώ, όσο κατεβαίνουμε στη μικρο- και νανο-κλίμακα, η υπόθεση αυτή αρχίζει να επιδέχεται διαφορετικές ερμηνείες καθώς εμφανίζεται ανομοιογένεια του υγρού κοντά στο στερεό όριο των τοίχων.

Αν θεωρήσουμε αγωγούς με μη-επίπεδους τοίχους τότε το προφίλ πυκνότητας (ως μέση συνολική τιμή) θα έχει τη μορφή του Σχ. 2(β), όπου ο αριθμός p είναι πρακτικά ο αριθμός των προεξοχών στον άνω τοίχο (Σχ. 2(α)). Τα προφίλ πυκνότητας, γενικά, ακολουθούν το σχήμα του ορθογωνικού τοίχου. Το προφίλ ταχύτητας ((Σχ. 2(γ)) σε ένα κανάλι με προεξοχές επηρεάζεται μόνο στο άνω μισό του καναλιού όπου γίνεται αισθητή η παρουσία αυτών των προεξοχών. Αν

υπολογίσουμε το χρόνο για τον οποίο άτομα υγρού εντοπίζονται μέσα στις εσοχές του τοίχου, παρατηρούμε ότι όσο ο αριθμός των προεξοχών αυξάνεται, άτομα υγρού τα οποία είχαν προηγουμένως εντοπιστεί μέσα σε εσοχές τείνουν να παραμένουν στις εσοχές αυτές για περισσότερο χρόνο. Από τα παραπάνω, καταλήγουμε σε μια ξεκάθαρη απόδειξη ότι υπάρχουν άτομα υγρού τα οποία παγιδεύονται στο εσωτερικό των εσοχών του τοίχου με ανωμαλίες. Η επίδραση των ανωμαλιών είναι σημαντικότερη όσο το χαρακτηριστικό μήκος τους μειώνεται (το p αυξάνει).

Στο Σχ. 3(α) βλέπουμε ότι οι τιμές του συντελεστή διάχυσης αυξάνονται καθώς αυξάνεται το πλάτος του καναλιού. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί αν κάποιος λάβει υπόψη το γεγονός ότι στα μικρά κανάλια η επίδραση των τοιχωμάτων επεκτείνεται πρακτικά σχεδόν σε όλο το πλάτος τους. Ο αριθμός των προεξοχών επηρεάζει, επίσης, τις τιμές του συντελεστή διάχυσης αφού ο συντελεστής διάχυσης παρουσιάζει ελαφρά πτωτική συμπεριφορά όσο το p αυξάνεται. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τα προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας που συζητήθηκαν προηγουμένως.

Το ιξώδες (Σχ. 3(γ)) έχει μεγάλες τιμές στα μικρά κανάλια και η τιμή του μειώνεται για να φτάσει στην τιμή ισορροπίας πάνω από τα 8σ . Αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει η θερμική αγωγιμότητα (Σχ. 3(δ)), η έχει μικρές τιμές στα μικρά κανάλια και η τιμή της αυξάνεται για να φτάσει στην τιμή ισορροπίας πάνω από τα 8σ .

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, παρατηρούμε ότι η επίδραση της διάστασης είναι καθοριστική για τη συμπεριφορά του υγρού σε νανο-αγωγούς. Το υγρό παρουσιάζει ισχυρή ανομοιογένεια σε διαστάσεις κοντά στα 1-3 nm, προφίλ ταχύτητας που δεν έχει παραβολική συμπεριφορά, μικρό συντελεστή διάχυσης, μεγάλο ιξώδες και μικρή

θερμική αγωγιμότητα (όλες οι ποσότητες συγκρίνονται με τις τιμές τους σε ισορροπία).

Επιπλέον, είναι γεγονός ότι σε τοίχους με προεξοχές παρατηρήσαμε σημαντική επίδραση σε όλες τις ιδιότητες του υγρού, καθώς αποδείξαμε ότι υπάρχουν άτομα υγρού τα οποία παγιδεύονται στο εσωτερικό των εσοχών του τοίχου. Αποτέλεσμα της παγίδευσης των ατόμων είναι η μείωση της μέσης ταχύτητας του υγρού στις εσοχές, η μείωση του συντελεστή διάχυσης αλλά και η αύξηση του τοπικού ιξώδους.

Σχήμα 1. Ιδιότητες σε επίπεδους νανο-αγωγούς α) μοντέλο συστήματος, β) επίδραση της διάστασης στο προφίλ πυκνότητας, γ) επίδραση της διάστασης στο προφίλ ταχύτητας, δ) επίδραση της διάστασης στο ρυθμό παραμόρφωσης

Σχήμα 2. Ιδιότητες σε νανο-αγωγούς με προεξοχές στον άνω τοίχο α) μοντέλο συστήματος, β) επίδραση του αριθμού των προεξοχών στο προφίλ πυκνότητας, γ) επίδραση του αριθμού των προεξοχών στο προφίλ ταχύτητας, δ) επίδραση του αριθμού των προεξοχών στο χρόνο παραμονής ατόμων υγρού στις εσοχές.

Σχήμα 3. α) Συντελεστής διάχυσης ως συνάρτηση των διαστάσεων του αγωγού, α) συντελεστής διάχυσης ως συνάρτηση της τραχύτητας του άνω τοίχου, γ) ιξώδες ως συνάρτηση των διαστάσεων του αγωγού και δ) θερμική αγωγιμότητα ως συνάρτηση των διαστάσεων του αγωγού.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	9
1. ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ	13
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.2 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΑ	16
1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΑΠΛΟΥ ΥΓΡΟΥ	22
1.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗ.....	22
1.4.1 Περιοδικές οριακές συνθήκες	22
1.4.2 Μοντελοποίηση και προ-επεξεργασία	25
1.4.3 Υπολογιστικές λεπτομέρειες	27
1.4.4 Επεξεργασία	28
1.4.5 Σύστημα μονάδων.....	29
1.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....	30
1.6 ΣΥΝΔΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΜΕΣΟΥ	33
1.7 ΝΑΝΟ-ΡΟΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	36
2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΟΗΣ POISEUILLE ΣΕ ΝΑΝΟ-ΑΓΩΓΟΥΣ	39
2.1 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΧΩΡΟ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟ- ΚΑΙ ΝΑΝΟ-ΡΟΩΝ	39
2.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	41
2.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	46
2.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	48
2.4.1 Προφίλ πυκνότητας.....	48
2.4.2 Προφίλ ταχύτητας.....	55
2.4.3 Προφίλ ρυθμού παραμόρφωσης.....	59
2.4.4 Προφίλ θερμοκρασίας.....	61
3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΕΠΠΕΔΟΥΣ ΝΑΝΟ-ΑΓΩΓΟΥΣ	63
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	63
3.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	65
3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....	68
3.3.1 Συντελεστής διάχυσης.....	68
3.3.2 Ιξώδες (<i>shear viscosity</i>)	73
3.3.3 Θερμική αγωγιμότητα.....	75
4. ΡΟΗ ΣΕ ΚΑΝΑΛΙΑ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΟΡΘΟΓΩΝΙΚΕΣ ΠΡΟΕΞΟΧΕΣ	79
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	79
4.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	81
4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ.....	83
4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	84
4.4.1 Δυναμική ενέργεια	84
4.4.2 Προφίλ αριθμητικής πυκνότητας.....	86
4.4.3 Προφίλ ταχύτητας και μήκος ολίσθησης	89
4.5 ΧΡΟΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	92
5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΑΓΩΓΟΥΣ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΟΡΘΟΓΩΝΙΚΕΣ ΠΡΟΕΞΟΧΕΣ	95
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	95
5.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ.....	96
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	97
5.3.1 Συντελεστής διάχυσης	97
5.3.2 Συντελεστής ιξώδους	100
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	105
6.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	105
6.2 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΥΓΡΟΥ	106
6.3 ΠΡΟΦΙΛ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ.....	109
6.4 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ.....	110

6.5 ΪΞΩΔΕΣ.....	111
6.6 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	112
6.7 ΣΥΝΟΨΗ.....	113
6.8 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	115
6.9 ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	115
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	117
ΛΙΣΤΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	125
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	127
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	129

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Ζεύγος δυναμικού για άτομα Ar	17
Σχήμα 1.2. Περιοδικό σύστημα δύο διαστάσεων	24
Σχήμα 1.3. Συνθήκη ελάχιστης εικόνας	24
Σχήμα 1.4: Λογισμικό σε FORTRAN 90/95	27
Σχήμα 1.5. Λογισμικό σε MatLab	27
Σχήμα 1.6. Κατηγορίες Μοριακής Δυναμικής	30
Σχήμα 1.7. Σύστημα περιγραφής Μοριακής Δυναμικής Ισορροπίας	31
Σχήμα 1.8. Ένα σύστημα περιγραφής Μοριακής Δυναμικής εκτός Ισορροπίας	34
Σχήμα 1.9. Κατηγορίες προσομοίωσης ροών	35
Σχήμα 1.10. Εφαρμογές Μοριακής Δυναμικής στις προσομοιώσεις πολλαπλής κλίμακας	36
Σχήμα 1.11. Κλασικές αρχές που συνδέονται με τα νανο-ροϊκά συστήματα	37
Σχήμα 2.1. Το υπό εξέταση μοριακό σύστημα αργού-κρυπτού	42
Σχήμα 2.2. Χαρακτηριστική δομή fcc. Με γκρι αναπαρίστανται τα άτομα που είναι τοποθετημένα στο κέντρο κάθε έδρας του κύβου ενώ με μαύρο αυτά που είναι τοποθετημένα στις γωνίες.	42
Σχήμα 2.3. Διαχωρισμός του καναλιού σε n υπολογιστικά πεδία	47
Σχήμα 2.4. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας του συστήματος για αγωγούς πλάτους $\alpha)$ $h=0.9\text{nm}$, $\beta)$ $h=1.5\text{nm}$, $\gamma)$ $h=2.7\text{nm}$, $\delta)$ $h=6.3\text{nm}$ και $\epsilon)$ $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.	50
Σχήμα 2.5. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως του πλάτους του καναλιού για διάφορα κανάλια. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων	51
Σχήμα 2.6. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της εξωτερικής δύναμης για αγωγούς πλάτους $\alpha)$ $h=1.5\text{nm}$ και $\beta)$ $h=2.7\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.	51
Σχήμα 2.7. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της σταθεράς ελατηρίου για τα άτομα του τοίχου για αγωγούς πλάτους $\alpha)$ $h=0.9\text{nm}$, $\beta)$ $h=1.5\text{nm}$, $\gamma)$ $h=2.7\text{nm}$, $\delta)$ $h=6.3\text{nm}$ και $\epsilon)$ $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.	53
Σχήμα 2.8. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της αλληλεπίδρασης τοίχου/υγρού για αγωγούς πλάτους $\alpha)$ $h=0.9\text{nm}$, $\beta)$ $h=1.5\text{nm}$, $\gamma)$ $h=2.7\text{nm}$, $\delta)$ $h=6.3\text{nm}$ και $\epsilon)$ $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.	54
Σχήμα 2.9. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της μέσης πυκνότητας του υγρού για αγωγούς πλάτους $\alpha)$ $h=0.9\text{nm}$, $\beta)$ $h=1.5\text{nm}$, $\gamma)$ $h=2.7\text{nm}$, $\delta)$ $h=6.3\text{nm}$ και $\epsilon)$ $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.	54
Σχήμα 2.10. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της ακτίνας αποκοπής του συστήματος για αγωγό πλάτους $h=2.7\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.	55

- Σχήμα 2.11. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του συστήματος για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^ο βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων. _____ 56
- Σχήμα 2.12. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει του πλάτους της εξωτερικής δύναμης που εφαρμόζεται στο σύστημα για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^ο βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων. _____ 57
- Σχήμα 2.13. α) Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει του πλάτους του καναλιού. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^ο βαθμού και β) Μέγιστη ταχύτητα συναρτήσει του πλάτους του καναλιού. Οι κουκκίδες χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. _____ 57
- Σχήμα 2.14. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της τιμής της σταθεράς του τοίχου K για αγωγούς πλάτους α) $h=1.5\text{nm}$ και β) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^ο βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων. _____ 58
- Σχήμα 2.15. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της τιμής του λόγου αλληλεπίδρασης $\epsilon_{\text{ww}}/\epsilon_{\text{ff}}$ για αγωγούς πλάτους α) $h=2.7\text{nm}$ και β) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^ο βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων. _____ 58
- Σχήμα 2.16. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της μέσης πυκνότητας του υγρού για αγωγούς πλάτους α) $h=1.5\text{nm}$ και β) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^ο βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων. _____ 60
- Σχήμα 2.17. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της τιμής της ακτίνας αποκοπής r_{cut} για έναν αγωγό πλάτους $h=6.3\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^ο βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων. _____ 60
- Σχήμα 2.18. Προφίλ ρυθμού παραμόρφωσης συναρτήσει των α) T , β) F_{ext} , γ) h , δ) K , ε) $\epsilon_{\text{ww}}/\epsilon_{\text{ff}}$, ζ) ρ^* και η) r_c . Οι ευθείες γραμμές είναι οπτικός οδηγός. _____ 61
- Σχήμα 2.19. Προφίλ θερμοκρασίας α) για θερμοκρασίες συστήματος $T=100, 120$ και 150K . Επίσης, $h=6.3\text{nm}$, $F_{\text{ext}}=0.036\text{pN}$, $K=57.15\text{E}/\sigma^2$, $\epsilon_{\text{ww}}/\epsilon_{\text{ff}}=1.2$, $\rho^*=0.642$ και $r_c=2.5\sigma$ και β) όπως στο (α) αλλά για διάφορα πλάτη της F_{ext} , $T=120\text{K}$ και $h=17.1\text{nm}$. _____ 61
- Σχήμα 3.1. Διαχωρισμός των καναλιών σε επίπεδα (L1-L5) ανάλογα με το πλάτος του καναλιού. _____ 68
- Σχήμα 3.2. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε τρεις διαστάσεις από το οποίο υπολογίζονται οι τιμές του συντελεστή διάχυσης για κανάλι $h=0.9\text{nm}$ στους α) 100K , β) 120K και γ) 150K . _____ 68
- Σχήμα 3.3. Εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης στις τρεις διαστάσεις (x, y, z) για κανάλια $2.65 \leq h \leq 19\sigma$ στους α) 100K , β) 120K και γ) 150K (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός). _____ 72
- Σχήμα 3.4. Συντελεστής διάχυσης ως μέση τιμή στο χρόνο και το χώρο για κανάλια $2.65 \leq h \leq 19\sigma$ (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός). _____ 72
- Σχήμα 3.5. Ιξώδες στο επίπεδο L1 κατά πλάτος ενός $h=2.65\sigma$ καναλιού στους 100K , 120K και 150K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF). _____ 74
- Σχήμα 3.6. Ιξώδες σε επίπεδα (L1 - L4) κατά πλάτος ενός $h=7.9\sigma$ καναλιού στους 120K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF). Τα επίπεδα L1 και L4 είναι εφαπτομενικά στους τοίχους, τα L2 και L3 βρίσκονται στο εσωτερικό του καναλιού. _____ 74
- Σχήμα 3.7. Εκτίμηση του ιξώδους ως μέση τιμή στο χρόνο και το χώρο στους 100K , 120K και 150K για πλάτη καναλιών από 2.65 έως 18.58σ (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός). _____ 75

Σχήμα 3.8. Θερμική αγωγιμότητα στο επίπεδο L1 κατά πλάτος ενός $h=2.65\sigma$ καναλιού στους 100K, 120K και 150K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF).	77
Σχήμα 3.9. Θερμική αγωγιμότητα σε επίπεδα (L1 - L4) κατά πλάτος ενός $h=7.9\sigma$ καναλιού στους 120K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF). Τα επίπεδα L1 και L4 είναι εφαπτομενικά στους τοίχους, τα L2 και L3 βρίσκονται στο εσωτερικό του καναλιού.	77
Σχήμα 3.10. Εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας ως μέση τιμή στο χρόνο και το χώρο στους 100K, 120K και 150K για πλάτη καναλιών από 2.65 έως 18.58σ (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός).	77
Σχήμα 4.1. Μοντέλο συστήματος αγωγών με άνω τοίχο με ορθογωνικές ανωμαλίες, για $p=0$ έως 6. Στο κέντρο φαίνεται ο αντίστοιχος στις ίδιες διαστάσεις λείος αγωγός που χρησιμοποιείται για σύγκριση.	83
Σχήμα 4.2. Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας σε δύο διαστάσεις για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$	85
Σχήμα 4.3. Μέση συνολική αριθμητική πυκνότητα σε όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για $p=0$ έως 6. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν τα όρια πάνω και κάτω τοίχου, ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής.	86
Σχήμα 4.4. Μέση τοπική αριθμητική πυκνότητα στις προεξοχές, τις εσοχές αλλά και τις μεταβατικές περιοχές (μέσα/έξω και έξω/μέσα) όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν το όριο της εσοχής ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής.	88
Σχήμα 4.5. Διαγράμματα αριθμητικής πυκνότητας σε δύο διαστάσεις για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$	89
Σχήμα 4.6. Μέση συνολική ταχύτητα σε όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για $p=0$ έως 6. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν τα όρια πάνω και κάτω τοίχου, ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής. Οι πλήρεις γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός	89
Σχήμα 4.7. Μέση τοπική ταχύτητα στις προεξοχές, τις εσοχές αλλά και τις μεταβατικές περιοχές (μέσα/έξω και έξω/μέσα) όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν το όριο της εσοχής ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής. Οι πλήρεις γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής στα υπολογισμένα δεδομένα της ταχύτητας.	91
Σχήμα 4.8. Μήκος ολίσθησης ως συνάρτηση του p . Η διακεκομμένη γραμμή χρησιμοποιείται ως οπτικός οδηγός.	91
Σχήμα 4.9. (α) Υπολογισμός του μέσου χρόνου παγίδευσης για άτομα υγρού στις εσοχές ως συνάρτηση των τιμών του p και β) ένα παράδειγμα ενός παγιδευμένου και ενός ελεύθερα κινούμενου ατόμου υγρού στο επίπεδο xz (x^* και z^* είναι σε ανηγμένες συντεταγμένες). Τα σημεία- x αναπαριστούν τα στερεά τοιχώματα.	93
Σχήμα 5.1. Μέση τετραγωνική μετατόπιση σε επίπεδα κατά μήκος του καναλιού για (α) $p=1$, (β) $p=2$, (γ) $p=3$ και (δ) $p=6$.	98
Σχήμα 5.2. Συντελεστής διάχυσης σε κανάλια με $p=0$ έως 6 α) ως μέση τιμή σε επίπεδα κατά πλάτος του αγωγού ($D_{lay} = \frac{D_{x,lay} + D_{y,lay} + D_{z,lay}}{3}$), β) στη x -διεύθυνση $D_{x,lay}$ (ή, ισότιμα, $D_{y,lay}$), γ) στη z -διεύθυνση $D_{z,lay}$ και δ) ως λόγος συνιστωσών $D_{z,lay}/D_{y,lay}$ (ή, ισότιμα, $D_{z,lay}/D_{x,lay}$).	99
Σχήμα 5.3. Συντελεστής διάχυσης ως συνάρτηση του p . Οι κουκκίδες χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός	100
Σχήμα 5.4. Υπολογισμοί σε προεξοχές και εσοχές για $p=1$ α) Κινητικό μέρος του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης $J_{off-diag}^{kin}$, β) Δυναμικό μέρος $J_{off-diag}^{pot}$, γ) Συνολικός τανυστής $J_{off-diag}$ και δ) Ρυθμός	

παραμόρφωσης $\dot{\gamma}$ ως συνάρτηση του πλάτους του καναλιού. Οι γραμμές (...) συμβολίζουν τον κάτω τοίχο και το όριο των εσοχών, ενώ οι γραμμές (--) το όριο των προεξοχών.	102
Σχήμα 5.5. Προφίλ ιζώδους σε εσοχές και προεξοχές για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$. Οι γραμμές (...) συμβολίζουν τον κάτω τοίχο και το όριο των εσοχών, ενώ οι γραμμές (--) το όριο των προεξοχών.	102
Σχήμα 5.6. Συνολικό μέσο ιζώδες ως συνάρτηση του p (μήκος προεξοχών).	103
Σχήμα 6.1. Επίδραση της διάστασης στη συμπεριφορά των υγρών στη ροή Poiseuille	113
Σχήμα A1. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε δύο επίπεδα (L1 και L2) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=0.9nm$ στη α) x-διάσταση, β) y-διάσταση και γ) z-διάσταση	127
Σχήμα A2. Όπως στο Σχ. A1, αλλά στους 120K	127
Σχήμα A3. Όπως στο Σχ. A1, αλλά στους 150K	127
Σχήμα A4. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε τρία επίπεδα (L1-3) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=1.5nm$ στη α) x-διάσταση, β) y-διάσταση και γ) z-διάσταση	127
Σχήμα A5. Όπως στο Σχ. A4, αλλά στους 120K	127
Σχήμα A6. Όπως στο Σχ. A4, αλλά στους 150K	127
Σχήμα A7. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε τέσσερα επίπεδα (L1-4) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=2.7nm$ στη α) x-διάσταση, β) y-διάσταση και γ) z-διάσταση	127
Σχήμα A8. Όπως στο Σχ. A7, αλλά στους 120K	127
Σχήμα A9. Όπως στο Σχ. A7, αλλά στους 150K	127
Σχήμα A10. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε πέντε επίπεδα (L1-5) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=6.3nm$ στη α) x-διάσταση, β) y-διάσταση και γ) z-διάσταση	128
Σχήμα A11. Όπως στο Σχ. A10, αλλά στους 120K	128
Σχήμα A12. Όπως στο Σχ. A10, αλλά στους 150K	128

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ατομικοί παράμετροι αλληλεπίδρασης	21
Πίνακας 1.2. Μονάδες LJ για ένα σύστημα Μοριακής Δυναμικής	30
Πίνακας 2.1. Χαρακτηριστικά του υπό εξέταση συστήματος	43
Πίνακας 3.1. Συντελεστής διάχυσης σε επίπεδα κατά πλάτος του αγωγού (layers L1-L2) στις x-, y- και z- διευθύνσεις ($D_{lay,x}$, $D_{lay,y}$ και $D_{lay,z}$, αντίστοιχα), για έναν 2.65σ αγωγό στους 100K, 120K και 150K και $F_{ext}=1.8075 pN$.	70
Πίνακας 3.2. Όπως στον Πίνακα 3.1, αλλά για έναν 4.42σ αγωγό.	70
Πίνακας 3.3. Όπως στον Πίνακα 3.1, αλλά για έναν 7.9σ αγωγό.	70
Πίνακας 3.4. Όπως στον Πίνακα 3.1, αλλά για έναν 18.58σ αγωγό.	71

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μείωση της κλίμακας υλικών και συστημάτων σε νανο-διαστάσεις έχει αποτελέσει το κλειδί της εξέλιξης σε διάφορους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας την τελευταία δεκαετία. Η νανοτεχνολογία κατέστησε εφικτή την κατασκευή δομών και συστημάτων από άτομα και μόρια με νανο-σωματίδια, νανο-σωλήνες και νανο-επίπεδα. Από το πεδίο της νανοτεχνολογίας, οι νανο-ροές και τα νανο-ροϊκά συστήματα έχουν προβάλλει ως ένα σημαντικό υποπεδίο, με εφαρμογές πρωτίστως στο χώρο της βιο-ιατρικής, της περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας και της μικρομηχανικής. Για να αντιμετωπιστούν αυτές οι προκλήσεις, είναι πολύ σημαντικές οι πειραματικές μελέτες και οι τεχνικές κατασκευής, αλλά, προφανώς, η μελέτη συσκευών και υλικών στο μικρότερο δυνατό επίπεδο με αξιόπιστες τεχνικές προσομοίωσης μπορεί να προσφέρει μια χρήσιμη εικόνα σε φαινόμενα τα οποία δε μπορούν να μελετηθούν πειραματικά [1].

Μια προσομοίωση είναι ένα εργαλείο για να αξιολογηθεί μια θεωρία της στατιστικής μηχανικής. Επειδή μια προσομοίωση σε υπολογιστή παράγει γενικά ακριβή αποτελέσματα για ένα καθορισμένο μοριακό μοντέλο και επειδή οι μόνες προσεγγίσεις που γίνονται είναι αριθμητικής και όχι φυσικής φύσεως, οι υπολογισμοί μπορούν να γίνουν πιο ακριβείς με την προσομοίωση όλο και μεγαλύτερων συστημάτων σε ένα ευρύ χρονικό πεδίο [2]. Μια θεωρία θεωρείται επιτυχής όταν αναπαράγει τα πειραματικά αποτελέσματα και ανεπιτυχής στην αντίθετη περίπτωση.

Για συστήματα υγρών σε ισορροπία, είτε μονατομικών ή πιο σύνθετων δομών, η Μοριακή Δυναμική (*MD – Molecular Dynamics*) έχει προβάλλει ως η κυρίαρχη τεχνική προσομοίωσης στην ατομική κλίμακα. Η κύρια ιδέα πίσω από την κλασική Μοριακή Δυναμική είναι ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων και η επίλυση των εξισώσεων του Νεύτωνα για κάθε σωματίδιο έτσι ώστε να εξαχθούν οι

θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως η πίεση και οι ιδιότητες μεταφοράς (ιξώδες όγκου και διάτμησης, θερμική αγωγιμότητα κ.α.) [3-4]. Επιπλέον, η Μοριακή Δυναμική λειτουργεί συμπληρωματικά με τα πειράματα, καθώς αποτελεί ένα αξιόπιστο μέσο ανίχνευσης των μικροσκοπικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε ένα ατομικό σύστημα.

Για συστήματα εκτός ισορροπίας, όπως οι ροές υγρών, η Μοριακή Δυναμική Εκτός Ισορροπίας (*NEMD – Non-Equilibrium Molecular Dynamics*) αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο προσομοίωσης καθώς και μια εναλλακτική μέθοδο για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων μεταφοράς των υγρών. Κατά τα τελευταία χρόνια, οι τεχνικές Μοριακής Δυναμικής Εκτός Ισορροπίας έχουν κυριαρχήσει στο πεδίο της νανο-ροϊκής προσομοίωσης [5].

Η λεπτομερής εξερεύνηση και κατηγοριοποίηση όλων των πιθανών παραμέτρων οι οποίες δύνανται να επηρεάσουν τη δυναμική σε ένα νανο-ροϊκό σύστημα είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Στην ατομική κλίμακα, η επίδραση των διαστάσεων ενός αγωγού στα χαρακτηριστικά της ροής αναμένεται να είναι ιδιαίτερα σημαντική, ενώ η επίδραση των ατόμων των στερεών τοιχωμάτων, τα οποία περιορίζουν το υγρό, στα άτομα του υγρού δε μπορεί να αγνοηθεί. Ενδείξεις ότι η κλασική θεωρία καταρρέει στις μικρές διαστάσεις αγωγών (της τάξης κάποιων nm) υπάρχουν αρκετές στη βιβλιογραφία [6-12], δεν έχει όμως ακόμα υπάρξει μια ξεκάθαρη εικόνα που θα οδηγεί τους ερευνητές σε θεωρητικό αλλά και σε πειραματικό επίπεδο.

Οι ροές υγρών κοντά σε μια στερεή διεπιφάνεια στη νανοκλίμακα αναμένεται, επίσης, να επηρεάζονται και από τη φύση αυτής της επιφάνειας. Ο ορισμός μιας λείας επιφάνειας σε ατομικό επίπεδο δεν είναι απόλυτα ακριβής, αν κανείς λάβει υπόψη την ταλάντωση των ατόμων του στερεού που έρχεται σε επαφή με το υγρό αλλά και τη

διάταξη του στερεού στο χώρο. Η επίδραση των ανωμαλιών της επιφάνειας στα χαρακτηριστικά της ροής ενός υγρού στη νανοκλίμακα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και τα τελευταία χρόνια οι ερευνητές αρχίζουν να προσομοιώνουν μοντέλα ροϊκών συστημάτων, με τοίχους οι οποίοι παρουσιάζουν κάποια περιοδική ή τυχαία μορφή ανωμαλίας, τα οποία πλησιάζουν περισσότερο στην πραγματικότητα και δημοσιεύουν τα πρώτα αποτελέσματα.

Η κατάσταση είναι, επίσης, θολή όσον αφορά στον υπολογισμό των ιδιοτήτων μεταφοράς (συντελεστής διάχυσης, ιξώδες, θερμική αγωγιμότητα). Στους νανοαγωγούς, οι παραπάνω ιδιότητες μεταφοράς δε μπορούν να μετρηθούν με τις έως τώρα διαθέσιμες πειραματικές μεθόδους και η προσομοίωση με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής εντός και εκτός ισορροπίας παρουσιάζεται ως η μόνη εναλλακτική λύση. Η επίδραση των διαστάσεων αλλά κι οι δυνάμεις που ασκούν τα άτομα του τοίχου στο υγρό αναμένεται να παίζουν σημαντικό ρόλο σε κανάλια μικρού πλάτους, αλλά και σε μεγαλύτερα κανάλια, σε περιοχές κοντά στους τοίχους. Ο ακριβής υπολογισμός τους έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο από τη θεμελιώδη πλευρά της επιστήμης όσο και από την πλευρά των τεχνολογικών εφαρμογών, όπως είναι τα MEMS και τα NEMS (Micro- και Nano- Electronic Mechanical Systems), εφαρμογές Lab-on-chip, νανο-μείκτες κτλ.

Στο πρώτο Κεφάλαιο της διατριβής παραθέτουμε τις βασικές αρχές που διέπουν ένα σύστημα Μοριακής Δυναμικής ισορροπίας και το διαχωρίζουμε από ένα σύστημα Μοριακής Δυναμικής εκτός ισορροπίας. Ακολουθεί η ανάλυση των μαθηματικών εξισώσεων που χαρακτηρίζουν ένα σύστημα στη νανοκλίμακα και η κατάστρωση του μοντέλου προσομοίωσης σε υπολογιστή. Προσπαθούμε να εξηγήσουμε πως γίνεται το πέρασμα από την κλασική στην ατομιστική θεωρία και

αναφερόμαστε στις εφαρμογές των νανο-ροϊκών συστημάτων στην επιστήμη και την τεχνολογία.

Στο δεύτερο Κεφάλαιο εξετάζουμε τα χαρακτηριστικά της ροής Poiseuille ενός απλού υγρού, του αργού (Ar), σε επίπεδους νανο-αγωγούς πλάτους 0.9nm έως 17.1nm. Για κάθε κανάλι εξετάζεται η επίδραση παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, το πλάτος της εξωτερικής δύναμης που οδηγεί τη ροή, η πυκνότητα του υγρού αλλά και χαρακτηριστικά που συνδέονται με το μοντέλο και το στερεό τοίχωμα [13-14].

Στο τρίτο Κεφάλαιο υπολογίζουμε τις ιδιότητες μεταφοράς με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής εκτός Ισορροπίας σε επίπεδους νανο-αγωγούς πλάτους 0.9nm έως 6.3nm και παρουσιάζουμε λεπτομερή διαγράμματα για το συντελεστή διάχυσης, το ιξώδες και τη θερμική αγωγιμότητα, τόσο ως μέσες τιμές σε κάθε κανάλι στο χρόνο, όσο και ως τοπικές τιμές, σε επίπεδα κατά μήκος του αγωγού [15-17].

Στο τέταρτο Κεφάλαιο επεκτείνουμε τη χρήση του ατομικού μοντέλου με την κατασκευή διεπιφανειών τοίχου/υγρού που χαρακτηρίζονται από διαφόρων ειδών περιοδικές ορθογωνικές ανωμαλίες [18], ενώ οι ιδιότητες μεταφοράς για αγωγούς με τοιχώματα με περιοδικές ορθογωνικές ανωμαλίες αναλύονται και υπολογίζονται στο πέμπτο Κεφάλαιο [19].

Τέλος, στο έκτο Κεφάλαιο συνοψίζουμε τα αποτελέσματα της εργασίας και αναφερόμαστε στη συνεισφορά της στο γενικότερο χώρο των νανο-ροϊκών συστημάτων, προτείνουμε μελλοντικές επεκτάσεις και πιθανές εφαρμογές.

1. ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ

1.1 Εισαγωγή

Η Μοριακή Δυναμική αποτελεί μια δημοφιλή μέθοδο προσομοίωσης φυσικών φαινομένων στη νανοκλίμακα και για χρονικά διαστήματα κάποιων δεκάδων νανοδευτερολέπτων. Η χρήση της Μοριακής Δυναμικής είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη στη φυσική στερεάς κατάστασης, στη μικρο- και νανο-ρευστομηχανική, στην επιστήμη υλικών, στη φυσικοχημεία, στη μελέτη βιολογικών συστημάτων κτλ. Στο χώρο της ρευστομηχανικής, η Μοριακή Δυναμική είναι κατάλληλη για την προσομοίωση πολύ μικρών όγκων ροής υγρών σε αγωγούς, σε διαστάσεις της τάξης των 1-100nm. Είναι, ίσως, η πιο διαδεδομένη προσέγγιση για την προσομοίωση ροών στη νανοκλίμακα, όπου δεν είναι δεδομένο ότι ισχύουν οι εξισώσεις συνεχούς μέσου της κλασικής ρευστομηχανικής. Σε διαστάσεις λίγων νανόμετρων (1-2nm), έχει αποδειχθεί ότι οι εξισώσεις του συνεχούς μέσου καταρρέουν, ακόμα και για υγρά [1] και για την προσομοίωση της συμπεριφοράς του συστήματος χρειάζεται να θεωρηθεί η Μοριακή Δυναμική.

Η Μοριακή Δυναμική υπολογίζει τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων και επικεντρώνεται στην επίλυση των κλασικών εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα. Με την προσομοίωση του υπό εξέταση συστήματος, οι θέσεις και οι ταχύτητες των σωματιδίων είναι στη διάθεσή μας σε κάθε χρονικό βήμα της προσομοίωσης. Οι χρονοσειρές αυτές παράγουν μια ακολουθία σημείων στο χώρο των φάσεων ως συνάρτηση του χρόνου. Τα σημεία αυτά ανήκουν στην ίδια κατανομή και αντιστοιχούν σε διαφορετικές διαρθρώσεις του συστήματος και των αντίστοιχων ροπών τους. Μια κατανομή είναι μια συλλογή σημείων στο χώρο των φάσεων, η οποία ικανοποιεί τις συνθήκες μιας συγκεκριμένης θερμοδυναμικής κατάστασης. Διαφορετικές κατανομές, με διαφορετικές συνθήκες της θερμοδυναμικής κατάστασης

του συστήματος χρησιμοποιούνται συχνά στη Μοριακή Δυναμική. Ειδικότερα, διακρίνουμε:

- Μικροκανονική κατανομή (*Micro-canonical ensemble*, NVE), η οποία χαρακτηρίζεται από σταθερό αριθμό σωματιδίων N , σταθερό όγκο V και σταθερή ενέργεια E . Μια τέτοια κατανομή αναφέρεται σε ένα απομονωμένο σύστημα.
- Κανονική κατανομή (*Canonical ensemble*, NVT), η οποία είναι μια συλλογή όλων των συστημάτων, η θερμοδυναμική κατάσταση των οποίων χαρακτηρίζεται από σταθερό αριθμό σωματιδίων N , σταθερό όγκο V και σταθερή θερμοκρασία T .
- Ισοβαρής-ισοθερμική κατανομή (*Isobaric-isothermal ensemble*, NPT), η οποία χαρακτηρίζεται από σταθερό αριθμό σωματιδίων N , σταθερή πίεση P και σταθερή θερμοκρασία T .
- Μεγαλο-κανονική κατανομή (*Grand-canonical ensemble*, μ VT), η οποία χαρακτηρίζεται από σταθερή χημική ενέργεια μ , σταθερό όγκο V και σταθερή θερμοκρασία T .

Οι κινήσεις των σωματιδίων σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (για ένα σύστημα σε ισορροπία) οφείλονται στις ενδομοριακές δυνάμεις που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Σε μια κλασική προσομοίωση, το μοντελοποιημένο σύστημα που επιλέγεται αποτελείται από N σωματίδια, στα οποία εφαρμόζονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα της μορφής

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i \quad (1.1)$$

όπου, m_i η μάζα του ατόμου i , $\mathbf{a}_i = \partial^2 \mathbf{r}_i / \partial t^2$ το διάνυσμα της επιτάχυνσής του και \mathbf{F}_i η δύναμη που επιδρά στο άτομο i , και επιλύεται μέχρι οι ιδιότητες του συστήματος να μην αλλάζουν πλέον στο χρόνο. Όταν φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία, εκτελούνται οι απαραίτητοι υπολογισμοί. Τα πιο σημαντικά βήματα σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής είναι τα παρακάτω:

- *Αρχικοποίηση.* Πριν ξεκινήσει η προσομοίωση, αποδίδονται αρχικές θέσεις και ταχύτητες στα σωματίδια του συστήματος. Οι θέσεις μπορούν να επιλεγούν σε συμβατότητα με τη δομή την οποία θα προσομοιώσουμε.
- *Υπολογισμός δυνάμεων.* Σε κάθε χρονικό βήμα, εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και υπολογίζονται οι δυνάμεις λόγω αυτών των αλληλεπιδράσεων. Αυτό είναι το πιο χρονοβόρο βήμα στις τυπικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.
- *Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης.* Οι εξισώσεις κίνησης ολοκληρώνονται με τη χρήση αλγορίθμων οι οποίοι βασίζονται σε μεθόδους πεπερασμένων διαφορών. Το πιο γνωστό αλγοριθμικό σχήμα είναι αυτό του Verlet [20],

$$\mathbf{r}^{n+1} = 2\mathbf{r}^n - \mathbf{r}^{n-1} + \Delta t^2 \mathbf{a}(t) + O(\Delta t^4) \quad (1.2)$$

από το οποίο υπολογίζουμε τις ταχύτητες των σωματιδίων με τη σχέση

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (1.3)$$

- *Αποθήκευση δεδομένων και ανάλυση.* Στο τέλος κάθε χρονικού βήματος αποθηκεύονται οι θέσεις και οι ταχύτητες όλων των σωματιδίων, ενώ παράλληλα υπολογίζονται και αποθηκεύονται χρήσιμες ιδιότητες του συστήματος (π.χ., θερμοκρασία, πίεση, όγκος). Πολλές από τις ποσότητες που αποθηκεύονται χρησιμοποιούνται στο στάδιο της μετα-επεξεργασίας (post-processing) για εξαγωγή ιδιοτήτων της στατιστικής μηχανικής (π.χ., ιδιότητες μεταφοράς).

1.2 Αλληλεπίδραση και δυναμικά

Θεωρούμε την απλή περίπτωση ενός συστήματος που περιέχει N άτομα. Η δυναμική ενέργεια μπορεί να υποδιαιρεθεί σε όρους οι οποίοι εξαρτώνται από τις συντεταγμένες ξεχωριστών ατόμων, ζευγών ατόμων, τριών ατόμων κ.ο.κ.:

$$V = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.4)$$

Ο συμβολισμός $\sum_i \sum_{j<i}$ υποδηλώνει άθροισμα σε όλα τα διακριτά ζεύγη i και j χωρίς να μετρηθεί ένα ζεύγος δύο φορές (δηλαδή, το ζεύγος ij και το ji). Η ίδια αντιμετώπιση ισχύει και στην περίπτωση αλληλεπίδρασης τριών ατόμων κ.ο.κ. Ο πρώτος όρος στην Εξ. (1.7) αναπαριστά την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου (τους τοίχους του συστήματος, για παράδειγμα). Οι υπόλοιποι όροι αναπαριστούν σωματιδιακές αλληλεπιδράσεις. Ο δεύτερος όρος, u_2 , το δυναμικό ζεύγους, είναι ο πιο σημαντικός. Το δυναμικό ζεύγους εξαρτάται μόνο από το πλάτος της απόστασης

$r_{ij} = |r_i - r_j|$, έτσι θα μπορούσε να γραφεί ως $u_2(r_{ij})$. Στο Σχ. 1.1 φαίνεται μια εκτίμηση για το ζεύγος δυναμικού μεταξύ δύο ατόμων αργού (Ar), ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ τους.

Από το Σχήμα 1.1 παρατηρούμε ότι υπάρχει μια ελκυστική ελάττωση της ενδομοριακής αλληλεπίδρασης σε μεγάλες τιμές διαχωρισμού των σωματιδίων, βασικά λόγω της συσχέτισης μεταξύ των νεφών των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τα άτομα. Επιπρόσθετα, για φορτισμένα σωματίδια, όροι Coulomb θα ήταν παρόντες. Υπάρχει ένα αρνητικό βύθισμα υπεύθυνο για τη μοριακή έλξη σε συμπυκνωμένες φάσεις. Τέλος, παρατηρούμε ένα απότομα αυξητικό, αποθητικό τείχος στις μικρές αποστάσεις διαχωρισμού, λόγω της μη-συνδεδετικής επικάλυψης μεταξύ των νεφών των ηλεκτρονίων.

Σχήμα 1.1 Ζεύγος δυναμικού για άτομα Ar

Ο όρος u_3 στην εξίσωση (1.4), ο οποίος αναφέρεται σε τριπλέτες μορίων, είναι αδιαμφισβήτητα σημαντικός σε μεγάλες πυκνότητες υγρών. Παρόλα αυτά, ο όρος αυτός καθώς και οι όροι υψηλότερης τάξης, σπάνια χρησιμοποιούνται σε προσομοιώσεις με υπολογιστή λόγω του υψηλού υπολογιστικού φόρτου που συνεπάγονται. Η προσέγγιση με τις αλληλεπιδράσεις ζευγών παρέχει μια αξιοσημείωτα καλή περιγραφή των ιδιοτήτων ενός υγρού.

Στη βιβλιογραφία συναντάμε διάφορες περιπτώσεις αλληλεπιδράσεων μεταξύ σωματιδίων, με διαφορετικές εφαρμογές για το καθένα [21].

1. **Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones 12-6**, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα στην προσομοίωση με υπολογιστή (Σχ. 1.1),

$$u^{LJ}(r) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right) \quad (1.5)$$

το οποίο παρέχει μια ικανοποιητική περιγραφή των ιδιοτήτων υγρών, όπως το μείγμα από αργό, αν οι ποσότητες ε και σ επιλεγούν κατάλληλα. Το δυναμικό περιλαμβάνει μια μεγάλης κλίμακας ελκυστική ελάττωση της μορφής $-1/r^6$, ένα αρνητικό βύθισμα βάθους ε και ένα απότομα αυξανόμενο τείχος σε αποστάσεις ατόμων μικρότερες από $r \sim \sigma$. Το βάθος του βυθίσματος συχνά απαντάται σε μονάδες θερμοκρασίας ως ε/k_B , όπου k_B η σταθερά του Boltzman. Τιμές όπως $\varepsilon/k_B \approx 120$ και $\sigma \approx 0.34\text{nm}$ έρχονται σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές ιδιότητες του υγρού αργού. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων υπολογίζονται από την αρνητική βαθμίδα του δυναμικού LJ

$$F(r) = -\frac{du(r)}{dr} = 24\frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^7 \right] \quad (1.6)$$

2. **Δυναμικό τετραγωνικού βυθίσματος** (square-well potential). Αποτελεί ένα από τα απλούστερα ενδομοριακά δυναμικά στην αναπαράσταση των ιδιοτήτων των υγρών. Δίνεται από τη σχέση:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ \varepsilon, & \sigma \leq r \leq k\sigma \\ 0, & r > k\sigma \end{cases} \quad (1.7)$$

όπου k είναι κάποιο πολλαπλάσιο της διαμέτρου (σ) και ε ένα μέτρο της ελκυστικής αλληλεπίδρασης. Το δυναμικό αυτό αποτελεί μια εισαγωγική, καλή λύση στο πρόβλημα της μελέτης ατομικών συστημάτων.

3. **Δυναμικό Yukawa.** Περιγράφεται από τη σχέση:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -\varepsilon\sigma/re^{-z(r/\sigma-1)}, & r > \sigma, \end{cases} \quad (1.8)$$

όπου z είναι μια μεταβλητή παράμετρος. Η εξάρτηση από την αντίστροφη δύναμη της απόστασης σε αυτό το δυναμικό, δίνει τη δυνατότητα χρήσης του σε ιονικά συστήματα. Έχει αποδειχθεί ότι όταν $z = 1.8$, η συμπεριφορά του δυναμικού αυτού προσεγγίζει αυτή του Lennard-Jones 12-6.

4. **Δυναμικό WCA (Weeks-Chandler-Anderson).** Το δυναμικό αυτό είναι μια παραλλαγή του Lennard-Jones 12-6, στην οποία τα άτομα αλληλεπιδρούν μέσω μιας αποκοπής και μιας ολισθημένης συνάρτησης δυναμικού Lennard-Jones

$$u(r) = \begin{cases} 4\varepsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6) - u_{LJ}(r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (1.9)$$

όπου $r_c (= \sigma/2^{1/6})$ είναι μια απόσταση αποκοπής, $u_{LJ}(r_c)$ είναι η τιμή του δυναμικού Lennard-Jones στο σημείο αποκοπής και ε και σ είναι οι παράμετροι Lennard-Jones ενέργειας και απόστασης, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι σε αυτή την περίπτωση, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων είναι καθαρά απωθητικές. Επομένως, η χρήση του δυναμικού WCA συνίσταται στις περιπτώσεις όπου θέλουμε τα άτομα απλά να απωθούνται μεταξύ τους.

5. **Δυναμικό Buckingham.** Το δυναμικό δίνεται από τη σχέση

$$u(r) = A \exp(-Br) - \frac{C_6}{r^6} \quad (1.10)$$

όπου A , B και C_6 είναι εμπειρικοί παράμετροι. Η μεγάλη διαφορά από το δυναμικό Lennard-Jones είναι ότι ο απωθητικός όρος τώρα εξαρτάται εκθετικά από την απόσταση, γεγονός το οποίο μοιάζει να είναι πιο ρεαλιστικό στα ατομικά συστήματα. Ωστόσο, σε σχέση με το δυναμικό Lennard-Jones, το δυναμικό Buckingham είναι πιο δύσκολο στην υλοποίηση.

6. **Δυναμικό Coulomb.** Χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου είναι παρούσες ηλεκτροστατικές δυνάμεις, π.χ., σε ιόντα ή πολυατομικά μόρια με μερικά φορτία. Δίνεται από τη σχέση

$$u(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{q_1q_2}{r}, \quad (1.11)$$

όπου q_1, q_2 είναι τα φορτία των δύο μορίων και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Κάθε μικρής κλίμακας αλληλεπίδραση μπορεί να μοντελοποιηθεί με τη χρήση του δυναμικού Lennard-Jones 12-6. Στη βιβλιογραφία είναι διαθέσιμες κατάλληλες τιμές για τις παραμέτρους ενέργειας και απόστασης σε άτομα του ίδιου είδους. Κάποιες ενδεικτικές τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 [3].

Πίνακας 1.1: Ατομικοί παράμετροι αλληλεπίδρασης

Άτομο	ϵ/k_B (K)	σ (nm)
Αργό (Ar)	119.8	0.341
Κρυπτό (Kr)	164.0	0.383
Νέο (Ne)	47.0	0.272
Ήλιο (He)	10.2	0.228

Η ενεργειακή παράμετρος ϵ αυξάνει με τον ατομικό αριθμό, καθώς η πολικότητα ανεβαίνει. Το σ , επίσης, αυξάνει κατεβαίνοντας σε ένα σύνολο στον περιοδικό πίνακα, αλλά μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο με την αύξηση του πυρηνικού φορτίου. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων διαφορετικών ειδών σε διαφορετικά μόρια μπορούν να προσεγγιστούν χρησιμοποιώντας τους κανόνες ανάμειξης Lorentz-Berthelot [3]. Για παράδειγμα, σε ένα μείγμα Ar-Kr, θα είχαμε

$$\sigma_{ArKr} = \frac{1}{2}(\sigma_{ArAr} + \sigma_{KrKr}) \quad (1.7)$$

$$\epsilon_{ArKr} = \sqrt{\epsilon_{Ar} \epsilon_{Kr}} \quad (1.8)$$

1.3 Ορισμός ενός απλού υγρού

Στις περισσότερες προσομοιώσεις με Μοριακή Δυναμική στη βιβλιογραφία συναντάμε κυρίως τον όρο “απλό” (*simple*) υγρό. Παρόλο που δεν υπάρχει σαφής ορισμός για ένα απλό υγρό στη βιβλιογραφία, στις περισσότερες περιπτώσεις θεωρείται ως μια συλλογή ατόμων που αλληλεπιδρούν με δυναμικό LJ και η δυναμική του βασίζεται στην επίλυση των εξισώσεων του Νεύτωνα. Στην πράξη, κάποια ιδανικά υγρά (όπως το αργό) μπορούν να μοντελοποιηθούν με ακρίβεια ως απλά υγρά.

Η μελέτη των απλών υγρών σε σύγκριση με τη μελέτη “σύνθετων” (*complex*) υγρών (όπως, π.χ., νερό, ηλεκτρολύτες, διαλύματα πρωτεϊνών κτλ) έχει πολλά πλεονεκτήματα. Πρώτα απ’ όλα, το υπολογιστικό κόστος της ατομιστικής προσομοίωσης απλών υγρών είναι χαμηλότερο σε σύγκριση με τα σύνθετα υγρά, λόγω της ευκολότερης κατασκευής του δυναμικού LJ σε σύγκριση με τα πολύπλοκα ηλεκτροστατικά δυναμικά που απαιτούνται στα περισσότερα σύνθετα υγρά. Επιπλέον, η μελέτη απλών υγρών μπορεί να αποκαλύψει τη φυσική σημασία φαινομένων που σχετίζονται με τις ροές σε νανο-αγωγούς και το αποτέλεσμα μπορεί να αποτελέσει οδηγό για τη μελέτη των σύνθετων υγρών. Για παράδειγμα, η κατάρρευση των εξισώσεων NS σε κανάλια κάτω των 4σ (όπως θα δούμε και στο επόμενο κεφάλαιο) πρώτα αποδείχθηκε για ένα απλό υγρό [7] και στη συνέχεια επαληθεύτηκε για ηλεκτρο-οσμωτική μεταφορά σε κανάλια σιλικόνης [22].

1.4 Προσομοίωση σε υπολογιστή

1.4.1 Περιοδικές οριακές συνθήκες

Για να κατανοήσουμε τη σημασία της εφαρμογής περιοδικών οριακών συνθηκών, θεωρούμε το περιοδικό σύστημα δύο διαστάσεων στου Σχ. 1.2. (στην πραγματικότητα κάθε τετράγωνο αντιστοιχεί σε ένα κύβο στο χώρο). Θεωρούμε ότι

τα υπό μελέτη σωματίδια είναι τοποθετημένα στο κεντρικό τετράγωνο ενώ το τετράγωνο αυτό επαναλαμβάνεται στο χώρο για να δημιουργηθεί ένα άπειρο πλέγμα. Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, καθώς ένα μόριο κινείται εκτός του τετραγώνου, η περιοδική του εικόνα σε κάθε γειτονικό τετράγωνο κινείται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο. Έτσι, όταν ένα μόριο αφήνει το τετράγωνο, μια από τις εικόνες του θα εισέλθει και πάλι σε αυτό από την αντίθετη πλευρά. Η αριθμητική πυκνότητα του κεντρικού κουτιού (και όλου του συστήματος) διατηρείται σταθερή. Δεν είναι απαραίτητο να αποθηκεύουμε τις συντεταγμένες όλων των εικόνων (άπειρος αριθμός) σε μια προσομοίωση, αρκούν τα μόρια στο κεντρικό κουτί. Δεν υπάρχουν τοίχοι και επιφανειακά μόρια στα όρια του κεντρικού τετραγώνου. Το κουτί αυτό αποτελεί ένα βολικό σύστημα αξόνων για τη μέτρηση των συντεταγμένων των N μορίων.

Ας δούμε τώρα πως υπολογίζονται οι ιδιότητες ενός υγρού το οποίο υπόκειται σε περιοδικές οριακές συνθήκες. Η καρδιά ενός προγράμματος Μοριακής Δυναμικής περιλαμβάνει τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας μιας ορισμένης κατάστασης, καθώς και τον υπολογισμό όλων των δυνάμεων που ασκούνται σε όλα τα μόρια. Εάν θεωρήσουμε το μόριο 1, τότε αυτό θα δέχεται δυνάμεις από όλα τα υπόλοιπα μόρια σε ζεύγη, δηλαδή $N-1$ όροι αθροίσματος. Ακόμα, καταρχήν, θα πρέπει να συμπεριλάβουμε και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ατόμου 1 και όλων των εικόνων του στο σύστημα. Αυτός είναι άπειρος αριθμός όρων και είναι αδύνατο να υπολογιστεί στην πράξη. Για τον υπολογισμό μιας δυναμικής ενέργειας μικρής κλίμακας, μπορούμε να περιορίσουμε τα αθροίσματα με μια προσέγγιση. Αν θεωρήσουμε το μόριο 1 να καταλαμβάνει το κέντρο ενός κυβικού κουτιού, όμοιο με το κουτί που χρησιμοποιήσαμε για τις περιοδικές οριακές συνθήκες (Σχ. 1.3), το μόριο 1 αλληλεπιδρά με τα μόρια τα κέντρα των οποίων βρίσκονται μέσα σε αυτό το

κουτί. Αυτό η μέθοδος ονομάζεται *συνθήκη ελάχιστης εικόνας* (*minimum image convention*).

Σχήμα 1.2. Περιοδικό σύστημα δύο διαστάσεων

Ο υπολογισμός του δυναμικού, τώρα, αφορά $\frac{1}{2} N(N-1)$ όρους. Αποτελεί και πάλι αρκετό υπολογιστικό φόρτο για ένα πρόγραμμα προσομοίωσης. Μια περαιτέρω προσέγγιση βελτιώνει ακόμα περισσότερο τους υπολογισμούς. Η μεγαλύτερη επίδραση στις δυνάμεις και τη δυναμική ενέργεια προέρχεται από άτομα γειτονικά στο άτομο ενδιαφέροντος, και, για μικρής κλίμακας δυνάμεις, εφαρμόζουμε κανονικά μια σφαιρική ακτίνα αποκοπής. Αυτό σημαίνει ότι το ζεύγος δυναμικού $u(r)$ είναι ίσο με το μηδέν για $r \geq r_c$, όπου r_c η ακτίνα αποκοπής.

Σχήμα 1.3. Συνθήκη ελάχιστης εικόνας

Ο υπολογισμός του δυναμικού, τώρα, αφορά $\frac{1}{2} N(N-1)$ όρους. Αποτελεί και πάλι αρκετό υπολογιστικό φόρτο για ένα πρόγραμμα προσομοίωσης. Μια περαιτέρω προσέγγιση βελτιώνει ακόμα περισσότερο τους υπολογισμούς. Η μεγαλύτερη επίδραση στις δυνάμεις και τη δυναμική ενέργεια προέρχεται από άτομα γειτονικά στο άτομο ενδιαφέροντος, και, για μικρής κλίμακας δυνάμεις, εφαρμόζουμε κανονικά μια σφαιρική ακτίνα αποκοπής. Αυτό σημαίνει ότι το ζεύγος δυναμικού $u(r)$ είναι ίσο με το μηδέν για $r \geq r_c$, όπου r_c η ακτίνα αποκοπής.

Σε μια προσομοίωση Lennard-Jones συχνά χρησιμοποιείται ακτίνα αποκοπής $r_c=2.5\sigma$. Το μειονέκτημα από τη χρήση της αποκοπής είναι ότι οι θερμοδυναμικές και οι υπόλοιπες ιδιότητες του υγρού δε θα είναι πλέον ακριβώς οι ίδιες με την περίπτωση όπου δε θα υπήρχε αποκοπή. Η ακτίνα αποκοπής δε θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από $\frac{1}{2} L$ για να υπάρχει συμφωνία με τη συνθήκη ελάχιστης εικόνας.

1.4.2 Μοντελοποίηση και προ-επεξεργασία

Η μικροσκοπική κατάσταση ενός συστήματος μπορεί να ορισθεί με όρους θέσεων και ροπών των συστατικών του σωματιδίων. Με την προσέγγιση των Born-Openheimer, είναι δυνατό να εκφράσουμε τη Χαμιλτονιανή ενός συστήματος ως συνάρτηση των πυρηνικών μεταβλητών, χωρίς να λάβουμε υπόψη τη (γρήγορη) κίνηση των ηλεκτρονίων. Με την περαιτέρω προσέγγιση ότι μια κλασική περιγραφή είναι αρκετή, μπορούμε να γράψουμε τη Χαμιλτονιανή H ενός συστήματος N σωματιδίων ως άθροισμα συναρτήσεων κινητικής και δυναμικής ενέργειας του συνόλου των συντεταγμένων \mathbf{q}_i και ορμών \mathbf{p}_i κάθε μορίου i [3]. Υιοθετώντας το συμβολισμό

$$\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (1.14\alpha)$$

$$\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (1.14\beta)$$

έχουμε

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E_K(\mathbf{p}) + u(\mathbf{q}) \quad (1.15)$$

Οι γενικευμένες συντεταγμένες \mathbf{q} μπορούν απλά να είναι το σύνολο των καρτεσιανών συντεταγμένων \mathbf{r}_i κάθε ατόμου στο σύστημα, ενώ η ποσότητα \mathbf{p} είναι το

κατάλληλο σύνολο των συζυγών ορμών. Η κινητική ενέργεια E_K έχει συνήθως τη μορφή

$$E_K = \sum_{i=1}^N \sum_a p_{ia}^2 / 2m_i \quad (1.16)$$

όπου m_i η μοριακή μάζα και ο δείκτης a αντιστοιχεί στις διάφορες συνιστώσες (x, y, z) της ροπής του μορίου i . Η δυναμική ενέργεια u περιλαμβάνει τη χρήσιμη πληροφορία που αφορά τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Θεωρώντας ότι η δυναμική ενέργεια έχει μια καλή, λογική συμπεριφορά, είναι δυνατό να κατασκευαστεί από το H μια εξίσωση κίνησης (σε μορφή Hamilton, σε μορφή Lagrange ή σε μορφή Newton) η οποία θα χαρακτηρίζει όλη τη χρονική εξέλιξη του συστήματος και τις μηχανικές ιδιότητές του. Γενικά, η επίλυση μιας τέτοιας εξίσωσης θα περιλάμβανε τον υπολογισμό, από το u , των δυνάμεων \mathbf{F}_i και των ροπών $\boldsymbol{\tau}_i$ που επιδρούν στα μόρια.

Επομένως, στη γενική περίπτωση, η Χαμιλτονιανή H (ή η δυναμική ενέργεια u) αποτελεί τη βασική είσοδο σε ένα πρόγραμμα υπολογιστικής προσομοίωσης. Η προσέγγιση που χρησιμοποιείται ευρέως είναι ο διαχωρισμός της δυναμικής ενέργειας σε όρους που αφορούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο, τριών ή και περισσότερων σωματιδίων.

Ένα μπλοκ διάγραμμα του λογισμικού που αναπτύχθηκε για την προσομοίωση ατομικών συστημάτων με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής φαίνεται στα Σχήματα 1.4 και 1.5. Ο κύριος κορμός υπολογισμού εκτελείται σε γλώσσα δομημένου προγραμματισμού FORTRAN 90/95, η οποία πλέον έχει ενσωματώσει πολλά χρήσιμα στοιχεία από τον αντικειμενοστραφή προγραμματισμό και έχει ξεπεράσει πολλές από τις δυσκολίες της προηγούμενης έκδοσης FORTRAN 66 ή 77. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και το σχεδιασμό των μεγεθών χρησιμοποιείται λογισμικό MatLab.

Οι προσομοιώσεις με υπολογιστή συνήθως εκτελούνται για ένα σχετικά μικρό αριθμό σωματιδίων (π.χ., $10 \leq N \leq 10000$). Το μέγεθος του συστήματος περιορίζεται από την ταχύτητα εκτέλεσης του προγράμματος αλλά και τη διαθέσιμη δυνατότητα αποθήκευσης στον υπολογιστή. Γενικά, ο χρόνος που απαιτείται για τον υπολογισμό των δυνάμεων/ενέργειας του συστήματος είναι αυτός που καθορίζει και τη συνολική διάρκεια ενός προγράμματος προσομοίωσης. Ο χρόνος αυτός είναι ανάλογος του N^2 . Επομένως, γίνεται σαφές ότι μικρότερα συστήματα σωματιδίων εκτελούνται πιο γρήγορα. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, δεδομένης της ανάπτυξης παράλληλων αλγορίθμων και της ολοένα αυξανόμενης ισχύος των υπολογιστικών συστημάτων [23], μας δόθηκε η δυνατότητα να μελετήσουμε μεγαλύτερα και πιο πολύπλοκα συστήματα με Μοριακή Δυναμική.

Σχήμα 1.4: Λογισμικό σε FORTRAN 90/95

Σχήμα 1.5. Λογισμικό σε MatLab

1.4.3 Υπολογιστικές λεπτομέρειες

Κατά τη δημιουργία ενός μοντέλου προσομοίωσης με Μοριακή Δυναμική χρειάζεται προσεκτική επιλογή των παραμέτρων που θα χρησιμοποιηθούν. Οι διάφορες παράμετροι του προγράμματος επηρεάζουν σημαντικά τόσο την ακρίβεια όσο και την ταχύτητα εκτέλεσης του προγράμματος [1].

- *Μέγεθος χρονικού βήματος.* Θα ήταν επιθυμητό να χρησιμοποιούσαμε όσο πιο μεγάλο χρονικό βήμα μπορούμε σε μια προσομοίωση έτσι ώστε να είμαστε σε θέση να εξερευνήσουμε για περισσότερο χρόνο το σύστημά μας. Όμως, αφού

βασίζομαστε στην αποκοπή όρων από τη σειρά Taylor (Εξ. (1.4-5)) για να υπολογίσουμε θέσεις και ταχύτητες σωματιδίων, το χρονικό βήμα θα έπρεπε να είναι ελάχιστο έτσι ώστε να επιτύχουμε σχετικά καλή ακρίβεια. Τυπικές τιμές για το χρονικό βήμα μιας προσομοίωσης σε Μοριακή Δυναμική είναι περίπου στα 1-2fs.

- *Ακτίνα αποκοπής.* Η πιο απαιτητική σε χρόνο διεργασία σε ένα πρόγραμμα Μοριακής Δυναμικής είναι ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Μια κοινή πρακτική είναι ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μόνο σε μια περιοχή γύρω από κάθε σωματίδιο (γύρω από την ακτίνα συχνότητα αποκοπής r_{cut}) και η παράλειψη των αλληλεπιδράσεων σε απόσταση μεγαλύτερη της r_{cut} . Μια τέτοια πρακτική είναι αποτελεσματική στη μελέτη απλών υγρών (όπως, π.χ., σε μείγμα αργού ή κρυπτού), σε περιπτώσεις, όμως, όπου υπάρχουν και ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεγάλου εύρους (όπως, π.χ., στο νερό) χρειάζεται και η συνδρομή συμπληρωματικών μεθόδων (π.χ., η μέθοδος Ewald).
- *Περιοδικές συνθήκες.* Η χρήση των περιοδικών συνθηκών προσομοιώνει ένα σύστημα το οποίο στην ουσία είναι απομονωμένο, καθώς δεν έχει όρια ή τοίχους. Αν κάποιος θελήσει να προσομοιώσει μη-περιοδικά συστήματα (όπως, π.χ., ένα διαλύτης ή άλλα υγρά), η ίδια η περιοδικότητα μπορεί να αποφέρει σφάλματα όταν θέλουμε να συγκρίνουμε ιδιότητες σε διαφορετικού μεγέθους συστήματα.

1.4.4 Επεξεργασία

Η αποθήκευση παραμέτρων όπως οι τροχιές, οι ταχύτητες ή οι δυνάμεις των σωματιδίων γίνεται πιο απαιτητική για μεγάλο αριθμό ατόμων και για μεγάλους

χρόνους προσομοίωσης. Για ιδιότητες οι οποίες απαιτούν μεγάλη στατιστική ακρίβεια λόγω μεγάλων διακυμάνσεων (όπως, π.χ., η ταχύτητα) είναι απαραίτητη η αποθήκευσή τους σχεδόν σε κάθε χρονικό βήμα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αρχεία μεγάλης χωρητικότητας και δυσκολότερης επεξεργασίας.

Από την άλλη, πολλές φορές είναι επιθυμητό να υπολογίζονται ιδιότητες του υγρού τοπικά σε μικρές περιοχές στο εσωτερικό ενός συστήματος για να μπορούμε να πάρουμε τη γενική εικόνα (όπως, π.χ., στο προφίλ πυκνότητας). Ο αριθμός των περιοχών στις οποίες θα διαχωριστεί το σύστημά μας επηρεάζει το υπολογιστικό κόστος (πολλές περιοχές – καλύτερη ανάλυση – κίνδυνος στατιστικού σφάλματος – μεγάλο κόστος) αλλά και την ακρίβεια (λίγες περιοχές – μικρότερη ανάλυση – μικρότερη ακρίβεια).

1.4.5 Σύστημα μονάδων

Ένα σημαντικό θέμα κατά τη μελέτη συστημάτων με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής είναι ο καθορισμός από την αρχή του συστήματος μονάδων που θα επιλεγεί. Οι διαστάσεις του συστήματος (angstrom), οι ταχύτητες (angstrom/ps), ο χρόνος (ps ή fs) κτλ. δυσκολεύουν την επιλογή ενός μετρικού συστήματος (όπως το SI, για παράδειγμα) επειδή απαιτούν την εκτέλεση αριθμητικών πράξεων με υψηλή ακρίβεια από το υπολογιστικό σύστημα που επιλέγεται. Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται σε ένα σύστημα LJ συνήθως είναι σε ανηγμένη μορφή, η οποία βασίζεται στα χαρακτηριστικά του σωματιδίου που προσομοιώνεται και στις παραμέτρους του δυναμικού LJ. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται ο συμβολισμός των ανηγμένων μονάδων για κάποια ενδεικτικά μεγέθη που θα χρησιμοποιήσουμε σε σχέση με τις τυπικές μονάδες των μεγεθών που θα χρησιμοποιούσαμε σε αυτές τις διαστάσεις. Με βάση τις παραμέτρους ϵ και σ του δυναμικού LJ μπορούμε να

εξάγουμε τις μονάδες για όποιο μέγεθος μας ενδιαφέρει. Σημειώνεται ότι m είναι η μάζα του σωματιδίου που προσομοιώνουμε και k_B η σταθερά του Boltzman.

Πίνακας 1.2. Μονάδες LJ για ένα σύστημα Μοριακής Δυναμικής

Παράμετρος	Τυπικές μονάδες	LJ μορφή
Θερμοκρασία	$T / (\text{K})$	$T^* = k_B T / \epsilon$
Χρόνος	$t / (\text{ps})$	$t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}$
Μήκος	$l / (\text{nm})$	$l^* = l / \sigma$
Ταχύτητα	$v / (\text{cm/s})$	$v^* = v \sqrt{\frac{\epsilon}{m}}$
Δύναμη	$F / (\text{pN})$	$F^* = F \sigma / \epsilon$

1.5 Κατηγορίες Μοριακής Δυναμικής

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες προσομοιώσεων που μπορούν να υλοποιηθούν με Μοριακή Δυναμική, οι προσομοιώσεις με Μοριακή Δυναμική Ισορροπίας (Equilibrium Molecular Dynamics – EMD) και οι προσομοιώσεις με Μοριακή Δυναμική εκτός Ισορροπίας (Non-Equilibrium Molecular Dynamics - NEMD). Στο Σχ. 1.6 παρουσιάζεται ένα μπλοκ διάγραμμα των δύο μεγάλων αυτών κατηγοριών. Στην περίπτωση ρευστών σε ισορροπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος EMD, ενώ σε περιπτώσεις τόσο ισορροπίας όσο και ροής υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί η NEMD [4].

Σχήμα 1.6. Κατηγορίες Μοριακής Δυναμικής

Για ένα σύστημα N αλληλεπιδρόντων σωματιδίων σε έναν όγκο V (Σχ. 1.7), στη μικροκανονική (NVE) κατανομή (σταθερός αριθμός σωματιδίων N , σταθερός όγκος V , σταθερή ενέργεια E) και με απουσία εξωτερικών δυνάμεων, η συνολική ενέργεια του συστήματος διατηρείται στο χρόνο (Εξ. (1.15)) Σε κάθε χρονική στιγμή η θέση κάθε ατόμου καθορίζεται από την εξίσωση κίνησης (Εξ. (1.1)). Για ένα τρισδιάστατο σύστημα πρέπει να λύσουμε $3N$ συζευγμένες διαφορικές εξισώσεις δευτέρου βαθμού. Γνωρίζοντας τις ταχύτητες και τις θέσεις των ατόμων μπορούμε να υπολογίσουμε μέσω εξισώσεων της στατιστικής μηχανικής ποσότητες οι οποίες είναι συγκρίσιμες με μακροσκοπικά μετρήσιμες ποσότητες. Οι ποσότητες αυτές μπορούν να υπολογιστούν ως μέσες ποσότητες στο χρόνο βάσει της εργοδικής υπόθεσης.

Σχήμα 1.7. Σύστημα περιγραφής Μοριακής Δυναμικής Ισορροπίας

Μερικές από τις ποσότητες που μπορεί κανείς να υπολογίσει είναι η θερμοκρασία, η οποία υπολογίζεται από τη σχέση

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (1.17)$$

και η πίεση

$$P = \frac{N}{V} k_B T - \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (1.18)$$

όπου το σύμβολο $\langle \rangle$ υποδηλώνει χρονικό μέσο όρο ενώ v_i και m_i είναι αντίστοιχα η ταχύτητα και η μάζα του σωματιδίου i . k_B είναι η σταθερά του Boltzmann.

Το ερώτημα που τίθεται από τη θεωρία γραμμικής απόκρισης (Linear response theory) [24] είναι: εάν έχουμε ένα σύστημα με χαμιλτονιανή H_o να υπολογίσουμε την μεταβολή σε μια δυναμική μεταβλητή $B(t)$ η οποία προκαλείται από μια εξωτερική δύναμη $F_{ext}(t)$ η οποία εφαρμόζεται σε κάποια στιγμή $t=0$ και της οποίας η επίδραση μπορεί να εκφραστεί σε όρους ατομικών θέσεων και ταχυτήτων ως

$$H = H_o - A(\mathbf{r}, \mathbf{p})F_{ext}(t) \quad (1.19)$$

όπου η ποσότητα A περιγράφει αλληλεπιδράσεις σε όρους θέσεων και ταχυτήτων των σωματιδίων του συστήματος.

Η βηματική συνάρτηση (step function) είναι μια πιθανή μορφή διαταραχής αλλά μπορεί κανείς να θεωρήσει και άλλες μορφές όπως ημιτονοειδή ή συνάρτηση δέλτα. Θεωρώντας ότι η επίδραση της F_{ext} είναι μικρή, ώστε να επιτρέπει μια περιγραφή στο πλαίσιο της γραμμική θεωρίας απόκρισης (linear response theory), μια ανάλυση βασισμένη στην εξίσωση Liouville καταλήγει στην σχέση

$$\langle B(t) \rangle - \langle B(0) \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_0^t \langle B(t-t') A(0) \rangle_0 F_{ext}(t') dt' \quad (1.20)$$

Το αποτέλεσμα ισχύει στο όριο $F_{ext} \rightarrow 0$ όπου το $\langle \rangle_0$ συμβολίζει μια μέση ποσότητα ισορροπίας σε ένα αδιατάρακτο σύστημα. Η ύπαρξη της διαταραγμένης χαμιλτονιανής H δεν απαιτείται ώστε να ισχύει το αποτέλεσμα [25]. Εάν για παράδειγμα οι εξισώσεις κίνησης είναι

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{p}_i / m + \mathbf{C}_i(\mathbf{r}, \mathbf{p}) F_{ext}(t) \quad (1.21)$$

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{D}_i(\mathbf{r}, \mathbf{p}) F_e(t) \quad (1.22)$$

τότε το A στην εξίσωση (1.20) αντικαθίσταται με το $-J$, όπου το $-J$ προκύπτει από την

$$\dot{H}_o = \sum_i (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i / m - \dot{\mathbf{r}}_i \mathbf{F}_i) = \sum_i (-\mathbf{p}_i \mathbf{D}_i / m + \mathbf{F}_i \mathbf{C}_i) F_e(t) = -J(\mathbf{r}, \mathbf{p}) F_e(t) \quad (1.23)$$

Δεδομένου ότι η δύναμη F_e παράγει μηχανικό έργο στο σύστημα η θερμοκρασία αυξάνεται. Για να αποφύγουμε το πρόβλημα [26] βάζουμε ένα θερμοστάτη προσθέτοντας έναν όρο $a \mathbf{p}_i$ στην εξίσωση (1.22). Επιτυγχάνει κανείς σταθερή κινητική ενέργεια με την χρήση του πολλαπλασιαστή Lagrange

$$a = -\sum_i (\mathbf{F}_i + \mathbf{D}_i F_e) \mathbf{p}_i / \sum_i \mathbf{p}_i^2 \quad (1.24)$$

Η μεθοδολογία της NEMD είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν έχουμε ροές που οφείλονται σε διάφορες μορφές εξωτερικής δύναμης όπως βαρύτητα, διαφορά πίεσης, κάποιο ηλεκτροστατικό πεδίο στην περίπτωση φορτισμένων σωματιδίων κλπ., όπως θα δούμε εκτενέστερα στα επόμενα κεφάλαια. Ένα σύστημα NEMD παρουσιάζεται στο Σχ. 1.8.

1.6 Σύνδεση με τη μακροσκοπική θεωρία του συνεχούς μέσου

Το πέρασμα από τις μικροσκοπικές στις μακροσκοπικές μεθόδους ανάλυσης παρουσιάζει θεμελιώδεις εννοιολογικές, μεθοδολογικές και πρακτικές δυσκολίες. Η

κλασική σχετικιστική ρευστομηχανική και μεταφορά θερμότητας βασίζονται στην υπόθεση του συνεχούς μέσου, την υπόθεση της τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας και τους σχετικούς νόμους διατήρησης της μάζας, ορμής και ενέργειας. Για νευτώνεια υγρά, η αρχή διατήρησης της ορμής, συνδεδεμένη με ένα γραμμικό καταστατικό νόμο όπου οι τάσεις είναι γραμμικές συναρτήσεις του ρυθμού παραμόρφωσης, οδηγούν στις εξισώσεις Navier-Stokes (NS). Αν κάποια από αυτές τις θεμελιώδεις υποθέσεις καταρριφθεί, θα προκύψει μια απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων της ατομιστικής προσομοίωσης και τις προβλέψεις της συνεχούς θεωρίας [27-28].

Σχήμα 1.8. Ένα σύστημα περιγραφής Μοριακής Δυναμικής εκτός Ισορροπίας

Μελέτες απλών υγρών με δυναμικό LJ έχουν καταλήξει στο γεγονός ότι, σε σχέση με το κρίσιμο πλάτος του καναλιού, η ροϊκή συμπεριφορά (π.χ., μεταφορά θερμότητας ή διάχυση) μπορεί είτε να αποκλίνει σημαντικά από την κλασική θεωρία του συνεχούς μέσου είτε να προσομοιάζει πολύ με τη μεταφορά ενός υγρού σε ισορροπία από την κλασική θεωρία. Οι παρατηρήσεις αυτές προέρχονται από το γεγονός ότι, όταν τα άτομα είναι περιορισμένα σε ένα κανάλι, το υγρό δε μπορεί πλέον να θεωρηθεί ομογενές επειδή δημιουργούνται ισχυρές αυξομειώσεις στην πυκνότητα κοντά στο στερεό όριο. Επομένως, η δυναμική συμπεριφορά του υγρού διαφέρει σημαντικά από ένα υγρό σε ισορροπία.

Μια σύνοψη των πιθανών μεθόδων προσομοίωσης ροών στο ατομιστικό και στο συνεχές επίπεδο για υγρά και αλλά και για αέρια δίνεται στο Σχ. 1.9. Οι

προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στα υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο για περιορισμένο χρονικό διάστημα προσομοίωσης και για σχετικά μικρά μεγέθη συστήματος λόγω της υψηλής υπολογιστικής απαίτησης σε σχέση με την υπολογιστική πολυπλοκότητα των διακριτοποιήσεων της συνεχούς θεωρίας. Οι μέθοδοι μοντελοποίησης πολλαπλής κλίμακας (multiscale modeling) τόσο στο χρόνο όσο και στο χώρο μπορούν να ανταπεξέλθουν αυτής της δυσκολίας.

Σχήμα 1.9. Κατηγορίες προσομοίωσης ροών

Οι βασικές ιδέες πίσω από μια μοντελοποίηση πολλαπλής κλίμακας είναι οι παρακάτω:

1. Για να προσομοιώσουμε ένα πρόβλημα μεγάλου μεγέθους, πρώτα στήνουμε ένα βοηθητικό, μικρότερο σύστημα και χρησιμοποιούμε τις ίδιες αρχικές συνθήκες με το αρχικό πρόβλημα.
2. Εκτελούμε προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής στο μικρό σύστημα.
3. Τα αποτελέσματα της Μοριακής Δυναμικής ενσωματώνονται στο μεγάλο σύστημα και η επίλυση συνεχίζεται με προσομοίωση της συνεχούς θεωρίας.

Για παράδειγμα, η θεωρία του συνεχούς μέσου θεωρεί ότι το ιξώδες σε έναν αγωγό είναι σταθερό σε κάθε σημείο του [16], ακόμα και κοντά στους τοίχους. Παρόλα αυτά, στις μικρές διαστάσεις οι προσομοιώσεις έχουν δείξει ότι το ιξώδες αυξάνεται σε περιοχές κοντά στα στερεά τοιχώματα [15, 29, 30]. Για να πάρουμε μια

εικόνα για τη διακύμανση του ιξώδους μέσα σε έναν αγωγό (σε διαστάσεις της συνεχούς θεωρίας) μπορούμε να εκτελέσουμε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε έναν αντίστοιχο νανο-αγωγό και στη συνέχεια να ενσωματώσουμε τις τιμές του ιξώδους στις εξισώσεις του συνεχούς μέσου (Σχ. 1.10).

Σχήμα 1.10. Εφαρμογές Μοριακής Δυναμικής στις προσομοιώσεις πολλαπλής κλίμακας

1.7 Νανο-ροϊκά συστήματα

Τα νανο-ροϊκά συστήματα (nanofluidics) συχνά αναφέρονται στη μελέτη και την εφαρμογή ροών υγρών μέσα και γύρω από νανο-αντικείμενα. Η μελέτη των νανο-ροϊκών συστημάτων γνώρισε τεράστια άνθηση μετά τη δεκαετία του '90, με την ανακάλυψη και την εφαρμοσιμότητα τεχνολογιών για την επίβλεψη και τη δημιουργία νανο-δομών (για παράδειγμα, AFM – Atomic Force Microscope, STM – Scanning Tunneling Microscope, λιθογραφία κτλ.).

Οι βάσεις της θεωρίας των νανο-ροϊκών συστημάτων προέρχονται από ένα μεγάλο εύρος της επιστήμης και της τεχνολογίας και είναι ιδιαίτερα σημαντική η γνώση των κλασικών αρχών για την κατανόηση και την εξέλιξη της νέας πραγματικότητας [31]. Στο Σχ. 1.11 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα το οποίο αποτυπώνει ένα μεγάλο αριθμό κλασικών θεωριών από τις οποίες μπορεί να αντληθεί γνώση για τα νανο-ροϊκά συστήματα.

Όπως είναι φανερό, το πεδίο εφαρμογής των νανο-ροϊκών συστημάτων είναι τεράστιο. Από την πλευρά της επιστήμης της πληροφορικής, μπορεί να θεωρηθεί ότι μικροσκοπικοί όγκοι υγρού μεταφέρουν πληροφορία σε δύο επίπεδα. Το πρώτο

επίπεδο θα μπορούσε να είναι ο χαρακτηρισμός ενός μικροσκοπικού όγκου υγρού ως όξινο (λογικό ένα) και το άλλο ο χαρακτηρισμός ενός μικροσκοπικού όγκου υγρού ως βασικό (λογικό μηδέν) [32]. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να δημιουργηθούν βασικές λογικές πράξεις της άλγεβρας Boole, οι οποίες, παρόλο που υστερούν από την άποψη της ταχύτητας, μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στον τομέα της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας σε σχέση με τις αντίστοιχες δομές των ψηφιακών συστημάτων. Επιπλέον, οι μικροσκοπικοί όγκοι υγρού μπορούν να περιέχουν εκατομμύρια μόρια, κι ως αποτέλεσμα, μπορούν να αναπαραστήσουν πολύπλοκα δεδομένα (π.χ., πληροφορία από μόρια DNA).

Σχήμα 1.11. Κλασικές αρχές που συνδέονται με τα νανο-ροϊκά συστήματα

Στην επιστήμη του νερού, τα νανο-ροϊκά συστήματα μπορούν να βρουν πεδίο εφαρμογής στον καθαρισμό και το φιλτράρισμα του νερού από βακτήρια, χημικά απόβλητα και βαρέα μέταλλα [33]. Ιδιαίτερα χρήσιμοι στο πεδίο της μικρο-μηχανικής είναι οι αισθητήρες ροής οι οποίοι δίνουν μετρήσεις της τάξης του νανολίτρου/λεπτό [34]. Η κατασκευή νανο-δομών με μεθόδους μικρο-μηχανικής και η χρήση τους στην ιατρική και τη βιολογία για την ανάλυση και το διαχωρισμό μορίων DNA είναι, επίσης, σημαντική και έχει ήδη εφαρμοστεί [35-36].

2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΟΗΣ POISEUILLE ΣΕ NANO-ΑΓΩΓΟΥΣ

2.1 Σύγχρονες τάσεις στο χώρο των μικρο- και νανο-ροών

Εν μέσω του ατομιστικού και του μακροσκοπικού πλαισίου μελέτης των ροών, η προσομοίωση της ροής Poiseuille παρουσιάζει πιθανώς το καλύτερο «όχημα» για τη θεμελίωση του εύρους της εφαρμοσιμότητας των θεωριών του συνεχούς μέσου. Οι ερευνητές έχουν ασχοληθεί ενδελεχώς με το ερώτημα αν οι κλασικές εξισώσεις NS ισχύουν σε κανάλια μικρού πλάτους. Τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν ισχυρές ταλαντώσεις στον αριθμό των ατόμων του υγρού σε επίπεδα του αγωγού κοντά στα στερεά τοιχώματα. Παρατηρείται ανομοιογένεια του υγρού στο κανάλι, η οποία δε λαμβάνεται υπόψη στην κλασική υδροδυναμική διατύπωση της ροής Poiseuille. Στα [7-8] και πιο πρόσφατα [6] παρατηρείται ότι η κατά NS υδροδυναμική πρόβλεψη για το προφίλ ταχύτητας καταρρέει σε αγωγούς με πλάτος μικρότερο από 5.1 μοριακές διαμέτρους (σ). Ο Karniadakis et al. [1] παρέχει μια πλήρη ανασκόπηση στα προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας και εξηγεί πως αυτά επηρεάζονται από την αλληλεπίδραση τοίχου/υγρού, τη μορφή των τοίχων και το πλάτος του καναλιού. Οι Somers and Davis [37] παρουσιάζουν μια πρώτη πλήρη ανάλυση των προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας για κανάλια πλάτους 2.0 έως 8.0 σ . Ένας αριθμός πιο πρόσφατων δημοσιεύσεων [7-11, 13-14] παρέχουν λεπτομερείς μελέτες των προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας σε διάφορες θερμοκρασίες, πυκνότητες και μεγέθη των εξωτερικών δυνάμεων για κανάλια πλάτους από 4.0 έως 100.0 σ .

Μια άλλη κρίσιμη παράμετρος στις μικρο- και νανο-ροές είναι η ύπαρξη ή όχι της ταχύτητας ολίσθησης του υγρού στο όριο των τοιχωμάτων. Μια πρώτη προσπάθεια να μελετηθεί η ολίσθηση στο στερεό όριο με Μοριακή Δυναμική εκτός ισορροπίας έγινε στο [12], ενώ στα [6, 9, 38] καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η

υπόθεση της μη-ολίσθησης καταρρέει σε κανάλια μικρού πλάτους. Ενδιαφέρουσες πλευρές του προβλήματος προκύπτουν από την εξέταση του πως η δομή των τοιχωμάτων επηρεάζει την ταχύτητα ολίσθησης. Η επίδραση των τοίχων με ανωμαλίες αλλά και η επιφανειακή διαβρεξιμότητα μελετώνται στα [38-40].

Τα προφίλ θερμοκρασίας στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής εκτός ισορροπίας δείχνουν μια απόκλιση από τις προβλέψεις της συνεχούς θεωρίας, δηλαδή, ομοιόμορφο προφίλ όταν η ιξώδης διάχυση είναι αμελητέα και προφίλ από πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού όταν λαμβάνεται υπόψη η ιξώδης διάχυση. Στο [41] χρησιμοποιείται συνδυασμός ενός τετραγωνικού και ενός πολυωνύμου 4^{ου} βαθμού για να προσαρμόσει τα προφίλ θερμοκρασίας που προέκυψαν από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής εκτός ισορροπίας. Στο [10] εξάγεται το προφίλ θερμοκρασίας για κανάλια πλάτους 5.1σ. Κοντά στους τοίχους αναφέρουν άνοδο στη θερμοκρασία, ενώ στο εσωτερικό του καναλιού το προφίλ είναι ομογενές. Στο [11] η θερμοκρασία παρουσιάζει ένα άλμα κοντά στους τοίχους το οποίο είναι πιο απότομο στις περιπτώσεις που οι εξωτερικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερου μεγέθους. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα επειδή τα άτομα κοντά στους τοίχους υφίστανται πολλές αλλαγές στην κινητική τους ενέργεια εξαιτίας του θερμοστάτη που εφαρμόζεται στους τοίχους. Στο [40] βρέθηκε, επίσης, προφίλ με μια άνοδο στις τιμές της θερμοκρασίας κοντά στους τοίχους, όπου, για εξωτερικές δυνάμεις μεγάλου μεγέθους το προφίλ έχει ένα M-σχήμα. Στο [42] εξάγεται το προφίλ θερμοκρασίας για ένα ιδανικό ατομικό σύστημα πλάτους 4.0σ και παρουσιάζουν ένα επίπεδο προφίλ θερμοκρασίας στο εύρος των εξωτερικών δυνάμεων που μελετούν, ενώ οι ίδιοι συγγραφείς στο [43] παρουσιάζουν επίπεδα προφίλ θερμοκρασίας σε προσομοιώσεις πραγματικών υγρών, όπως το αιθάνιο και το μεθάνιο, σε έναν αγωγό πλάτους 10.2σ.

Η λεπτομερής εξερεύνηση και κατηγοριοποίηση όλων των πιθανών παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν τα φαινόμενα των νανο-ροών είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Στην ατομική κλίμακα, η επίδραση των στερεών τοιχωμάτων στα άτομα του υγρού είναι δυνατή και η κλασική θεωρία καταρρέει. Στο κεφάλαιο αυτό, εξετάζουμε τις ιδιότητες ροής ενός απλού υγρού, του αργού (Ag), σε κανάλια που εκτείνονται σε εύρος από 0.9 nm έως 17.1nm. Για κάθε κανάλι εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας, του πλάτους της εξωτερικής δύναμης που οδηγεί τη ροή, της πυκνότητας του υγρού, της ακτίνας αποκοπής του δυναμικού Lennard-Jones (LJ) και των χαρακτηριστικών του στερεού τοιχώματος. Τα χαρακτηριστικά του στερεού τοιχώματος μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στο βαθμό αλληλεπίδρασης των ατόμων του τοίχου με τα άτομα του υγρού, αλλά και τα χαρακτηριστικά της δύναμης που ασκείται μεταξύ των ατόμων του τοίχου (ένα μέτρο της ταλάντωσης των ατόμων του στερεού). Η επίδραση όλων αυτών των παραμέτρων μελετάται στα προφίλ πυκνότητας, ταχύτητας, θερμοκρασίας, ρυθμού παραμόρφωσης αλλά και στην ταχύτητα και το μήκος ολίσθησης. Η μέση πίεση στους αγωγούς διατηρείται σταθερή, ενώ η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας σε κάθε σύστημα επιτυγχάνεται με την προσεκτική επιλογή θερμοστατών Nosé-Hoover στα άτομα των τοίχων.

2.2 Μοντελοποίηση μοριακού συστήματος

Η τεχνική της Μοριακής Δυναμικής εκτός Ισορροπίας χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει επίπεδη ροή Poiseuille για υγρό αργό. Η γεωμετρία του συστήματος που εξετάζεται φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Οι τοίχοι αποτελούνται από δύο ατομικά επίπεδα τα οποία ακολουθούν μια δομή fcc (face-centered cubic) (Σχήμα 2.2), όπου τα άτομα είναι τοποθετημένα σε ένα κυβικό πλέγμα, δηλαδή, ένα άτομο σε κάθε έδρα και ένα άτομο σε κάθε γωνία του κύβου.

Σχήμα 2.1. Το υπό εξέταση μοριακό σύστημα αργού-κρυπτού

Σχήμα 2.2. Χαρακτηριστική δομή fcc. Με γκρι αναπαρίστανται τα άτομα που είναι τοποθετημένα στο κέντρο κάθε έδρας του κύβου ενώ με μαύρο αυτά που είναι τοποθετημένα στις γωνίες.

Οι ατομικές αλληλεπιδράσεις (υγρό/υγρό, τοίχος/τοίχος και τοίχος/υγρό) περιγράφονται από το δυναμικό τύπου Lennard-Jones 12-6

$$u^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon((\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6), \quad (2.1)$$

με παραμέτρους $\sigma_{ff} = 0.3405\text{nm}$ και $\varepsilon_{ff}/k_B = 119.8\text{K}$ (υγρό/υγρό), $\sigma_{ww} = 0.3633\text{nm}$ και $\varepsilon_{ww}/k_B = 167.0\text{K}$ (τοίχος/τοίχος) [44]. Οι παράμετροι για το συνδυασμό αλληλεπίδρασης τοίχος/υγρό υπολογίζονται από τον κανόνα των Lorentz-Berthelot [3]

$$\sigma_{wf} = \frac{(\sigma_{ff} + \sigma_{ww})}{2} = 0.3519\text{nm} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_{wf}/k_B = \sqrt{\varepsilon_{ff}\varepsilon_{ww}}/k_B = 141.4\text{K}. \quad (2.3)$$

Η μέση πυκνότητα του υγρού διατηρείται σταθερή $\rho=1078\text{kg}/\text{m}^3$, ή, $\rho^*=0.642\sigma^{-3}$ (όπου, ο αριθμός των ατόμων του υγρού $N_f=576$). Επιπλέον, για να μελετηθεί η επίδραση της πυκνότητας του υγρού στις ιδιότητες της ροής εξετάζονται και περιπτώσεις καναλιών με πυκνότητες $\rho^*=0.481$ ($N_f=432$) και 0.321 ($N_f=288$).

Λεπτομέρειες για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συστήματος στις διάφορες υπό μελέτη περιπτώσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Οι διαστάσεις L_x και L_y ($L_x=L_y=3.615$ nm) και ο αριθμός των ατόμων του τοίχου ($N_w = 288$) διατηρούνται σταθερά. Περιοδικές συνθήκες εφαρμόζονται στις x - και y -διαστάσεις.

Πίνακας 2.1.Χαρακτηριστικά του υπό εξέταση συστήματος

Περίπτωση	$L_z(\text{nm})$	$h(\text{nm})$	$h(\sigma)$	N_f
1	1.81	0.9	2.7	192
2	2.41	1.5	4.4	320
3	3.62	2.7	8.0	576
4	7.23	6.3	18.6	1344
5	18.08	17.1	50.4	3648

Τα άτομα του τοίχου παραμένουν γύρω από τις αρχικές θέσεις ισορροπίας του fcc πλέγματος, λόγω της εφαρμογής μιας δύναμης ελατηρίου $\mathbf{F} = -K(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_{eq})$, όπου $\mathbf{r}(t)$ είναι το διάνυσμα θέσης ενός ατόμου σε χρόνο t , \mathbf{r}_{eq} είναι το αρχικό διάνυσμα θέσης και K η σταθερά του ελατηρίου. Στο [45] δίδεται ένας τρόπος υπολογισμού της σταθεράς του ελατηρίου.

Η απόσταση όπου το δυναμικό LJ παρουσιάζει ελάχιστο είναι στο $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ [3]. Τα άτομα του τοίχου υπόκεινται σε ένα επιπλέον αρμονικό δυναμικό το οποίο τους κρατά στη θέση ισορροπίας και δίδεται από τη σχέση

$$u_{wall}(|r(t) - r_{eq}|) = \frac{1}{2} K (|r(t) - r_{eq}|)^2 \quad (2.4)$$

Η δεύτερη παράγωγος της Εξ. (2.1) στο σημείο $r = r_0 = 2^{1/6} \sigma$ είναι ίση με

$$\left. \frac{d^2 u_{LJ}(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0} = 57.15 \frac{\varepsilon}{\sigma^2} \quad (2.5)$$

και η δεύτερη παράγωγος της Εξ. (2.4) στο σημείο $r = r_0 = 2^{1/6} \sigma$ είναι ίση με

$$\left. \frac{d^2 u_{wall}(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0} = K \quad (2.6)$$

Από τις Εξ. (2.5) και (2.6) παίρνουμε τελικά την τιμή για τη σταθερά του ελατηρίου $K = 57.15 (\varepsilon/\sigma^2)$. Μετά από εκτεταμένους ελέγχους σε ένα ευρύ φάσμα τιμών για το K καταλήξαμε ότι για $K = 57.15(\varepsilon/\sigma^2)$ τα άτομα του τοίχου ταλαντώνονται γύρω από τις αρχικές θέσεις ισορροπίας ενώ η θερμότητα που δημιουργείται από τη ροή αποβάλλεται με ικανοποιητικό ρυθμό από το σύστημα. Στις περιπτώσεις που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκαν επίσης για σύγκριση οι τιμές $K = 150$ και $500 \varepsilon/\sigma^2$.

Μια εξωτερική δύναμη F_{ext} με πλάτος που κυμαίνεται από 0.018 έως 3.6 pN εφαρμόζεται κατά τη x -κατεύθυνση σε κάθε σωματίδιο κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Τα άτομα του τοίχου απορροφούν την αύξηση στην κινητική ενέργεια των ατόμων του υγρού η οποία προκαλείται από την εφαρμογή της εξωτερικής δύναμης. Για να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία του συστήματος, θερμοστάτες Nosé-Hoover εφαρμόζονται στους τοίχους, μια προσέγγιση η οποία προτάθηκε αρχικά από το Nosé [46] και τροποποιήθηκε στη συνέχεια από τον Hoover [47].

Η προσέγγιση αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι προσομοιώνει μια υπόθεση ότι το σύστημά μας έρχεται σε επαφή με ένα θερμικό ρεζερβουάρ, το οποίο συνεισφέρει ή απομακρύνει τη θερμότητα που αναπτύσσεται. Η Χαμιλτονιανή του συστήματος

επεκτείνεται με την εισαγωγή μιας θερμικής δεξαμενής κι ενός όρου τριβής στις εξισώσεις κίνησης. Η δύναμη τριβής είναι ανάλογη με το γινόμενο της ταχύτητας κάθε σωματιδίου και μιας παραμέτρου τριβής ξ . Αυτή η παράμετρος είναι μια πλήρως δυναμική ποσότητα με τις δικές της εξισώσεις κίνησης. Η χρονική της παράγωγος υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ της τρέχουσας κινητικής ενέργειας και της θερμοκρασίας αναφοράς.

Στη μορφή του Hoover, οι εξισώσεις κίνησης των μορίων δίνονται από τη:

$$\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = \frac{F_i}{m_i} - \xi \frac{\partial r_i}{\partial t} \quad (2.7)$$

όπου η εξίσωση κίνησης για την παράμετρο ξ είναι

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{1}{Q} (T - T_0) \quad (2.8)$$

Η θερμοκρασία αναφοράς είναι η T_0 , ενώ T είναι η τρέχουσα στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος. Η ισχύς της σύζευξης καθορίζεται από τη σταθερά Q (συνήθως ονομάζεται και σταθερά μάζας της δεξαμενής) σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία αναφοράς.

Ο θερμοστάτης Nose-Hoover παράγει μια ταλαντούμενη συμπεριφορά στο σύστημα που προσπαθεί να έρθει στην επιθυμητή θερμοκρασία αναφοράς. Για το σύστημά μας θεωρούμε δύο θερμοστάτες, έναν για τον πάνω τοίχο και έναν για τον κάτω για να επιτύχουμε καλύτερη αποβολή της θερμότητας του υγρού. Στα [48-49] μπορεί να βρεθεί μια λεπτομερής περιγραφή για τη χρήση θερμοστατών Nosé-Hoover.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η εφαρμογή της εξωτερικής δύναμης στο σύστημα εισάγει ένα ποσό ενέργειας το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε μη-γραμμικότητες. Στο

[5] σε μια λεπτομερή περιγραφή των τεχνικών EMD και NEMD εξηγείται γιατί δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυνάμεις πολύ μεγάλου πλάτους σε μια νανο-προσομοίωση. Καθώς το πλάτος της δύναμης αυξάνεται, η ροή γίνεται πολύ γρήγορη, η απόκριση του συστήματος γίνεται μη-γραμμική και εμφανίζονται μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές. Επιπροσθέτως, η ροή οδηγείται σε μη-γραμμικότητες αν η δύναμη διατηρηθεί σταθερή και το πλάτος του καναλιού αυξηθεί. Για όλους αυτούς τους λόγους, το πλάτος της εξωτερικής δύναμης ποικίλλει στις προσομοιώσεις που ακολουθούν, ανάλογα με το πλάτος του καναλιού που εξετάζεται.

Το χρονικό βήμα της προσομοίωσης είναι 10^{-2} ps. Αρχικά, τα άτομα λαμβάνουν κατάλληλες τιμές ταχύτητας για να φτάσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το σύστημα φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας μετά από 2×10^6 χρονικά βήματα. Στη συνέχεια, εκτελούνται NEMD προσομοιώσεις διάρκειας 2×10^5 χρονικών βημάτων.

2.3 Προσομοίωση του συστήματος

Για να υπολογιστούν τα προφίλ πυκνότητας, ταχύτητας, ρυθμού παραμόρφωσης και θερμοκρασίας, το κανάλι διαιρείται σε n υπολογιστικά πεδία (bins) κατά τη z - διεύθυνση, καθένα με όγκο $V_{bin} = L_x \times L_y \times h_{bin}$, όπου $h_{bin} = (h/n)$ το μήκος του πεδίου στη z -διεύθυνση (Σχήμα 2.3). Η στιγμιαία μέση αριθμητική πυκνότητα του υγρού $N(z)^*$ εκφράζεται ως ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε διάστημα σε κάθε χρονική στιγμή. Ο αριθμός των ατόμων υπολογίζεται για όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης και στη συνέχεια εξάγεται ο μέσος όρος για κάθε διάστημα,

$$N^*(z) = \frac{\langle N_{bin}(z, z + h_{bin}) \rangle}{N_f}, \quad (2.9)$$

όπου με $\langle N_{bin}(z, z + h_{bin}) \rangle$ εκφράζεται ο μέσος αριθμός ατόμων υγρού στο χρόνο που βρίσκονται στο διάστημα $(z, z + h_{bin}]$.

Για να εξάγουμε τα προφίλ ταχύτητας υπολογίζουμε τη μέση χρονική ταχύτητα στη x -διεύθυνση (τη διεύθυνση της ροής) σε κάθε υπολογιστικό πεδίο

$$v_x^*(z) = \frac{\langle v_x(z, z + h_{bin}) \rangle}{N(z)}, \quad (2.10)$$

όπου με $\langle v_x(z, z + h_{bin}) \rangle$ εκφράζεται η μέση χρονική ταχύτητα σε κάθε υπολογιστικό πεδίο και $N(z)$ είναι ο αριθμός των ατόμων στο αντίστοιχο υπολογιστικό πεδίο για κάθε χρονική στιγμή.

Σχήμα 2.3. Διαχωρισμός του καναλιού σε n υπολογιστικά πεδία

Στα προφίλ ταχύτητας εφαρμόζονται παραβολικές καμπύλες προσαρμογής (fits) για να μπορεί να γίνεται απευθείας σύγκριση με τη θεωρία του συνεχούς μέσου. Οι καμπύλες αυτές χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την εξαγωγή των προφίλ του ρυθμού παραμόρφωσης γ

$$\gamma(z) = N(z) \frac{dv_x^*(z)}{dz} \quad (2.11)$$

όπου $dz=h_{bin}$. Λόγω της παραβολικής φύσης της ταχύτητας, τα προφίλ του ρυθμού παραμόρφωσης αναμένεται να είναι γραμμικά.

Η θερμοκρασία T υπολογίζεται σε κάθε υπολογιστικό πεδίο ως

$$T(z) = \frac{m_f}{3N_{bin}k_B} \sum_{n=1}^{N_{bin}} \sum_{i=1}^3 (v_{n,i} - \bar{v}_i)^2, \quad (2.12)$$

όπου τα $i=1,2,3$ υποδηλώνουν τις x, y, z συνιστώσες της ταχύτητας $v_{n,i}$, \bar{v}_i είναι η $i^{\text{οστη}}$ συνιστώσα της μέσης μακροσκοπικής ταχύτητας, k_B η σταθερά του Boltzman και m_f η ατομική μάζα του υγρού.

2.4 Ανάλυση των αποτελεσμάτων

2.4.1 Προφίλ πυκνότητας

Στο Σχήμα 2.4 εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο προφίλ αριθμητικής πυκνότητας. Στον κάθετο άξονα αναπαρίσταται η μέση αριθμητική πυκνότητα $N^*(z)$ (βλ. Εξ. 2.9), ενώ στον οριζόντιο άξονα το πλάτος του αγωγού σε ανηγμένες συντεταγμένες L_z^* (από -0.5 έως 0.5). Για $h=0.9\text{nm}$ (Σχήμα 2.4(α)) παρατηρούμε ότι τα άτομα του υγρού είναι οργανωμένα σε δύο διακριτά επίπεδα συμμετρικά ως προς το κέντρο του καναλιού. Οι δύο κορυφές ισαπέχουν από το όριο του πάνω και του κάτω τοίχου, αλλά και μεταξύ τους (απόσταση 1σ περίπου). Το ύψος των κορυφών μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 100K στους 120K και ακόμα περισσότερο στους 150K, με παράλληλη αύξηση της πυκνότητας στο κέντρο του καναλιού. Το φαινόμενο εμφάνισης των δύο κορυφών και όχι ενός

επιπέδου προφίλ πυκνότητας (όπως για παράδειγμα θα περίμενε κανείς από τη συνεχή θεωρία) στον αγωγό του $h=0.9\text{nm}$ οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα του τοίχου ασκούν ελκτικές δυνάμεις στα άτομα του υγρού οι οποίες σε απόσταση 1σ από αυτούς είναι μέγιστες. Τα άτομα του υγρού φαίνεται ότι κολλάνε κοντά στους τοίχους και μια ισχυρή ανομοιογένεια αναπτύσσεται στο εσωτερικό του αγωγού, αν λάβουμε υπόψη και το πολύ μικρό πλάτος του αγωγού. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε στο [37] για κανάλια πλάτους 2.5 και 2.75σ .

Όταν το πλάτος του αγωγού αυξάνεται σε $h=1.5\text{nm}$ (Σχ. 2.4(β)) παρατηρούμε πλέον τη διάταξη του υγρού σε τέσσερις κορυφές ισαπέχουσες μεταξύ τους και από τα όρια του τοίχου (απόσταση 1σ περίπου), δύο κοντά στους τοίχους και δύο στο εσωτερικό του αγωγού με μικρότερο ύψος. Τα άτομα του υγρού έχουν απλωθεί περισσότερο σε σχέση με τον αγωγό $h=0.9\text{nm}$ αλλά η ανομοιογένεια διατηρείται. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερο άπλωμα του υγρού καθώς οι κορυφές μειώνουν το ύψος τους αλλά ακόμα δε μπορεί να επέλθει ομοιογένεια στο σύστημα. Μια πρώτη ένδειξη ομοιογένειας παρατηρούμε για τον αγωγό $h=2.7\text{nm}$ (Σχ. 2.4(γ)), όπου εμφανίζονται τρεις κορυφές υγρού μετά από κάθε τοίχο οι οποίες παρουσιάζουν μείωση στο ύψος τους όσο πλησιάζουν προς το κέντρο του αγωγού. Στο κέντρο του αγωγού υπάρχει μικρή ομοιογένεια η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για $h=6.3\text{nm}$ (Σχ. 2.4(δ)) παρατηρούμε ομοιογένεια στο εσωτερικό του αγωγού, με εξαίρεση μια περιοχή περίπου 3σ από κάθε τοίχο στην οποία και πάλι έχουμε διάταξη του υγρού σε τρεις κορυφές με ύψος που μειώνεται από τον τοίχο προς το κέντρο του αγωγού, μέχρι να σταθεροποιηθούν σε μια σταθερή τιμή για όλο το υπόλοιπο πλάτος του αγωγού. Ακόμα και στην περίπτωση του $h=17.1\text{nm}$ (Σχ. 2.4(ε)), όπου η περιοχή της ομοιογένειας έχει μεγαλώσει, υπάρχουν κορυφές χαμηλού

ύψους κοντά στα όρια των τοίχων, κοντά στο 1σ . Με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε επίσης μείωση αυτών των κορυφών.

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι η θερμοκρασία αποτελεί μια παράμετρο η οποία επηρεάζει σημαντικά τη διάταξη των ατόμων του υγρού μέσα σε ένα νανο-αγωγό. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της ομοιογένειας του υγρού, αν και κοντά στο όριο των στερεών τοιχωμάτων, σε απόσταση 1σ περίπου, στις συνθήκες που μελετήσαμε, πάντα θα υπάρχει διάταξη του υγρού η οποία μεταφράζεται σε μια κορυφή στο προφίλ αριθμητικής πυκνότητας.

Σχήμα 2.4. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του συστήματος για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Για να μελετήσουμε καλύτερα την επίδραση του πλάτους του καναλιού στο προφίλ αριθμητικής πυκνότητας παρουσιάζουμε το διάγραμμα του Σχ. 2.5. Παρατηρούμε ότι στους αγωγούς μικρού πλάτους ($h \leq 3\text{nm}$) υπάρχει ισχυρή ανομοιογένεια σε όλο το πλάτος του αγωγού, σε ενδιάμεσα πλάτη ($4\text{nm} \leq h \leq 6\text{nm}$) υπάρχει ανομοιογένεια μόνο κοντά στους τοίχους αλλά είναι σημαντική καθώς καταλαμβάνει μια περιοχή κοντά στα $5-6\sigma$ (ή $1.7-2.0\text{nm}$), ενώ σε μεγαλύτερα πλάτη ($h \geq 6\text{nm}$) η ανομοιογένεια υπάρχει ακόμα σε μια περιοχή $1.7-2.0\text{nm}$ κοντά στους τοίχους, γίνεται όμως αμελητέα καθώς το πλάτος του καναλιού αυξάνεται. Οι

παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν μια πρώτη ένδειξη για το πεδίο εφαρμογής της συνεχούς θεωρίας, όπου είναι πλέον φανερό ότι στη μακροσκοπική θεωρία η πυκνότητα του υγρού σε έναν αγωγό μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, ενώ, όσο κατεβαίνουμε στη μικρο- και νανο-κλίμακα, η υπόθεση αυτή αρχίζει να επιδέχεται διαφορετικές ερμηνείες καθώς εμφανίζεται ανομοιογένεια του υγρού κοντά στο στερεό όριο των τοίχων.

Σχήμα 2.5. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως του πλάτους του καναλιού για διάφορα κανάλια. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων

Η επίδραση της εξωτερικής δύναμης μελετάται στα προφίλ πυκνότητας του Σχήματος 2.6. Για έναν αγωγό πλάτους $h=1.5\text{nm}$ (Σχ. 2.6(α)) παρατηρούμε ότι σχηματίζονται τέσσερις κορυφές στο προφίλ πυκνότητας ισαπέχουσες μεταξύ τους και ούτε το ύψος τους ούτε το πλάτος τους επηρεάζονται από την αύξηση του μεγέθους της εξωτερικής δύναμης (σε εύρος από 0.018 έως 0.18 pN). Στο Σχ. 2.6(β) παρουσιάζεται το προφίλ πυκνότητας για έναν αγωγό πλάτους $h=2.7\text{nm}$, όπου παρατηρείται και πάλι το φαινόμενο μη επίδρασης της εξωτερικής δύναμης στο προφίλ πυκνότητας. Το ίδιο ισχύει και για όλα τα πλάτη αγωγών που μελετήθηκαν και το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με τα αποτελέσματα που αναφέρονται στο [40].

Σχήμα 2.6. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της εξωτερικής δύναμης για αγωγούς πλάτους α) $h=1.5\text{nm}$ και β) $h=2.7\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Η σταθερά ελατηρίου K αποτελεί μια ακόμα παράμετρο η οποία επηρεάζει τη διάταξη του υγρού στους νανο-αγωγούς. Η τιμή της σταθεράς του ελατηρίου είναι μια ένδειξη της σκληρότητας των τοίχων. Μια μεγάλη τιμή για τη σταθερά του ελατηρίου σημαίνει μικρότερη ταλάντωση γύρω από τις αρχικές θέσεις ισορροπίας στα άτομα των τοίχων (ισχυροί δεσμοί μεταξύ τους), ενώ μια μικρή τιμή σημαίνει μεγαλύτερη ταλάντωση των ατόμων του τοίχου (λιγότερο ισχυροί δεσμοί μεταξύ τους). Στην περίπτωση που τα άτομα του τοίχου ταλαντώνονται περισσότερο γύρω από τις αρχικές θέσεις ισορροπίας, αναμένεται τα άτομα του υγρού να μπορούν να πλησιάσουν πιο κοντά στους τοίχους. Από την άλλη, σε έναν τοίχο στον οποίο τα άτομα παραμένουν πιο σταθερά στις θέσεις τους, αυτό μπορεί να προκαλέσει πιο ισχυρή διάταξη του υγρού κοντά στους τοίχους.

Οι δύο αυτές υποθέσεις επαληθεύονται από τα διαγράμματα πυκνότητας του Σχ. 2.7(α-ε). Τα διαγράμματα είναι σε μεγέθυνση κοντά στον επάνω τοίχο του καναλιού για να μελετηθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια η συμπεριφορά του υγρού. Σημειώνεται επίσης ότι υπάρχει συμμετρία με τον κάτω τοίχο του καναλιού. Στα Σχήματα 2.7(α-γ) για αγωγούς $h=0.9, 1.5$ και 2.7nm παρατηρούμε ότι το προφίλ πυκνότητας πλησιάζει πιο κοντά στο όριο του τοιχώματος όταν το K είναι μικρότερο (λόγω της μεγάλης ταλάντωσης των ατόμων του τοίχου) ενώ η κορυφή στο προφίλ είναι υψηλότερη όταν το K είναι μεγαλύτερο (λόγω της σταθερής θέσης των ατόμων του τοίχου) [50]. Η επίδραση της σταθεράς του ελατηρίου είναι ιδιαίτερα σημαντική στα μικρά πλάτη αγωγών ($h \lesssim 3\text{nm}$), γίνεται όμως σχεδόν αμελητέα όσο το πλάτος του αγωγού αυξάνεται στα $h=6.3$ και 17.1nm (Σχ. 2.7(δ-ε)), γεγονός που αποδεικνύει ότι δεν είναι απαραίτητο να τη λαμβάνει κάποιος υπόψη ως παράμετρο που θα επηρεάσει τις ιδιότητες της ροής στη συνεχή θεωρία.

Σχήμα 2.7. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσει της σταθεράς ελατηρίου για τα άτομα του τοίχου για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Εξετάζεται, επίσης, η επίδραση του βαθμού αλληλεπίδρασης των ατόμων τοίχου/υγρού στο προφίλ πυκνότητας των Σχ. 2.8(α-ε). Ο λόγος $\varepsilon_{\text{ww}}/\varepsilon_{\text{ff}}$ αποτελεί ένα μέτρο της διαβρεξιμότητας της στερεάς επιφάνειας, δηλαδή, μια μεγάλη τιμή του λόγου $\varepsilon_{\text{ww}}/\varepsilon_{\text{ff}}$ υποδηλώνει αυξημένη διαβρεξιμότητα (υδρόφιλη επιφάνεια) ενώ μια μικρή τιμή του λόγου $\varepsilon_{\text{ww}}/\varepsilon_{\text{ff}}$ υποδηλώνει μειωμένη διαβρεξιμότητα (υδρόφοβη επιφάνεια). Στο Σχ. 2.8(α-ε) για κάθε αγωγό που μελετάμε ($h=0.9-17.1\text{nm}$), καθώς ο λόγος $\varepsilon_{\text{ww}}/\varepsilon_{\text{ff}}$ αυξάνεται από 0.75 σε 1.0 και 1.5, τα άτομα του υγρού πλησιάζουν περισσότερο στους τοίχους επειδή δέχονται ισχυρότερες ελκτικές δυνάμεις, ενώ διατάσσονται σε μεγαλύτερη απόσταση από τους τοίχους καθώς ο λόγος $\varepsilon_{\text{ww}}/\varepsilon_{\text{ff}}$ μειώνεται.

Η μέση πυκνότητα του υγρού σε ένα νανο-αγωγό επηρεάζει σημαντικά το προφίλ της αριθμητικής πυκνότητας. Στα Σχήματα 2.9(α-ε), για τους αγωγούς $h=0.9, 1.5\text{nm}, 2.7\text{nm}, 6.3\text{nm}$ και 17.1nm , αντίστοιχα, παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική ανομοιογένεια του υγρού στο εσωτερικό του αγωγού όσο η μέση πυκνότητα του υγρού μειώνεται. Ενώ για $\rho^*=0.642$ και 0.481 τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν ομοιογένεια μακριά από τους τοίχους (προς το κέντρο του αγωγού), αντίθετα, για $\rho^*=0.321$ το υγρό φαίνεται ανομοιογενές. Επιπρόσθετα, για $\rho^*=0.321$ τα άτομα του υγρού διατάσσονται σε κορυφές μεγαλύτερου ύψους κοντά στους τοίχους σε σχέση με τις χαμηλότερες κορυφές για $\rho^*=0.481$ και τις ακόμα χαμηλότερες για $\rho^*=0.642$.

Από όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις, προκύπτει ότι στις χαμηλές πυκνότητες του υγρού, η επίδραση των ατόμων του τοίχου είναι σημαντική και κυριαρχεί έναντι των αλληλεπιδράσεων υγρού/υγρό, προκαλώντας τη σημαντική διάταξη των ατόμων υγρού κοντά στους τοίχους. Αντίθετα, στις υψηλότερες πυκνότητες υγρού ($\rho^*=0.642$), υπάρχει σημαντικός αριθμός ατόμων υγρού στο κανάλι και αυτό βοηθά στην ομοιόμορφη εξάπλωσή τους μέσα στο κανάλι. Ένα ακόμα συμπέρασμα είναι το γεγονός ότι η πυκνότητα ως παράμετρος επίδρασης στις ιδιότητες του υγρού παραμένει ακόμα και σε αγωγούς μεγάλου πλάτους ($h=6.3\text{nm}$ και 17.1nm), στους οποίους είδαμε ότι η επίδραση των υπόλοιπων υπό εξέταση παραμέτρων, όπως η σταθερά του ελατηρίου ή η αλληλεπίδραση τοίχων/υγρού, είναι αμελητέα.

Σχήμα 2.8. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσει της αλληλεπίδρασης τοίχου/υγρού για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Σχήμα 2.9. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσει της μέσης πυκνότητας του υγρού για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Μια ακόμα παράμετρος που μελετάται στις νανο-ροές είναι η επίδραση της τιμής της συχνότητας αποκοπής r_{cut} , η οποία δεν ανήκει τόσο στα χαρακτηριστικά του συστήματος, αλλά αποτελεί χαρακτηριστικό του μοντέλου (του δυναμικού LJ) το οποίο δημιουργείται για να υλοποιηθεί μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Στο

Σχήμα 2.10, παρουσιάζουμε μια σύγκριση του προφίλ πυκνότητας για έναν αγωγό $h=2.7\text{nm}$ σε τρεις διαφορετικές τιμές της συχνότητας αποκοπής ($r_{cut} = 2.5, 3.0$ και 3.5σ). Παρατηρούμε ότι η επίδραση της τιμής της r_{cut} είναι μικρή και εντοπίζεται στο ύψος των κορυφών που αναπτύσσονται κοντά στους τοίχους. Οι κορυφές είναι υψηλότερες όταν η r_{cut} έχει μεγαλύτερη τιμή. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι για μια μεγάλη συχνότητα αποκοπής, τα άτομα του τοίχου έχουν περισσότερα γειτονικά άτομα υγρού με τα οποία αλληλεπιδρούν, με αποτέλεσμα να ασκούν τις ελκτικές τους δυνάμεις σε ένα μεγαλύτερο αριθμό ατόμων υγρού, και, τελικά το προφίλ πυκνότητας να παρουσιάζει μια μεγαλύτερη κορυφή κοντά στους τοίχους.

Σχήμα 2.10. Προφίλ πυκνότητας συναρτήσεως της ακτίνας αποκοπής του συστήματος για αγωγό πλάτους $h=2.7\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

2.4.2 Προφίλ ταχύτητας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στα προφίλ ταχύτητας για κάθε αγωγό που μελετάμε παρουσιάζεται στα Σχ. 2.11(α-ε). Στα προφίλ ταχύτητας ενσωματώνονται καμπύλες προσαρμογής (πολυώνυμο 2^ο βαθμού). Για $h=0.9\text{nm}$ (Σχ. 2.11(α)) παρατηρούμε ότι το προφίλ παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές όσο η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 100K στους 120K κι ακόμα περισσότερο στους 150K. Μεγάλη αύξηση των τιμών της ταχύτητας με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται επίσης στους αγωγούς $h=1.5\text{nm}$ και 2.7nm (Σχ. 2.11(β-γ) αντίστοιχα), ενώ η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μικρότερη όσο το πλάτος του αγωγού αυξάνεται, όπως φαίνεται στα Σχ. 2.11(δ-ε), για $h=6.3\text{nm}$ και 17.1nm , αντίστοιχα.

Σχήμα 2.11. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του συστήματος για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^{ου} βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Μια αύξηση στο πλάτος της εξωτερικής δύναμης που εφαρμόζεται στο σύστημα μπορεί, επίσης, να αυξήσει τις μέγιστες και τις μέσες τιμές των ταχυτήτων. Με την εφαρμογή ενός μεγάλου εύρους δυνάμεων (από 0.018 έως 0.36 pN) παίρνουμε τα προφίλ ταχύτητας του Σχ. 2.12 (α-ε), στα οποία παρατηρούμε ότι η δύναμη αποτελεί σημαντική παράμετρο της ροής, μια και η επίδρασή της επεκτείνεται σε όλο το εύρος των υπό μελέτη αγωγών (από 0.9 έως 17.1nm).

Το πλάτος του αγωγού είναι, όπως αναμένεται, μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του υγρού. Στο Σχ. 2.13(α) παρουσιάζεται στο ίδιο διάγραμμα το προφίλ ταχύτητας για κάθε αγωγό που μελετάμε στις ίδιες ακριβώς συνθήκες (θερμοκρασίας, εξωτερικής δύναμης, μέσης πυκνότητας κτλ.). Στις ίδιες συνθήκες, η μέγιστη ταχύτητα είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται το πλάτος του αγωγού (Σχ. 2.13(β)). Σε μεγαλύτερους αγωγούς έχουμε περισσότερα άτομα υγρού στη ροή, οπότε συνολικά το σύστημα δέχεται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας από τις εξωτερικές δυνάμεις (οι οποίες εφαρμόζονται σε κάθε άτομο υγρού ξεχωριστά), και, ως αποτέλεσμα, η ταχύτητα είναι μεγαλύτερη.

Επιπλέον, το προφίλ ταχύτητας παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή σε μια παραβολή (υπενθυμίζεται ότι παραβολικά είναι τα προφίλ ταχύτητας στη μακροσκοπική θεωρία) στα μεγαλύτερα πλάτη αγωγών, ιδιαίτερα για $h \geq 3\text{nm}$. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα προφίλ πυκνότητας που μελετήσαμε στην

προηγούμενη ενότητα (Σχ. 2.5), όπου παρατηρήσαμε ότι το υγρό αρχίζει να γίνεται ομογενές στο μεγαλύτερο μέρος του αγωγού για $h \geq 3\text{nm}$ (υπενθυμίζεται ότι στη μακροσκοπική θεωρία το υγρό θεωρείται ομογενές σε όλο το πλάτος του αγωγού). Επομένως, το κρίσιμο πλάτος $h=3\text{nm}$ μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μια πρώτη ένδειξη για το πεδίο εφαρμογής της κλασικής θεωρίας.

Σχήμα 2.12. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει του πλάτους της εξωτερικής δύναμης που εφαρμόζεται στο σύστημα για αγωγούς πλάτους α) $h=0.9\text{nm}$, β) $h=1.5\text{nm}$, γ) $h=2.7\text{nm}$, δ) $h=6.3\text{nm}$ και ε) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής $2^{\text{ου}}$ βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Όσον αφορά στην επίδραση της τιμής της σταθεράς του ελατηρίου για τα άτομα του τοίχου, παρατηρούμε ότι για $h=1.5\text{nm}$ (Σχ. 2.14(α)) λαμβάνουμε μεγαλύτερες τιμές ταχύτητας όταν $K=57.15 \text{ε}/\sigma^2$ (πιο «χαλαροί» δεσμοί των ατόμων στο fcc πλέγμα του τοίχου) σε σχέση με το $K=150 \text{ε}/\sigma^2$ και, ακόμα περισσότερο, για $K=500 \text{ε}/\sigma^2$. Η επίδραση της σταθεράς K είναι σημαντική για μικρά πλάτη αγωγών, όμως, όσο μεγαλώνει το πλάτος του αγωγού και, γενικά, η επίδραση των τοιχωμάτων εξασθενεί στο εσωτερικό του αγωγού, το προφίλ ταχύτητας δε φαίνεται να επηρεάζεται από τη σταθερά του ελατηρίου. Στο Σχ. 2.14(β) παρουσιάζεται το προφίλ ταχύτητας για $h=17.1\text{nm}$, όπου παρατηρούμε ότι η επίδραση του K είναι αμελητέα.

Σχήμα 2.13. α) Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει του πλάτους του καναλιού. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής $2^{\text{ου}}$ βαθμού και β) Μέγιστη ταχύτητα συναρτήσει του πλάτους του καναλιού. Οι κουκκίδες χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός.

Σχήμα 2.14. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της τιμής της σταθεράς του τοίχου K για αγωγούς πλάτους α) $h=1.5\text{nm}$ και β) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^{ου} βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Οι υδροφοβικές ή οι υδροφιλικές επιφάνειες, έτσι όπως ορίζονται από την τιμή του λόγου $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$ ($\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff} > 1 \rightarrow$ υδροφιλική επιφάνεια, $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff} < 1 \rightarrow$ υδροφοβική επιφάνεια) επηρεάζουν επίσης σημαντικά το προφίλ ταχύτητας στους μικρούς αγωγούς. Για $h=2.7\text{nm}$ (Σχ. 2.15(α)), παρατηρούμε ότι λαμβάνουμε μεγαλύτερες τιμές ταχύτητας όσο η αλληλεπίδραση τοίχου/υγρού μεταβάλλεται από μια υδροφιλική ($\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff} = 1.2$ και 1) σε μια λιγότερο υδροφιλική ($\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff} = 1.0$) και σε μια υδροφοβική επιφάνεια ($\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff} = 0.75$) και αυτό είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα από το [40]. Η επίδραση του λόγου αλληλεπίδρασης τοίχου/υγρού στους μεγαλύτερους αγωγούς είναι αμελητέα, όπως βλέπουμε από τα προφίλ ταχύτητας για $h=17.1\text{nm}$ (Σχ. 2.15(β)).

Σχήμα 2.15. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της τιμής του λόγου αλληλεπίδρασης $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$ για αγωγούς πλάτους α) $h=2.7\text{nm}$ και β) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής 2^{ου} βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Η μέση πυκνότητα του υγρού επηρεάζει σημαντικά το προφίλ ταχύτητας για κάθε πλάτος αγωγού που μελετήσαμε. Στα Σχ. 2.16(α-β) παρουσιάζουμε τα προφίλ για τους αγωγούς $h=1.5\text{nm}$ και 17.1nm , αντίστοιχα. Στις μικρές πυκνότητες ($\rho^* = 0.481$

και περισσότερο για $\rho^*=0.321$) τα άτομα του υγρού κινούνται με μεγαλύτερη ευκολία στο εσωτερικό του αγωγού, μια και απουσιάζουν οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις από όμοια άτομα υγρού (λιγότερος αριθμός ατόμων υγρού σε σχέση με, π.χ., $\rho^*=0.642$) κι αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης και της μέγιστης ταχύτητάς τους. Η επίδραση της μέσης πυκνότητας του υγρού είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο στους αγωγούς μικρότερου πλάτους (Σχ. 2.16(α)) όσο και στους αγωγούς μεγαλύτερου πλάτους (Σχ. 2.16(β)), σε αντίθεση με τις παραμέτρους K και $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$, οι οποίες επηρεάζουν τις ιδιότητες μόνο των μικρότερων αγωγών.

Στο Σχ. 2.17, παρουσιάζουμε μια σύγκριση του προφίλ πυκνότητας για έναν αγωγό $h=6.3\text{nm}$ σε τρεις διαφορετικές τιμές της ακτίνας αποκοπής ($r_{cut} = 2.5, 3.0$ και 3.5σ). Παρατηρούμε ότι η επίδραση της τιμής της r_{cut} είναι μικρή και υπάρχει μια μικρή τάση η μέγιστη ταχύτητα να είναι μεγαλύτερη όταν η r_{cut} έχει μικρότερη τιμή. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι για μια μεγάλη ακτίνα αποκοπής, τα άτομα του υγρού έχουν περισσότερα γειτονικά άτομα υγρού με τα οποία αλληλεπιδρούν, με αποτέλεσμα να δέχονται περισσότερες απωστικές δυνάμεις και, τελικά, το προφίλ ταχύτητας να παρουσιάζει μικρότερη τιμή.

2.4.3 Προφίλ ρυθμού παραμόρφωσης

Όπως αναφέρθηκε στην περιγραφή του συστήματος, ο ρυθμός παραμόρφωσης γ για ροή Poiseuille μεταξύ επίπεδων παράλληλων πλακών αναμένεται να είναι γραμμική συνάρτηση του z , καθώς έχουν εφαρμοστεί παραβολικές καμπύλες προσαρμογής στα προφίλ ταχυτήτων. Για αγωγούς με $h < 2\text{-}3\text{nm}$, η εφαρμογή των παραβολικών καμπύλων είναι ακριβής αν λάβουμε υπόψη το στατιστικό σφάλμα που εμπεριέχεται.

Σχήμα 2.16. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της μέσης πυκνότητας του υγρού για αγωγούς πλάτους α) $h=1.5\text{nm}$ και β) $h=17.1\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής $2^{\text{ου}}$ βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση στο αντίστοιχο προφίλ του ρυθμού παραμόρφωσης, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.18(α). Ιδιαίτερα σημαντική είναι η επίδραση του μέτρου της εξωτερικής δύναμης F_{ext} (Σχ. 2.18(β)), όπου παρατηρούμε ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης είναι μέγιστος για $F_{ext}=0.18\text{ pN}$, κι αυτό είναι μια ένδειξη ότι το σύστημα έχει αποκτήσει μη-γραμμική συμπεριφορά. Ο ρυθμός παραμόρφωσης δεν επηρεάζεται σημαντικά όταν η σταθερά του τοίχου K αυξάνεται από 57.15 σε $500\text{ ε}/\sigma^2$ (Σχ. 2.18(δ)), όταν η αλληλεπίδραση τοίχου/υγρού $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$ αυξάνεται από 0.75 σε 1.2 (Σχ. 2.18(ε)) και όταν η ακτίνα αποκοπής r_{cut} αυξάνεται από 2.5 to 3.5σ (Σχ. 2.18(η)). Ωστόσο, λαμβάνουμε αυξημένο ρυθμό παραμόρφωσης όταν η μέση πυκνότητα του υγρού αυξάνεται από $\rho^*=0.321$ σε 0.481 και 0.642 .

Σχήμα 2.17. Προφίλ ταχύτητας συναρτήσει της τιμής της ακτίνας αποκοπής r_{cut} για έναν αγωγό πλάτους $h=6.3\text{nm}$. Οι συνεχόμενες γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής $2^{\text{ου}}$ βαθμού. Οι κουκκίδες αναπαριστούν τα όρια των στερεών τοιχωμάτων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα προφίλ του ρυθμού παραμόρφωσης ως συνάρτηση του πλάτους του υπό μελέτη καναλιού (Σχ. 2.18(γ)) για τις ίδιες συνθήκες (T , F_{ext} , K , $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$ και r_{cut}). Παρατηρούμε ότι τα προφίλ δίνουν τιμές του γ κοντά στο μηδέν για $0 < h < 3\text{nm}$, αλλά το γ αυξάνεται σημαντικά για $h=6.3$ και 17.1 nm .

Όπως είδαμε στην ενότητα του προφίλ ταχυτήτων, καθώς η F_{ext} εφαρμόζεται σε κάθε άτομο υγρού ξεχωριστά, έχουμε εισροή ενός μεγάλου ποσού ενέργειας στο $h=17.1\text{nm}$ κανάλι (3648 άτομα υγρού) σε σύγκριση με το $h=0.9\text{nm}$ κανάλι (192 άτομα υγρού), με αποτέλεσμα να έχουμε αύξηση στο ρυθμό παραμόρφωσης στα μεγαλύτερα κανάλια.

Σχήμα 2.18. Προφίλ ρυθμού παραμόρφωσης συναρτήσει των α) T , β) F_{ext} , γ) h , δ) K , ε) $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$, ζ) ρ^* και η) r_c . Οι ευθείες γραμμές είναι οπτικός οδηγός.

2.4.4 Προφίλ θερμοκρασίας

Στο Σχ. 2.19(α) παρουσιάζεται το προφίλ θερμοκρασίας που υπολογίστηκε για $h=6.3\text{nm}$. Παρατηρούμε ότι για κάθε θερμοκρασία συστήματος (100, 120, και 150K), το μοντέλο μας ανταποκρίνεται καλά και η θερμοκρασία παρουσιάζει ένα σχεδόν επίπεδο προφίλ κατά πλάτος του αγωγού. Λαμβάνουμε παρόμοια επίπεδα προφίλ όταν μεταβάλλουμε παραμέτρους συστήματος όπως τα K , το λόγο $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$, τη μέση πυκνότητα ρ^* και το r_c .

Σχήμα 2.19. Προφίλ θερμοκρασίας α) για θερμοκρασίες συστήματος $T=100, 120$ και 150K . Επίσης, $h=6.3\text{nm}$, $F_{ext}=0.036\text{pN}$, $K=57.15\text{ε}/\sigma^2$, $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}=1.2$, $\rho^*=0.642$ και $r_c=2.5\sigma$ και β) όπως στο (α) αλλά για διάφορα πλάτη της F_{ext} , $T=120\text{K}$ και $h=17.1\text{nm}$.

Παρόλα αυτά, για $h=17.1\text{nm}$ και εξωτερικές δυνάμεις μεγαλύτερες από 0.036pN , τα προφίλ θερμοκρασίας δεν είναι επίπεδα, αλλά παρουσιάζουν κορυφές στο μέσο και ιδιαίτερα κοντά στα στερεά τοιχώματα του καναλιού. Παρόμοια

συμπεριφορά έχει αναφερθεί και στο [40], όταν η δύναμη που οδηγεί τη ροή έχει μεγάλο πλάτος. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι, στα μεγάλα κανάλια, ο ρυθμός παραμόρφωσης είναι μεγάλος σε συγκεκριμένες τιμές εξωτερικών δυνάμεων (όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα) και το σύστημα παρουσιάζει μη-γραμμική συμπεριφορά. Αυτό σημαίνει πως οι μεταβολές της θερμοκρασίας στο χρόνο είναι μεγάλες, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να επιτευχθεί καλή απαγωγή της θερμότητας από τους τοίχους. Έτσι η θερμοκρασία ανεβαίνει, και ιδιαίτερα κοντά στα τοιχώματα, στα σημεία δηλαδή που γίνεται η απαγωγή της θερμότητας από το σύστημα (με τη βοήθεια των θερμοστατών).

3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟΥΣ ΝΑΝΟ-ΑΓΩΓΟΥΣ

3.1 Εισαγωγή

Μεταξύ των ιδιοτήτων μεταφοράς, ο συντελεστής διάχυσης, το ιξώδες διάτμησης και η θερμική αγωγιμότητα έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς ελέγχουν τους ρυθμούς μεταφοράς της μάζας, της ορμής και της ενέργειας. Τόσο η Μοριακή Δυναμική Ισορροπίας όσο και η Μοριακή Δυναμική εκτός ισορροπίας έχουν χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό των ιδιοτήτων μεταφοράς υγρών σε ισορροπία ή όχι, αντίστοιχα.

Τα φαινόμενα διάχυσης υγρών στη νανο-κλίμακα έχουν απασχολήσει αρκετά τους ερευνητές. Στο [51] μελετήθηκε η διάχυση του υγρού αργού τόσο σε ισορροπία όσο και σε ροή Couette και καταλήξανε στο συμπέρασμα ότι ο συντελεστής διάχυσης δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη της ροής στο σύστημα. Στο [52] μελέτηθηκαν υγρά σε κυβικούς, στρογγυλούς και σωληνοειδείς αγωγούς και βρέθηκε ότι οι τιμές του συντελεστή διάχυσης δεν επηρεάζονται συστηματικά από το μέγεθος των αγωγών (στο εύρος $h=6-10\sigma$). Μια ενδιαφέρουσα ανασκόπηση σε θέματα διάχυσης [1] δείχνει ότι η κινητικότητα των ατόμων του υγρού διατηρείται ακόμα και σε αγωγούς πλάτους $h=2\sigma$, ενώ η διάχυση παράλληλα στο επίπεδο των τοιχωμάτων κάτω από τα 4σ γίνεται μια ταλαντευόμενη συνάρτηση του πλάτους του αγωγού (h). Πάνω από τα 4σ , η διάχυση αυξάνεται μέχρι να σταθεροποιηθεί στην τιμή ισορροπίας της, κοντά στα 11-12 σ .

Όσον αφορά στο ιξώδες διάτμησης (από εδώ και πέρα θα αναφερόμαστε σε αυτό ως ιξώδες), στο [29] βρέθηκε ότι στη ροή Poiseuille αυτό έχει παρόμοια τιμή με την αντίστοιχη τιμή σε ένα σύστημα σε ισορροπία μέχρι τα 6-7 σ , ενώ κάτω από τα 4σ το ιξώδες γίνεται κι αυτό μια ταλαντευόμενη συνάρτηση του πλάτους του αγωγού.

Στο [30] βρέθηκε ότι το ιξώδες ενός λιπαντικού περιορισμένου σε τοίχους αυξάνεται όσο το πλάτος του καναλιού μειώνεται.

Από την άλλη, και ο υπολογισμός της θερμικής αγωγιμότητας με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Στο [53], σε μια πρώτη εργασία για τη θερμική αγωγιμότητα του αργού σε ένα περιορισμένο σύστημα, βρέθηκε ότι αυτή η ποσότητα εξαρτάται γραμμικά από το εξωτερικό πεδίο που εφαρμόζεται για να οδηγήσει τη ροή. Στο [54] αποδείχθηκε ότι η κάθετη στους τοίχους συνιστώσα της θερμικής αγωγιμότητας επηρεάζεται από την τιμή της σταθεράς του ελατηρίου των ατόμων του τοίχου K , η τιμή της μειώνεται όσο η σταθερά αυτή αυξάνεται. Στο [55] υπολογίστηκε η θερμική αγωγιμότητα λεπτών υμενίων αργού με το νόμο του Fourier και βρέθηκε να αυξάνεται όσο αυξάνεται η πυκνότητα των υμενίων, μέχρι να φτάσει στην τιμή ισορροπίας της στα 100nm. Στο [56] παρουσιάζεται μια σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων και προσομοίωσης και βρέθηκε ότι η θερμική αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σε νανο-αγωγούς με $h < 6\sigma$, οι παραπάνω ιδιότητες μεταφοράς δεν έχουν μελετηθεί με λεπτομέρεια με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής εκτός ισορροπίας. Η επίδραση των διαστάσεων αλλά κι οι δυνάμεις που ασκούν τα άτομα του τοίχου στο υγρό παίζουν σημαντικό ρόλο σε κανάλια μικρού πλάτους, ιδιαίτερα στην περιοχή $h < 7-8\sigma$ (ή, ισοδύναμα, $h < 3\text{nm}$), όπως είδαμε στο προηγούμενο Κεφάλαιο. Τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν ισχυρή ανομοιογένεια στις μικρές διαστάσεις, τα προφίλ ταχύτητας αποκλίνουν από την παραβολική συμπεριφορά της συνεχούς θεωρίας και οι ρυθμοί παραμόρφωσης μπορεί να είναι μεγάλοι, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Επομένως, αναμένεται να επηρεάζονται και οι ιδιότητες μεταφοράς στη νανο-κλίμακα, ιδιαίτερα σε περιοχές κοντά στους τοίχους.

3.2 Θεωρητική περιγραφή του συστήματος

Ο υπολογισμός των ιδιοτήτων μεταφοράς γίνεται για το ατομικό σύστημα που περιγράφηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο (Σχ. 2.3), για αγωγούς με $0.9 \leq h \leq 6.3$ nm, $T=120$ K, $F_{ext}=0.018$ pN, $K=57.15$ ε/σ², $\rho^*=0.642$ και $r_{cut}=2.5\sigma$. Αν επιλέξουμε $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff} = 1.2$, τότε το μοντέλο μας αντιστοιχεί σε τοίχους από κρυπτό.

Λαμβάνουμε το συντελεστή διάχυσης D από τη σχέση του Einstein

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dNt} \left\langle \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \right\rangle \quad (3.1)$$

ή από την έκφραση Green-Kubo

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(0) \cdot \mathbf{v}_j(t) \right\rangle \quad (3.2)$$

όπου \mathbf{r}_i είναι το διάνυσμα θέσης του ατόμου i , d η διάσταση του συστήματος ($d=1$ για τον υπολογισμό του D σε μία διάσταση, $d=2$ σε δύο διαστάσεις και $d=3$ σε τρεις διαστάσεις) και \mathbf{v}_i το διάνυσμα ταχύτητας του ατόμου i .

Οι Εξ. (3.1) και (3.2) είναι ισοδύναμες και δίνουν τα ίδια αποτελέσματα και παρόλο που έχουν εξαχθεί για συστήματα σε ισορροπία, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα εκτός ισορροπίας, αρκεί να αφαιρεθεί η συνεισφορά της ροής [1, 4]. Για τη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε την Εξ. (3.1) για τους υπολογισμούς του συντελεστή διάχυσης. Ο υπολογισμός διεξάγεται σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση υπολογίζουμε τη μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD – Mean Square Displacement) από τον ορισμό

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \right\rangle \quad (3.3)$$

και στη συνέχεια ο D υπολογίζεται από την Εξ. (3.1), η οποία παίρνει τη μορφή

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} MSD(t) \quad (3.4)$$

Το ιξώδες και η θερμική αγωγιμότητα για συστήματα σε ισορροπία υπολογίζονται από το φορμαλισμό Green-Kubo, όπως περιγράφεται στα [16, 57]. Οι σχέσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς μεταβολή σε συστήματα εκτός ισορροπίας, με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής εκτός ισορροπίας, αρκεί το σύστημα να είναι στη γραμμική περιοχή κοντά σε ισορροπία [58]. Όταν το σύστημα είναι εκτός ισορροπίας, λόγω της εφαρμογής μιας εξωτερικής δύναμης, το πλάτος αυτής της δύναμης πρέπει να είναι αρκετά μικρό για να διατηρηθεί η γραμμικότητα [5, 59]. Στο εύρος των αγωγών που μελετάμε, επιλέγοντας την τιμή της εξωτερικής δύναμης ίση με $F_{ext}=0.018\text{pN}$, τότε (όπως είδαμε στο Κεφ. 2) ο ρυθμός παραμόρφωσης παραμένει κοντά στο μηδέν και έτσι αποφεύγουμε φαινόμενα μη-γραμμικότητας στο σύστημα.

Το ιξώδες η_s για ένα καθαρό μονοατομικό υγρό υπολογίζεται από τη σχέση

$$\eta_s = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} dt \langle J_p^{xy}(t) \cdot J_p^{xy}(0) \rangle \quad (3.5)$$

όπου J_p^{xy} είναι το μη-διαγώνιο στοιχείο του μικροσκοπικού τανυστή τάσης

$$J_p^{xy} = \sum_{i=1}^N m_i v_i^x v_i^y - \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N r_{ij}^x \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}^y} \quad (3.6)$$

$u(r_{ij})$ είναι το LJ δυναμικό του ατόμου i που αλληλεπιδρά με το άτομο j , \mathbf{r}_{ij} είναι το διάνυσμα απόστασης μεταξύ των ατόμων i και j , και v_i^j είναι η j -συνιστώσα ($j=x, y$ ή z) της ταχύτητας του ατόμου i .

Από την άλλη, η θερμική αγωγιμότητα λ για ένα μονοατομικό υγρό υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του στοιχείου της μικροσκοπικής μεταφοράς θερμότητας J_q^x , i.e.,

$$\lambda = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty dt \langle J_q^x(t) \cdot J_q^x(0) \rangle \quad (3.7)$$

όπου το διάνυσμα της μικροσκοπικής μεταφοράς θερμότητας \mathbf{J}_q δίνεται από την

$$\mathbf{J}_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (v_i)^2 \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \left[\mathbf{r}_{ij} : \frac{\partial u(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} - \mathbf{I} \cdot u(\mathbf{r}_{ij}) \right] \cdot \mathbf{v}_i \quad (3.8)$$

όπου \mathbf{I} μοναδιαίος πίνακας.

Σε περιπτώσεις υγρών με περισσότερα από ένα άτομα στο μείγμα, το στοιχείο του διανύσματος της μικροσκοπικής μεταφοράς θερμότητας J_q^x δίνεται από την

$$J_p^x = \frac{1}{2} \sum_{k=a}^\beta \sum_{i=1}^{N_k} m_i (v_i^k)^2 v_i^k - \sum_{k=a}^\beta \sum_{l=a}^\beta \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j>1}^{N_l} \left[\mathbf{r}_{ij}^{kl} : \frac{\partial u(r_{ij}^{kl})}{\partial \mathbf{r}_{ij}^{kl}} - \mathbf{I} \cdot u(r_{ij}^{kl}) \right] \cdot v_i^k - \sum_{k=a}^\beta h^k \sum_{i=1}^{N_k} v_i^k \quad (3.9)$$

όπου h^k η μερική μοριακή ενθαλπία του συστατικού k .

3.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης

Όλες οι ιδιότητες μεταφοράς υπολογίζονται τόσο ως συνολικές μέσες τιμές για όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού όσο και ως τοπικές τιμές σε διακριτά επίπεδα (υπολογιστικά πεδία – bins) κατά πλάτος του καναλιού. Ο αριθμός των επιπέδων εξαρτάται από το πλάτος του καναλιού και παρουσιάζεται στο Σχ. 3.1. Το πλάτος των αγωγών σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται σε μονάδες LJ (σ), έτσι ώστε να είμαστε σε θέση να συγκρίνουμε απευθείας τα αποτελέσματα με τη βιβλιογραφία.

Σχήμα 3.1. Διαχωρισμός των καναλιών σε επίπεδα (L1-L5) ανάλογα με το πλάτος του καναλιού.

3.3.1 Συντελεστής διάχυσης

Στα Σχ. 3.2(α-γ) παρουσιάζουμε τα διαγράμματα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD^* , σε αδιάστατες συντεταγμένες) στις x -, y - και z -διευθύνσεις, στους 100, 120 και 150K αντίστοιχα. Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης προκύπτουν από την κλίση των διαγραμμάτων μέσης τετραγωνικής μετατόπισης με βάση την Εξ. (3.4). Ο συντελεστής διάχυσης στη z -διεύθυνση έχει σχετικά μικρή τιμή, όπως και η κλίση της καμπύλης MSD , γεγονός που σημαίνει ότι η διάχυση των ατόμων στη διεύθυνση κάθετα στους τοίχους είναι ελάχιστη. Η κλίση είναι, αντιθέτως, μεγαλύτερη και σχεδόν ίση στις x - και y -διευθύνσεις.

Σχήμα 3.2. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε τρεις διαστάσεις από το οποίο υπολογίζονται οι τιμές του συντελεστή διάχυσης για κανάλι $h=0.9\text{nm}$ στους α) 100K, β) 120K και γ) 150K.

Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης που υπολογίστηκαν για όλους τους αγωγούς ($0.9 \leq h \leq 6.3 \text{ nm}$ ή $2.65 \leq h \leq 19 \sigma$) παρατίθενται στους Πίνακες 3.1-4. Στο Παράρτημα Α παρατίθενται όλα τα διαγράμματα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης από τα οποία προέκυψαν οι τιμές των Πινάκων 3.1-4. Σε μικρούς αγωγούς ($h \lesssim 15\sigma$) οι τοπικές τιμές του συντελεστή διάχυσης στη z -διεύθυνση ($D_{lay,z}$) είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες στις x - και y -διευθύνσεις ($D_{lay,x}$, $D_{lay,y}$), οι οποίες είναι πρακτικά όμοιες. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα άτομα του υγρού είναι περιορισμένα λόγω της ύπαρξης του στερεού ορίου του τοίχου, και, μακροσκοπικά, η διάχυσή τους στη z -διεύθυνση ($D_{lay,z}$) πλησιάζει μηδενικές τιμές [1]. Αντιθέτως, οι $D_{lay,x}$ and $D_{lay,y}$ είναι μεγαλύτεροι μια και η κινητικότητα των ατόμων υγρού δεν περιορίζεται από στερεά όρια σε αυτές τις διευθύνσεις. Ωστόσο, όσο το πλάτος του καναλιού αυξάνεται ($h \gtrsim 15\sigma$), οι τιμές του $D_{lay,z}$ πλησιάζουν τις τιμές των $D_{lay,x}$ και $D_{lay,y}$ σε όλα τα εσωτερικά επίπεδα του αγωγού, εκτός από τα δύο επίπεδα επαπτομενικά των τοιχωμάτων (πάνω και κάτω τοίχος), γεγονός που αποκαλύπτει ότι υπάρχει πάντα ισχυρή ανισοτροπία στο συντελεστή διάχυσης σε μια περιοχή $1-1.5\sigma$ κοντά στους τοίχους.

Συγκρίνοντας τις τιμές του συντελεστή διάχυσης παρατηρούμε ότι όλες οι συνιστώσες του είναι μεγαλύτερες στα εσωτερικά επίπεδα του αγωγού από ότι είναι στα επίπεδα επαπτομενικά των τοιχωμάτων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι κοντά στους τοίχους, η αλληλεπίδραση τοίχου/υγρού είναι μέγιστη και τα άτομα του υγρού έχουν την τάση να «κολλάνε» λόγω του ελκυστικού δυναμικού που τους ασκείται από τα άτομα του τοίχου, με αποτέλεσμα η κινητικότητά τους σε αυτές τις περιοχές να είναι περιορισμένη. Στα εσωτερικά του αγωγού επίπεδα, όπου η επίδραση των τοιχωμάτων είναι μικρή (έως αμελητέα στους μεγαλύτερους αγωγούς) τα άτομα

του υγρού αλληλεπιδρούν μόνο με όμοια άτομα υγρού και παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα. Σημειώνεται ότι η αλληλεπίδραση υγρού/υγρό στο σύστημά μας είναι μικρότερη σε σχέση με την αλληλεπίδραση τοίχου/υγρό.

Πίνακας 3.1. Συντελεστής διάχυσης σε επίπεδα κατά πλάτος του αγωγού (layers L1-L2) στις x-, y- και z-διευθύνσεις ($D_{lay,x}$, $D_{lay,y}$ και $D_{lay,z}$, αντίστοιχα), για έναν 2.65σ αγωγό στους 100K, 120K και 150K και $F_{ext}=1.8075$ pN.

$T / (K)$	$10^5 \times D / (cm^2/sec)$					
	$D_{lay,x}$		$D_{lay,y}$		$D_{lay,z}$	
	L1	L2	L1	L2	L1	L2
100	1.53	1.54	1.57	1.58	0.58	0.60
120	2.07	2.06	2.09	2.11	0.86	0.87
150	4.05	4.05	3.87	4.02	1.37	1.37

Πίνακας 3.2. Όπως στον Πίνακα 3.1, αλλά για έναν 4.42σ αγωγό.

$T / (K)$	$10^5 \times D / (cm^2/sec)$								
	$D_{lay,x}$			$D_{lay,y}$			$D_{lay,z}$		
	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3
100	1.59	2.93	1.61	1.56	3.06	1.57	1.18	1.92	1.16
120	2.47	3.86	2.43	2.44	3.93	2.49	1.68	2.43	1.68
150	3.89	5.40	3.77	3.83	5.45	3.85	2.58	3.21	2.60

Πίνακας 3.3. Όπως στον Πίνακα 3.1, αλλά για έναν 7.9σ αγωγό.

$T / (K)$	$10^5 \times D / (cm^2/sec)$											
	$D_{lay,x}$				$D_{lay,y}$				$D_{lay,z}$			
	L1	L2	L3	L4	L1	L2	L3	L4	L1	L2	L3	L4
100	2.31	4.19	4.24	2.27	2.21	4.31	4.33	2.17	1.80	3.62	3.68	1.77
120	3.36	5.10	5.15	3.33	3.35	5.43	5.37	3.41	2.47	4.42	4.46	2.53
150	4.91	6.83	6.86	4.94	5.03	7.29	7.04	4.88	3.53	5.95	5.90	3.42

Πίνακας 3.4. Όπως στον Πίνακα 3.1, αλλά για έναν 18.58σ αγωγό.

$T / (K)$	$10^5 \times D / (cm^2/sec)$														
	$D_{lay,x}$					$D_{lay,y}$					$D_{lay,z}$				
	L1	L2	L3	L4	L5	L1	L2	L3	L4	L5	L1	L2	L3	L4	L5
100	4.00	5.68	5.62	5.49	3.80	3.90	5.65	5.59	5.75	3.85	3.24	5.56	5.56	5.46	3.26
120	5.22	6.74	6.93	6.70	5.21	5.07	6.92	6.74	6.73	4.98	4.11	6.68	6.82	6.55	4.10
150	6.63	8.16	8.50	8.40	6.88	6.69	8.58	8.71	8.49	6.80	5.19	8.14	8.54	8.21	5.23

Αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στο φαινόμενο της διάχυσης είναι σημαντική. Μια αύξηση της θερμοκρασίας από τους 100K στους 120K προκαλεί αύξηση σε όλες τις τιμές του συντελεστή διάχυσης, σε κάθε επίπεδο του αγωγού και σε κάθε συνιστώσα του. Η αύξηση είναι ακόμα μεγαλύτερη στους 150K.

Στα Σχ. 3.3(α-γ) παρουσιάζουμε τιμές του συντελεστή διάχυσης υπολογισμένες σε όλο το υπολογιστικό πεδίο του καναλιού, αλλά ξεχωριστά για καθεμιά από τις τρεις διαστάσεις (D_x , D_y , D_z), ως συνάρτηση του πλάτους του καναλιού h για θερμοκρασίες 100K, 120K και 150K, αντίστοιχα. Στο Σχ. 3.3(α) παρατηρούμε ότι η διάχυση είναι ισότροπη κατά μήκος της x - και της y -διεύθυνσης, ενώ στη z -διεύθυνση ο D_z έχει μικρότερη τιμή για $h=2.65\sigma$ αλλά αυξάνει με μεγαλύτερη κλίση όσο αυξάνεται το πλάτος του καναλιού. Όλοι οι συντελεστές διάχυσης συγκλίνουν στην τιμή ισορροπίας τους [37] για $h \geq 16\sigma$, κι, επιπλέον, γίνονται ισότροποι. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις άλλες δύο περιπτώσεις θερμοκρασίας που μελετήσαμε (120K και 150K, στα Σχ. 3.3(β-γ), αντίστοιχα). Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει την ύπαρξη ενός χαρακτηριστικού πλάτους για το κανάλι ($h \approx 15\sigma$) κάτω από το οποίο η συμπεριφορά της διάχυσης είναι ανισότροπη.

Σχήμα 3.3. Εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης στις τρεις διαστάσεις (x, y, z) για κανάλια $2.65 \leq h \leq 19 \sigma$ στους α) 100K, β) 120K και γ) 150K (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός).

Στο Σχ. 3.4 συνοψίζουμε το συνολικό μέσο συντελεστή διάχυσης

$$D = \frac{D_x + D_y + D_z}{3} \text{ για όλα τα κανάλια και τις θερμοκρασίες που μελετήσαμε.}$$

Βλέπουμε ότι οι τιμές του συντελεστή διάχυσης αυξάνονται καθώς αυξάνεται το πλάτος του καναλιού h . Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί αν κάποιος λάβει υπόψη το γεγονός ότι στα μικρά κανάλια ($h \lesssim 10\sigma$) η επίδραση των τοιχωμάτων επεκτείνεται πρακτικά σχεδόν σε όλο το πλάτος τους, καταλήγοντας σε μια σημαντική διαφοροποίηση της συμπεριφοράς τους σε σχέση με τη συμπεριφορά τους σε ένα περιβάλλον ισορροπίας. Καθώς το h αυξάνει, το ποσοστό των ατόμων υγρού τα οποία είναι εκτός του πεδίου αλληλεπίδρασης των τοίχων αυξάνει επίσης, οπότε, το σύστημα πλησιάζει περισσότερο στη συμπεριφορά ισορροπίας. Παρόμοιες ενδείξεις για το συντελεστή διάχυσης παρατηρήθηκαν στο [37], για ροή Couette.

Σχήμα 3.4. Συντελεστής διάχυσης ως μέση τιμή στο χρόνο και το χώρο για κανάλια $2.65 \leq h \leq 51 \sigma$ (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός).

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν καθαρά ότι υπάρχει μια χαρακτηριστική διάσταση στους νανο-αγωγούς, κάτω από την οποία οι τιμές του συντελεστή διάχυσης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες τιμές σε ένα σύστημα σε ισορροπία. Η συμπεριφορά αυτή πρέπει να ληφθεί υπόψη στο

σχεδιασμό νανο-ροϊκών συστημάτων σε αυτές τις διαστάσεις, καθώς και σε εφαρμογές μετρήσεων nano-PIV (particle nanovelocimetry) κοντά σε στερεές επιφάνειες [60].

3.3.2 Ιξώδες (*shear viscosity*)

Στο Σχ. 3.5 παρουσιάζουμε τα διαγράμματα για το ολοκλήρωμα (από την Εξ. (3.5)) και τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης κατά πλάτος ενός $h=2.65\sigma$ καναλιού στους 100K, 120K και 150K. Το ιξώδες υπολογίζεται στα επίπεδα L1 και L2 τα οποία είναι συμμετρικά ως προς το μέσο το καναλιού. Εδώ παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για το επίπεδο L1 (οι τιμές για το επίπεδο L2 είναι παρόμοιες με στατιστική ακρίβεια). Όπως παρατηρούμε από το Σχ. 3.5(α), η αύξηση στη θερμοκρασία από τους 100K στους 120K και στους 150K προκαλεί μια σημαντική μείωση στις τιμές του ιξώδους. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (Σχ. 3.5(β)) δείχνει μια γρήγορη πτώση στο μηδέν στους 100K ακριβώς μετά την έναρξη της προσομοίωσης, σε χρόνο $t=1.0ps$. Για $T=120K$ και $150K$ η πτώση στο μηδέν είναι, επίσης, απότομη στην αρχή, αλλά πέφτει στο μηδέν πιο γρήγορα, σε χρόνο $t=0.75ps$. Σημειώνουμε ότι η γρήγορη πτώση στο μηδέν είναι μια ακόμα ένδειξη ότι το σύστημά μας είναι στη γραμμική περιοχή [61].

Στο Σχ. 3.6, παρουσιάζεται το ολοκλήρωμα και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για το ιξώδες σε επίπεδα (L1 – L4) για ένα $h=7.9\sigma$ κανάλι στους 120K. Το ιξώδες είναι ελαφρώς μεγαλύτερο (Σχ. 3.6(α)) στα δύο εσωτερικά επίπεδα του καναλιού (L2 – L3) σε σχέση με τα δύο επίπεδα εφαπτομενικά των τοίχων (L1 – L4). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση ατόμων τοίχου/υγρού και υγρού/υγρού. Στις περιοχές εφαπτομενικά των τοίχων (L1, L4) κυριαρχεί η αλληλεπίδραση τοίχου/υγρού, ενώ στις εσωτερικές του καναλιού περιοχές (L2, L3) υπάρχουν μόνο αλληλεπιδράσεις υγρού/υγρού. Στο σύστημά μας ο λόγος αλληλεπίδρασης $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{ff}$

είναι ίσος με 1.2, οπότε τα άτομα του τοίχου παρουσιάζουν ισχυρότερη αποθητική συμπεριφορά προς τα άτομα του υγρού σε σύγκριση με τη συμπεριφορά μεταξύ όμοιων ατόμων υγρού. Ως αποτέλεσμα των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων, τα άτομα υγρού κοντά στους τοίχους απωθούνται προς το εσωτερικό του καναλιού με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μικρότερο ιξώδες από τα άτομα του υγρού στα επίπεδα L2 και L3. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης σε κάθε επίπεδο του καναλιού συγκλίνουν στο μηδέν αμέσως μετά την έναρξη της προσομοίωσης. Παρόμοια συμπεριφορά για το ιξώδες παρατηρείται για κάθε κανάλι που μελετήσαμε.

Σχήμα 3.5. Ιξώδες στο επίπεδο L1 κατά πλάτος ενός $h=2.65\sigma$ καναλιού στους 100K, 120K και 150K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF).

Σχήμα 3.6. Ιξώδες σε επίπεδα (L1 - L4) κατά πλάτος ενός $h=7.9\sigma$ καναλιού στους 120K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF). Τα επίπεδα L1 και L4 είναι εφαιπτομενικά στους τοίχους, τα L2 και L3 βρίσκονται στο εσωτερικό του καναλιού.

Συνοψίζουμε τις συνολικές μέσες τιμές ιξώδους ως συνάρτηση του πλάτους του καναλιού h στο Σχ. 3.7. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι για όλες τις θερμοκρασίες στα κανάλια μικρού πλάτους λαμβάνουμε μεγάλες τιμές ιξώδους και η τιμή του μειώνεται για να φτάσει στην τιμή ισορροπίας πάνω από τα 8σ . Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες συστήματος, η σύγκλιση στην τιμή ισορροπίας επιτυγχάνεται ταχύτερα. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από τη φύση του ιξώδους, το οποίο εξαρτάται και από τις ταχύτητες των σωματιδίων του υγρού, αλλά

και από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους (Εξ. (3.5) και (3.6)). Στα μικρά κανάλια, η επίδραση των ατόμων του τοίχου πρακτικά επεκτείνεται σε όλο το πλάτος του καναλιού και, ως αποτέλεσμα, έχουμε σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του ιξώδους σε σύγκριση με την τιμή ισορροπίας. Καθώς το πλάτος του καναλιού αυξάνει, το ποσοστό ατόμων υγρού που είναι εκτός της επίδρασης του τοίχου αυξάνεται και η συμπεριφορά τους πλησιάζει περισσότερο τη συμπεριφορά ενός υγρού σε ισορροπία. Η μεγάλη θερμοκρασία συστήματος συμβάλλει, επίσης, στο να υπερκεραστεί ευκολότερα η επίδραση των τοίχων. Έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η σύγκλιση στις τιμές ισορροπίας είναι γρηγορότερη.

Σχήμα 3.7. Εκτίμηση του ιξώδους ως μέση τιμή στο χρόνο και το χώρο στους 100K, 120K και 150K για πλάτη καναλιών από 2.65 έως 18.58σ (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός).

Είναι φανερό ότι το κρίσιμο πλάτος του καναλιού στο οποίο το ιξώδες πλησιάζει τη συμπεριφορά ισορροπίας είναι παρόμοιο με το κρίσιμο πλάτος για το συντελεστή διάχυσης, αν και φαίνεται ότι βρίσκεται ελαφρώς χαμηλότερα. Αυτό που είναι προφανές είναι ότι η συμπεριφορά του ιξώδους επηρεάζεται σημαντικά από τις διαστάσεις του συστήματος και θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη κατά τη μελέτη και την κατασκευή νανο-ροϊκών συστημάτων.

3.3.3 Θερμική αγωγιμότητα

Στο Σχ. 3.8(α-β) παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα στο ολοκλήρωμα και τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για ένα $h=2.65\sigma$ κανάλι στους 100K, 120K και 150K. Η θερμική αγωγιμότητα υπολογίζεται για τα επίπεδα L1 και L2 τα οποία είναι

συμμετρικά ως προς το μέσο το καναλιού. Εδώ παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για το επίπεδο L1 (οι τιμές για το επίπεδο L2 είναι παρόμοιες με στατιστική ακρίβεια). Φαίνεται ότι μια αύξηση της θερμοκρασίας από τους 100K στους 120K και, ακόμα περισσότερο, στους 150K προκαλεί ελαφρά πτώση της θερμικής αγωγιμότητας. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης πέφτουν γρήγορα και σταθεροποιούνται στο μηδέν σε χρόνο $t \approx 0.5$ ps για κάθε θερμοκρασία.

Η θερμική αγωγιμότητα σε ολοκλήρωμα και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, αλλά σε τοπικές τιμές (στα επίπεδα L1-L4) παρουσιάζεται στα Σχ. 3.9(α-β). Το κανάλι εδώ είναι πλάτους $h=7.9\sigma$ και η θερμοκρασία $T=120\text{K}$. Παρατηρούμε ότι η θερμική αγωγιμότητα είναι υψηλότερη στα εσωτερικά επίπεδα (L2, L3) σε σύγκριση με τα δύο επίπεδα επαφτομενικά των τοίχων (L1, L4). Όλες οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης συγκλίνουν άμεσα μετά την έναρξη της προσομοίωσης στο μηδέν. Παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά για τη θερμική αγωγιμότητα και στους αγωγούς $h=4.42$ και 18.58σ .

Οι μέσες τιμές (στο χρόνο και το χώρο) που υπολογίστηκαν για τη θερμική αγωγιμότητα σε συνάρτηση με το πλάτος του καναλιού συνοψίζονται στο Σχ. 3.10. Παρατηρούμε ότι για κάθε θερμοκρασία που μελετάμε, στα μικρά κανάλια λαμβάνουμε μικρές τιμές θερμικής αγωγιμότητας, ενώ, το λ αυξάνει μέχρι την τιμή ισορροπίας καθώς αυξάνονται οι διαστάσεις του καναλιού γύρω στα $h=20\sigma$. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η θερμική αγωγιμότητα φτάνει στην τιμή ισορροπίας πιο γρήγορα (σε μικρότερα h). Η φυσική σημασία της συμπεριφοράς αυτής αποδίδεται στο γεγονός ότι η θερμική αγωγιμότητα εξαρτάται τόσο από τις ταχύτητες όσο και από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του υγρού (Εξ. (3.7) και (3.8)). Στα μικρά κανάλια, η επίδραση των τοίχων στα άτομα του υγρού επεκτείνεται σχεδόν σε όλο το πλάτος του καναλιού. Ως αποτέλεσμα,

μεταβάλλει τη συμπεριφορά του υγρού σε σύγκριση με τη συμπεριφορά του σε κατάσταση ισορροπίας. Όσο οι διαστάσεις του καναλιού αυξάνονται, το ποσοστό των ατόμων του υγρού τα οποία είναι εκτός του πεδίου επίδρασης των τοίχων αυξάνεται και, ως αποτέλεσμα, το υγρό προσεγγίζει τη συμπεριφορά ισορροπίας. Η μεγάλη θερμοκρασία βοηθά, επίσης, να ξεπεραστεί νωρίτερα η επίδραση των αλληλεπιδράσεων των ατόμων του τοίχου στο υγρό, έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνουμε συμπεριφορά ισορροπίας σε μικρότερα πλάτη.

Πιστεύουμε ότι τα φαινόμενα αυτά (λόγω βασικά της ύπαρξης δύο διεπιφανειών στερεού/υγρό) είναι σημαντικά χαρακτηριστικά των ροών σε νανο-αγωγούς και θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη κατά το σχεδιασμό νανο-ροϊκών συστημάτων όταν η μεταφορά θερμότητας είναι σημαντική.

Σχήμα 3.8. Θερμική αγωγιμότητα στο επίπεδο L1 κατά πλάτος ενός $h=2.65\sigma$ καναλιού στους 100K, 120K και 150K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF).

Σχήμα 3.9. Θερμική αγωγιμότητα σε επίπεδα (L1 - L4) κατά πλάτος ενός $h=7.9\sigma$ καναλιού στους 120K σε μορφή α) ολοκληρώματος β) συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ACF). Τα επίπεδα L1 και L4 είναι εφαπτομενικά στους τοίχους, τα L2 και L3 βρίσκονται στο εσωτερικό του καναλιού.

Σχήμα 3.10. Εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας ως μέση τιμή στο χρόνο και το χώρο στους 100K, 120K και 150K για πλάτη καναλιών από 2.65 έως 18.58σ (οι γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός).

4. ΡΟΗ ΣΕ ΚΑΝΑΛΙΑ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΟΡΘΟΓΩΝΙΚΕΣ

ΠΡΟΕΞΟΧΕΣ

4.1 Εισαγωγή

Η μακροσκοπική υπόθεση ότι ένα υγρό θεωρείται ακίνητο κοντά σε μια στερεή επιφάνεια χρειάζεται αναθεώρηση όταν αναφερόμαστε σε ένα νανο-ροϊκό σύστημα. Το πλάτος του καναλιού, η σύνθεση και η δομή του τοιχώματος, αλλά και ο τύπος της αλληλεπίδρασής του με το υγρό αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες της ροής ενός υγρού στο κανάλι. Στο Κεφάλαιο 2 είδαμε ότι το πλάτος του καναλιού αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη συμπεριφορά του υγρού στη νανοκλίμακα, ενώ η υδροδυναμική πρόβλεψη κατά Navier-Stokes για το προφίλ ταχύτητας και την ταχύτητα ολίσθησης καταρρέει. Επίσης, ο τύπος αλληλεπίδρασης τοίχου/υγρό είναι καθοριστικής σημασίας στα μικρά πλάτη αγωγών.

Η επίδραση της δομής των τοίχων (λείος ή με προεξοχές τοίχος) αποτελεί, επίσης, σημαντικό παράγοντα που καθορίζει τη συμπεριφορά του υγρού στις νανο-ροές, μια και το μέγεθος των προεξοχών μπορεί να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις διαστάσεις του καναλιού. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες τραχύτητας για την κατασκευή του μοντέλου των τοίχων στη βιβλιογραφία. Στην πράξη, ο ορισμός ενός λείου τοίχου είναι ανακριβής επειδή οι τοίχοι σχηματίζονται από ξεχωριστά σωματίδια με πεπερασμένη τραχύτητα [62]. Ο Priezjien στο [50] ορίζει, επίσης, την τραχύτητα θερμικών τοίχων να εξαρτάται από το είδος των δυνάμεων που ασκείται μεταξύ των ατόμων του τοίχου. Αναπαριστά αυτή την τραχύτητα με τη σταθερά του ελατηρίου K και υποστηρίζει ότι οι λείοι τοίχοι επιτυγχάνονται με την αύξηση του K . Στο [38] προτείνεται ένα μοντέλο τραχύτητας τοίχων που προκύπτει από τη μεταβολή του μεγέθους και της απόστασης μεταξύ των ατόμων του στερεού, διατηρώντας την αλληλεπίδραση με τα άτομα του υγρού σταθερή. Εξετάζεται η επίδραση της

τραχύτητας στη συνθήκη ολίσθησης κοντά στους τοίχους και βρίσκουν ότι το μήκος ολίσθησης παρουσιάζει μη-μονοτονική συμπεριφορά καθώς ο τοίχος μεταβάλλεται από λείος σε τραχύς.

Αρκετές αναφορές απαντώνται για κανάλια με τοίχους με προεξοχές οι οποίες σχηματίζουν διάφορες γεωμετρικές δομές. Σε έναν τοίχο τριγωνικού σχήματος [63] βρέθηκε ότι η ταχύτητα του υγρού μειώνεται κοντά στους τοίχους καθώς το πλάτος της τραχύτητας αυξάνεται. Στο [39] θεωρείται ένα κανάλι με προεξοχές τυχαίου σχήματος στους τοίχους και παρουσιάζονται αποτελέσματα για την ταχύτητα του υγρού, η οποία έχει διακυμάνσεις καθώς το πλάτος των προεξοχών αυξάνεται. Στο [64] σημειώνεται ότι η ολίσθηση στα τοιχώματα αυξάνεται καθώς η περίοδος των προεξοχών αυξάνεται σε ένα σύστημα με υγρό εξα-δεκάνιο (hexadecane) σε κανάλια με τοιχώματα ημιτονοειδούς τύπου, διαφόρων πλατών και περιόδων (για το συγκεκριμένο μήκος μορίων εξα-δεκανίου).

Οι Kim και Darve [65] μελέτησαν μόρια νερού σε κανάλια με προεξοχές ορθογώνιου σχήματος και παρουσιάζουν προφίλ πυκνότητας που εμφανίζουν «στιβάδες» (layering) κοντά στους τοίχους, οι οποίες ακολουθούν το σχήμα των τοίχων. Οι τιμές της ταχύτητας είναι μικρότερες στο εσωτερικό των ορθογώνιων εσοχών. Ο Priezjiev [50] κατηγοριοποιεί τους τοίχους με τυχαία και περιοδική τραχύτητα μεταβάλλοντας το πλάτος της τραχύτητας της επιφάνειας και παρουσιάζει αποτελέσματα για τη μεταβολή της ολίσθησης ως συνάρτηση του τοπικού ρυθμού παραμόρφωσης.

Εκτός από τις μεθόδους Μοριακής Δυναμικής, η ολίσθηση στα τοιχώματα έχει μελετηθεί με μεσοσκοπικές Lattice-Boltzmann προσεγγίσεις στα [66-67], όπου προτείνεται ότι είναι πιθανό να σχεδιαστούν «έξυπνες» επιφάνειες με ελεγχόμενη ολίσθηση. Το μήκος ολίσθησης έχει, επίσης, υπολογιστεί με υδροδυναμικούς

υπολογισμούς για τοίχους με ανωμαλίες στο [68] και για τοίχους με ανωμαλίες με ελεγχόμενη υδροφοβικότητα (υπερ-υδροφοβικές επιφάνειες, *super-hydrophobic surfaces*) στο [69]. Πειραματικά αποτελέσματα για ροές σε υπερ-υδροφοβικές επιφάνειες αναφέρονται στα [70-71], όπου συνοψίζεται ότι τα άτομα του υγρού δεν εισέρχονται στις εσοχές του τοίχου λόγω της ύπαρξης μιας διεπιφάνειας αέρα/νερού.

Επί του παρόντος, θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη μια περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης της τραχύτητας των τοίχων στη ροή του υγρού. Είναι πιθανό τα άτομα του υγρού να «παγιδεύονται» στο εσωτερικό του τοίχου (ανάλογα με το σχήμα των προεξοχών), ή, από την άλλη, να απωθούνται περισσότερο λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τον τοίχο. Στη συνέχεια του Κεφαλαίου θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά των ατόμων του υγρού σε επίπεδα του καναλιού κοντά σε ορθογωνικούς τοίχους. Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας σε δύο διαστάσεις παρουσιάζονται έτσι ώστε να αποκαλύψουν την προδιάθεση των ατόμων του υγρού να βρεθούν σε μια προκαθορισμένη θέση στο εσωτερικό των ορθογωνίων του τοίχου. Παρουσιάζονται, επίσης, λεπτομερή προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας υπολογισμένα σε ένα πυκνό υπολογιστικό πεδίο στο εσωτερικό του νανο-αγωγού. Το μήκος ολίσθησης υπολογίζεται καθώς η περίοδος (ή, αντίστροφα, η συχνότητα) των ορθογωνικών προεξοχών μεταβάλλεται. Τέλος, προχωράμε σε μια χρονική ανάλυση των τροχιών των ατόμων τα οποία εντοπίζονται στο εσωτερικό των εσοχών των τοίχων με ανωμαλίες. Στην κατεύθυνση αυτή, υπολογίζεται ο μέσος χρόνος παραμονής των ατόμων του υγρού στις εσοχές έτσι ώστε να αποδειχθεί αν υπάρχουν στην πραγματικότητα άτομα υγρού που παγιδεύονται σε αυτές τις περιοχές.

4.2 Μοντέλο μοριακού συστήματος

Η Μοριακή Δυναμική εκτός ισορροπίας είναι η μέθοδος προσομοίωσης που επιλέγεται για τη μελέτη της ροής υγρού αργού σε κανάλια με διαφορετικού τύπου

προεξοχές από κρυπτό. Ο κάτω τοίχος του καναλιού είναι λείος και ο άνω τοίχος με προεξοχές οι οποίες σχηματίζονται με την προσθήκη επιπλέον ατόμων κρυπτού στους τοίχους σε ορθογωνικό σχήμα. Θεωρούμε πέντε διαφορετικές τιμές για τις περιοδικές προεξοχές του άνω τοίχου ($p = 0, 1, 2, 3$ και 6 , Σχ. 4.1), όπου p αναπαριστά τον αριθμό των ορθογώνιων προεξοχών. Για παράδειγμα, $p=0$ είναι το λείο κανάλι, $p=1$ ένα κανάλι με μια προεξοχή, $p=2$ ένα κανάλι με δύο προεξοχές, $p=3$ ένα κανάλι με τρεις προεξοχές και $p=6$ ένα κανάλι με έξι προεξοχές. Οι διαστάσεις όλων των καναλιών στις x -, y - και z -διευθύνσεις είναι $L_x \times L_y \times L_z = 10.6 \times 10.6 \times 23$ (σε μονάδες σ), ενώ το λείο κανάλι έχει πλάτος $h=19\sigma$. Το πλάτος των προεξοχών είναι περίπου στο 10% του πλάτους του καναλιού ($\approx 2\sigma$) και το μήκος των προεξοχών (και, ισοδύναμα, το μήκος των εσοχών) l_g ισούται με $L_x/2p$ (π.χ., $l_g=5.3, 2.65, 1.77$ και 0.88σ για $p=1, 2, 3$ και 6 αντίστοιχα).

Σημειώνεται επίσης ότι εκτελέσαμε προσομοιώσεις και για τα αντίστοιχα κανάλια με διαστάσεις $L_x \times L_y \times L_z = 21.2 \times 10.6 \times 23\sigma$ (διπλασιασμός της x -διάστασης) έτσι ώστε να ερευνήσουμε τυχόν ύπαρξη φαινομένων πεπερασμένης διάστασης (finite-size effects) και λάβαμε ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα (με στατιστική ακρίβεια).

Οι αλληλεπιδράσεις LJ των σωματιδίων (υγρό/υγρό, τοίχος/τοίχο και τοίχος/υγρό) είναι όμοιες με τις αντίστοιχες του συστήματος του Κεφαλαίου 2 (Εξ. (2.1)). Η σταθερά ταλάντωσης για τα άτομα του τοίχου είναι $K=57.15 \text{ e}/\sigma^2$, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή $T^*=1$ (ή, $T=120\text{K}$) και η εξωτερική δύναμη είναι ίση με $F_{ext}^* = 0.01344$. Περιοδικές συνθήκες θεωρούνται στις x - και y -διευθύνσεις. Το λείο κανάλι αποτελείται από 432 άτομα τοίχου (σε τρία fcc επίπεδα) και 1440 άτομα υγρού, ενώ κάθε κανάλι με προεξοχές αποτελείται από 504 άτομα τοίχου και 1368 άτομα υγρού.

Σχήμα 4.1. Μοντέλο συστήματος αγωγών με άνω τοίχο με ορθογωνικές ανωμαλίες, για $p=0$ έως 6. Στο κέντρο φαίνεται ο αντίστοιχος στις ίδιες διαστάσεις λείος αγωγός που χρησιμοποιείται για σύγκριση, χωρισμένος σε έξι επίπεδα (L1-L6).

Το χρονικό βήμα της προσομοίωσης είναι $\Delta t=0.005\tau$ (τ σε μονάδες $\sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$).

Αρχικά στα άτομα του υγρού δίνονται κατάλληλες αρχικές ταχύτητες έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία ($T^*=1$). Το σύστημα φτάνει σε ισορροπία μετά από 2×10^6 χρονικά βήματα και, τέλος, εκτελούνται συνεχόμενες προσομοιώσεις NEMD διάρκειας 5×10^5 .

4.3 Υπολογιστικές λεπτομέρειες

Τα προφίλ δυναμικής ενέργειας, της αριθμητικής πυκνότητας και της ταχύτητας υπολογίζονται ως τοπικές τιμές σε διάφορες xz -περιοχές των καναλιών. Για να γίνει αυτό, το κανάλι διαιρείται σε $m \times n$ περιοχές στο xz -επίπεδο, καθεμία με όγκο $V_{bin} = (L_x/m) \times L_y \times (h/n)$, όπου $m=48$, $n=48$. Ο ορθογωνικός τοίχος αποτελείται από προεξοχές, εσοχές και τις μεταβατικές περιοχές μέσα/έξω (από εσοχή σε προεξοχή) και έξω/μέσα (από προεξοχή σε εσοχή). Για παράδειγμα, για $p=1$, υπάρχει μια εσοχή, μια προεξοχή, δύο μέσα/έξω και δύο έξω/μέσα περιοχές (Σχ. 4.1). Η δυναμική ενέργεια, η αριθμητική πυκνότητα και η ταχύτητα υπολογίζονται σε κάθε μια από αυτές τις περιοχές ως τοπικές ποσότητες.

Η δυναμική ενέργεια ως τοπική ποσότητα, u_{bin} , υπολογίζεται σε κάθε υπολογιστικό πεδίο ως

$$u_{bin}(r_{ij}^{bin}) = 4\varepsilon((\sigma / r_{ij}^{bin})^{12} - (\sigma / r_{ij}^{bin})^6) \quad (4.1)$$

όπου r_{ij}^{bin} είναι η απόσταση μεταξύ του $i^{οσ\tau\omicron\upsilon}$ ατόμου (το οποίο βρίσκεται μέσα στο υπολογιστικό πεδίο) και του $j^{οσ\tau\omicron\upsilon}$ ατόμου. Σημειώνεται ότι το $j^{οσ\tau\omicron\upsilon}$ άτομο βρίσκεται μέσα στην περιοχή αλληλεπίδρασης του $i^{οσ\tau\omicron\upsilon}$ ατόμου, ίσως και εκτός του συγκεκριμένου υπολογιστικού πεδίου.

Το μήκος ολίσθησης στο στερεό όριο L_s υπολογίζεται από τη γραμμική κατά Navier οριακή συνθήκη [72]

$$L_s = \nu_w \left/ \frac{dv_{w,z}}{dz} \right|_w \quad (4.2)$$

όπου ν_w η ταχύτητα του υγρού κοντά στους τοίχους, όπως και στα [39, 63, 73].

4.4 Αποτελέσματα

4.4.1 Δυναμική ενέργεια

Τα διαγράμματα δυναμικής ενέργειας σε ισοϋψείς καμπύλες ως μέσες τιμές στο χρόνο παρουσιάζονται στα Σχ. 4.2(α-δ). Οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αναπαριστούν τους τοίχους για κάθε κανάλι. Παρατηρούμε ότι η δυναμική ενέργεια δεν αλλάζει σε επίπεδα του καναλιού κοντά στον κάτω λείο τοίχο (με στατιστική ακρίβεια) σε όλες τις περιπτώσεις που μελετάμε. Το σχήμα των ισοϋψών ακολουθεί το σχήμα των τοίχων στο fcc πλέγμα. Επιπλέον, η δυναμική ενέργεια είναι ομογενής στο εσωτερικό του καναλιού αλλά παρουσιάζει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά κοντά στους τραχείς τοίχους.

Για $p=1$ (Σχ. 4.2(α)), στον άνω τοίχο με τις προεξοχές, οι ισοϋψείς γραμμές της δυναμικής ενέργειας ακολουθούν το σχήμα των τοίχων στο fcc πλέγμα στις εσοχές και τις προεξοχές και δε φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά τη θέση των ατόμων του υγρού σε αυτές τις περιοχές. Ωστόσο, στις δύο «μέσα-έξω» περιοχές, η δυναμική ενέργεια λαμβάνει μικρές τιμές και αυτό το γεγονός αποτελεί ένδειξη ότι τα άτομα του υγρού μπορεί να εντοπιστούν στις περιοχές αυτές, μια και η δυναμική ενέργεια είναι ελάχιστη. Για $p=2$ (Σχ. 4.2(β)), παρατηρούμε ότι στο εσωτερικό κάθε εσοχής υπάρχουν δύο περιοχές υψηλής δυναμικής ενέργειας (οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές) οι οποίες περιβάλλονται από τρεις περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας (οι πιο σκουρόχρωμες περιοχές). Καθώς τα άτομα του υγρού έχουν την τάση να εντοπίζονται σε περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας, είναι πιθανό τα άτομα του υγρού να παγιδευτούν στις εσοχές. Για $p=3$ (Σχ. 4.2(γ)), παρατηρούμε ότι στο εσωτερικό κάθε εσοχής υπάρχει μια περιοχή υψηλής δυναμικής ενέργειας η οποία περιβάλλεται από δύο περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας. Για $p=6$ υπάρχει μόνο μια περιοχή χαμηλής δυναμικής ενέργειας μέσα σε κάθε εσοχή και τα άτομα του υγρού είναι, επίσης, πιθανό να παγιδευτούν εκεί.

Ο χάρτης της δυναμικής ενέργειας για όλα τα κανάλια που μελετήσαμε αποκαλύπτει ότι η ύπαρξη ορθογωνικών ανωμαλιών στον τοίχο ενός νανο-αγωγού επιφέρει το σχηματισμό περιοχών υψηλής και χαμηλής δυναμικής ενέργειας στο εσωτερικό των ορθογωνίων. Το γεγονός αυτό αναμένεται να επηρεάσει τις θέσεις στις οποίες θα τοποθετηθούν τα άτομα του υγρού κοντά σε έναν τραχύ τοίχο και είναι μια πιθανή ένδειξη ότι τα άτομα του υγρού παγιδεύονται στις εσοχές.

Σχήμα 4.2. Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας σε δύο διαστάσεις για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$

4.4.2 Προφίλ αριθμητικής πυκνότητας

Η επίδραση των προεξοχών του τοίχου για $p=0$ έως 6 στα συνολικά προφίλ αριθμητικής πυκνότητας ως μέση τιμή στο χώρο και το χρόνο παρουσιάζεται στο Σχ. 4.3. Γενικά, στον κάτω λείο τοίχο, όλα τα προφίλ είναι παρόμοια με μια κορυφή ατόμων να εμφανίζεται σε απόσταση περίπου ίση με 1.5σ από το όριο του τοίχου. Στον πάνω τραχύ τοίχο, παρατηρούμε μια κορυφή στο προφίλ σε απόσταση περίπου ίση με 1.5σ από το όριο της εσοχής και μια ακόμα κορυφή σε απόσταση 1.5σ από το όριο της προεξοχής. Και οι δυο αυτές κορυφές είναι μικρότερου ύψους σε σύγκριση με την κορυφή που εμφανίζεται στο κανάλι με λείους τοίχους ($p=0$). Όσον αφορά στο εσωτερικό του καναλιού, παρουσιάζει ομοιογένεια στην περιοχή $-5\sigma < h < 5\sigma$ για το λείο κανάλι, ενώ για όλα τα υπόλοιπα κανάλια με προεξοχές η περιοχή της ομοιογένειας περιορίζεται στην περιοχή $-5\sigma < h < 3.5\sigma$. Η ύπαρξη των προεξοχών έχει, επίσης, επιφέρει την εμφάνιση ταλαντώσεων στο προφίλ πυκνότητας για επιπλέον 1.5σ σε σύγκριση με το λείο κανάλι, μια απόσταση, δηλαδή, ίση περίπου με το πλάτος των προεξοχών. Τα προφίλ πυκνότητας, συνολικά, ακολουθούν το σχήμα του ορθογωνικού τοίχου.

Σχήμα 4.3. Μέση συνολική αριθμητική πυκνότητα σε όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για $p=0$ έως 6. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν τα όρια πάνω και κάτω τοίχου, ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής.

Εξετάζουμε με λεπτομέρεια τα τοπικά προφίλ πυκνότητας για $p=1$ στο Σχ. 4.4(α). Στις προεξοχές του άνω τοίχου, παρατηρούμε ότι η κορυφή του προφίλ μετατοπίζεται στα αριστερά κατά 1.5σ . Στις έξω/μέσα περιοχές, οι οποίες είναι

μεταβατικές περιοχές της προεξοχής, παρατηρούμε το τοπικό προφίλ πυκνότητας είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο της προεξοχής, αλλά τώρα η κορυφή που εμφανίζεται κοντά στο όριο του τοίχου είναι χαμηλότερη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι υπάρχει αυξημένη δυναμική ενέργεια στην περιοχή αυτή (Σχ. 4.2(α)) και τα άτομα του υγρού είναι λιγότερο πιθανό να εντοπιστούν εκεί. Από την άλλη, στις μέσα/έξω περιοχές (οι οποίες είναι στην ουσία μεταβατικές περιοχές μιας εσοχής), τα διαγράμματα δυναμικής ενέργειας έδειξαν ότι η δυναμική ενέργεια είναι ελάχιστη και είναι πιο πιθανό τα άτομα του υγρού να εντοπιστούν σε αυτές τις περιοχές. Ως αποτέλεσμα, η κορυφή του προφίλ πυκνότητας είναι μεγαλύτερου πλάτους και υψηλότερη στις μέσα/έξω περιοχές. Στο εσωτερικό των εσοχών, τα προφίλ πυκνότητας είναι όμοια με τα αντίστοιχα του λείου καναλιού.

Για $p=2$ (Σχ. 4.4(β)) στις προεξοχές, το προφίλ πυκνότητας παρουσιάζει μια ελαφρώς υψηλότερη και πιο στενή κορυφή σε σύγκριση με το αντίστοιχο του $p=1$, γεγονός το οποίο οφείλεται πιθανώς στο μικρότερο μήκος της προεξοχής (μικρότερη περίοδος – μεγαλύτερη συχνότητα). Στις μεταβατικές περιοχές της προεξοχής (έξω/μέσα) λαμβάνουμε προφίλ πυκνότητας με μια χαμηλότερη κορυφή σε σχέση με την προεξοχή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην υψηλή δυναμική ενέργεια που υπολογίσαμε σε μια έξω/μέσα περιοχή (Σχ. 4.2(β)), καθώς τα άτομα του υγρού προτιμούν να βρίσκονται σε περιοχές χαμηλότερης δυναμικής ενέργειας. Στις μέσα/έξω περιοχές, το προφίλ πυκνότητας είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο για $p=1$ καθώς εμφανίζεται μια κορυφή ίδιου ύψους αλλά ελαφρώς στενότερη. Το προφίλ στις εσοχές έχει, επίσης, μεταβληθεί για $p=2$ σε σύγκριση με το $p=1$, καθώς η κορυφή στο προφίλ στα δεξιά είναι πιο απλωμένη και υψηλότερη. Αυτό αποτελεί μια ένδειξη ότι τα άτομα του υγρού μπορεί να παγιδεύονται μέσα στις εσοχές και εξηγείται περαιτέρω από τη μικρή δυναμική ενέργεια μέσα στις εσοχές (Σχ. 4.2(β)).

Για $p=3$ και $p=6$ (Σχ. 4.4(γ-δ)) διαχωρίζουμε τον τραχύ τοίχο μόνο σε προεξοχές και εσοχές (οι οποίες είναι όλες πρακτικά μεταβατικές περιοχές), μια και η περίοδος της τραχύτητας είναι τόσο μικρή ώστε να μη μπορεί να γίνει περαιτέρω διαχωρισμός. Στις προεξοχές (Σχ. 4.4(γ)), λαμβάνουμε προφίλ πυκνότητας παρόμοια με τα αντίστοιχα που πήραμε για $p=0, 1$ και 2 , αλλά με μια χαμηλότερη κορυφή στα δεξιά. Στις εσοχές το προφίλ είναι περισσότερο όμοιο με του $p=2$ αλλά εμφανίζει περισσότερες ταλαντώσεις μέχρι να γίνει ομοιογενές. Ταλαντώσεις εμφανίζονται επίσης, για $p=6$ (Σχ. 4.4(δ)) στις εσοχές και, επιπρόσθετα, λαμβάνουμε μια χαμηλότερου ύψους κορυφή στις προεξοχές σε σύγκριση με του $p=3$.

Για να μελετήσουμε πιο αναλυτικά το μηχανισμό εντοπισμού ατόμων υγρού στις εσοχές του άνω τοίχου, παραθέτουμε διαγράμματα αριθμητικής πυκνότητας σε δύο διαστάσεις στα Σχ. 4.5(α-δ), τα οποία είναι σε αντιστοιχία με τα διαγράμματα δυναμικής ενέργειας (Σχ. 4.2(α-δ)). Όπως παρατηρούμε, τα διαγράμματα συμφωνούν και επαληθεύουν τις ενδείξεις που πήραμε από τα προφίλ αριθμητικής πυκνότητας. Για παράδειγμα, για $p=1$ (Σχ. 4.5(α)), παρατηρούμε ότι η δυναμική ενέργεια είναι αυξημένη στις δύο «μέσα-έξω» περιοχές, ενώ για $p=2$ (Σχ. 4.5(β)), μεγαλύτερος αριθμός ατόμων υγρού φαίνεται να εντοπίζεται στις δύο περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας σε κάθε εσοχή (βλ. Σχ. 4.2(β)). Όσο ο αριθμός p αυξάνει, τόσο περισσότερα άτομα φαίνεται ότι εντοπίζονται στις εσοχές του τοίχου.

Σχήμα 4.4. Μέση τοπική αριθμητική πυκνότητα στις προεξοχές, τις εσοχές αλλά και τις μεταβατικές περιοχές (μέσα/έξω και έξω/μέσα) όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν το όριο της εσοχής ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής.

Συμπερασματικά, από την αναλυτική διερεύνηση των διαγραμμάτων αριθμητικής πυκνότητας κοντά στους τραχείς τοίχους, σε συνδυασμό πάντα με το χάρτη δυναμικής ενέργειας που παρουσιάστηκε στα Σχ. 4.2(α-δ), υπάρχει μια ένδειξη ότι άτομα υγρού παγιδεύονται μέσα στις εσοχές ενός τοίχου με ανωμαλίες, όσο αυτές οι εσοχές γίνονται πιο στενές (και το p αυξάνει). Υπάρχει μεγαλύτερη απόκλιση από το προφίλ πυκνότητας σε ένα λείο τοίχο όσο ο αριθμός εσοχών και προεξοχών στο τραχύ τοίχο αυξάνεται.

Σχήμα 4.5. Διαγράμματα αριθμητικής πυκνότητας σε δύο διαστάσεις για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$

4.4.3 Προφίλ ταχύτητας και μήκος ολίσθησης

Το Σχ. 4.6 δείχνει το προφίλ της μέσης ταχύτητας στο χρόνο και το χώρο ($\overline{u_x}(z)$) σε όλα τα κανάλια που μελετάμε ($p=0$ έως 6). Παρατηρούμε ότι η μέγιστη ταχύτητα δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία των προεξοχών, τουλάχιστον στο εύρος που εξετάζουμε στο παρόν όπου το πλάτος των προεξοχών δεν ξεπερνά το 10% του μέγιστου πλάτους του καναλιού. Από την άλλη, το σχήμα του προφίλ ταχύτητας σε ένα κανάλι με προεξοχές επηρεάζεται μόνο στο άνω μισό του καναλιού ($-2\sigma \leq h \leq 8.5\sigma$) όπου γίνεται αισθητή η παρουσία αυτών των προεξοχών.

Σχήμα 4.6. Μέση συνολική ταχύτητα σε όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για $p=0$ έως 6. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν τα όρια πάνω και κάτω τοίχου, ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής. Οι πλήρεις γραμμές χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός

Στα Σχ. 4.7(α-δ) εξάγουμε τα τοπικά προφίλ ταχύτητας με οδηγό το σχήμα των άνω τοίχων κάθε καναλιού για $p=1-6$ και τα συγκρίνουμε με το αντίστοιχο προφίλ ταχύτητας του λείου καναλιού. Για $p=1$ (Σχ. 4.7(α)) όλα τα προφίλ ταχύτητας κοντά στον τραχύ τοίχο συμπίεζονται προς τα αριστερά και δε μπορούν να προσαρμοστούν με επιτυχία σε μια παραβολική καμπύλη (σε αντίθεση με το λείο κανάλι). Οι καμπύλες προσαρμογής που παρουσιάζουμε στα Σχήματα είναι τύπου *smoothing spline*. Παρατηρούμε ότι για $-9 \leq h \leq 0\sigma$ (το κάτω μισό του καναλιού) τα προφίλ ταχύτητας για το λείο και το $p=1$ κανάλι είναι παρόμοια. Ο τραχύς τοίχος έχει επιφέρει συμπίεση στα προφίλ ταχύτητας στις προεξοχές και στις έξω/μέσα περιοχές για $0 \leq h \leq 9\sigma$, όπως αναμενόταν, μια και οι προεξοχές εισέρχονται στην περιοχή του υγρού και το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού μειώνεται. Παρόλα αυτά, παρατηρούμε, επίσης, συμπιεσμένο προφίλ ταχύτητας στα αριστερά και στις προεξοχές και τις μέσα/έξω περιοχές για $0 \leq h \leq 9\sigma$ όπου το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού είναι ίδιο με το πλάτος του λείου καναλιού. Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα του υγρού σε μια εσοχή για $p=1$ έχουν καθαρά μικρότερες ταχύτητες σε σύγκριση με ένα λείο κανάλι. Έχοντας υπόψη ότι άτομα του υγρού εντοπίζονται μέσα στην εσοχή (όπως είδαμε στα Σχ. 4.4(α) και 4.5(α)), καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα άτομα του υγρού τείνουν να ακινητοποιούνται εσωτερικά των εσοχών.

Για $p=2$ (Σχ. 4.7(β)) παρατηρούμε ότι όλα τα τοπικά προφίλ ταχύτητας στις προεξοχές, εσοχές και τις μεταβατικές περιοχές έχουν το ίδιο σχήμα και μικρότερες μέγιστες τιμές ταχύτητας σε σύγκριση με το λείο κανάλι. Λαμβάνουμε, επίσης, μικρότερες ταχύτητες μέσα στις εσοχές σε σχέση με το λείο κανάλι και ακόμα μικρότερες από ότι λάβαμε για $p=1$ (Σχ. 4.7(α)). Φαίνεται ότι όσο οι εσοχές γίνονται στενότερες από $p=1$ σε $p=2$, η ταχύτητα στον τραχύ τοίχο μειώνεται. Αυτή είναι η τάση που, επίσης, παρατηρούμε για $p=3$ και $p=6$ (Σχ. 4.7(γ-δ), αντίστοιχα), όπου

παίρνουμε ταχύτητες με σχεδόν μηδενικές τιμές κοντά στον τραχύ τοίχο. Σημειώνεται, ακόμα, ότι δε λαμβάνουμε μονοτονική συμπεριφορά για τις μέγιστες τιμές της ταχύτητας καθώς το p αυξάνει σταδιακά από 0 σε 6, αλλά μπορούμε να συνοψίσουμε ότι οι μέγιστες ταχύτητες είναι γενικά μικρότερες σε ένα κανάλι με τοίχους με ανωμαλίες σε σύγκριση με ένα λείο κανάλι.

Εκτίμηση του μήκους ολίσθησης στον τραχύ τοίχο ως συνάρτηση του p παρουσιάζεται στο Σχ. 4.8. Παρατηρούμε ότι το μήκος ολίσθησης παρουσιάζει μια καθαρά πτωτική συμπεριφορά από $p=0$ έως 2 και σταθεροποιείται κοντά στο μηδέν (με στατιστική ακρίβεια) για $p=3$ και 6. Αυτό είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα από τα [64, 73] για τη συμπεριφορά του μήκους ολίσθησης σε νανο-αγωγούς με ημιτονοειδούς τύπου προεξοχές. Αποδίδουμε αυτό το φαινόμενο στο γεγονός ότι οι τιμές της ταχύτητας κοντά σε έναν τραχύ τοίχο μειώνονται, όπως είδαμε στα Σχ. 4.6(α-δ), και, ως αποτέλεσμα, η ολίσθηση στο στερεό όριο ελαττώνεται.

Σχήμα 4.7. Μέση τοπική ταχύτητα στις προεξοχές, τις εσοχές αλλά και τις μεταβατικές περιοχές (μέσα/έξω και έξω/μέσα) όλο το διαθέσιμο πλάτος του καναλιού για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$. Οι κουκκίδες υποδεικνύουν το όριο της εσοχής ενώ η διακεκομμένη γραμμή το όριο της προεξοχής. Οι πλήρεις γραμμές είναι καμπύλες προσαρμογής στα υπολογισμένα δεδομένα της ταχύτητας.

Σχήμα 4.8. Μήκος ολίσθησης ως συνάρτηση του p . Η διακεκομμένη γραμμή χρησιμοποιείται ως οπτικός οδηγός.

4.5 Χρονική ανάλυση

Για να παράσχουμε περισσότερα αποδεικτικά στοιχεία ότι υπάρχουν άτομα του υγρού τα οποία παγιδεύονται στις εσοχές ενός τοίχου με ανωμαλίες, υπολογίζουμε το μέσο χρόνο για τον οποίο τα άτομα του υγρού παραμένουν στο εσωτερικό των εσοχών για κάθε κανάλι που μελετάμε. Στην αρχή της προσομοίωσης, εντοπίζονται όλα τα άτομα του υγρού τα οποία βρίσκονται μέσα στις εσοχές τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Οι τροχιές όλων αυτών των ατόμων υγρού αποθηκεύονται ως το τέλος της προσομοίωσης και εξάγεται ο συνολικός χρόνος για τον οποίο για τον οποίο τα άτομα του υγρού παραμένουν στις εσοχές. Στην περίπτωση $p=0$, όπου δεν υπάρχουν εσοχές και προεξοχές, θεωρούμε μια περιοχή στο εσωτερικό του καναλιού ίση με μια προεξοχή (ίδια με τις εσοχές του καναλιού με $p=6$) και υπολογίζουμε το χρόνο για τον οποίο παραμένουν εκεί τα άτομα του υγρού. Αυτό γίνεται για να έχουμε ένα μέτρο σύγκρισης με τον επίπεδο αγωγό.

Τα αποτελέσματα της παραπάνω χρονικής ανάλυσης των τροχιών παρουσιάζονται στο Σχ. 4.9(α), όπου παρατηρούμε ότι όσο το μήκος των προεξοχών μειώνεται (αύξηση του p), άτομα υγρού τα οποία είχαν προηγουμένως εντοπιστεί μέσα σε εσοχές τείνουν να παραμένουν στις εσοχές αυτές για περισσότερο χρόνο. Όπως αναμένεται, ο χρόνος παγίδευσης για $p=0$ είναι σχεδόν μηδενικός. Χαρακτηριστικές τροχιές ενός παγιδευμένου κι ενός ελεύθερα κινούμενου ατόμου υγρού στο xz -επίπεδο για $p=3$ παρουσιάζονται στο Σχ. 4.9(β). Το παγιδευμένο άτομο παραμένει στην εσοχή και δεν κινείται εκτός για το χρονικό διάστημα για το οποίο είναι υπό παρατήρηση, σε αντίθεση με το ελεύθερο άτομο εντός του καναλιού το οποίο δε συναντά εμπόδια στην κίνησή του.

Σχήμα 4.9. (α) Υπολογισμός του μέσου χρόνου παγίδευσης για άτομα υγρού στις εσοχές ως συνάρτηση των τιμών του p και β) ένα παράδειγμα ενός παγιδευμένου και ενός ελεύθερα κινούμενου ατόμου υγρού στο επίπεδο xz (x^* και z^* είναι σε ανηγμένες συντεταγμένες). Τα σημεία- x αναπαριστούν τα στερεά τοιχώματα.

Τα αποτελέσματα της παραπάνω χρονικής ανάλυσης των τροχιών παρουσιάζονται στο Σχ. 4.9(α), όπου παρατηρούμε ότι όσο το μήκος των προεξοχών μειώνεται (αύξηση του p), άτομα υγρού τα οποία είχαν προηγουμένως εντοπιστεί μέσα σε εσοχές τείνουν να παραμένουν στις εσοχές αυτές για περισσότερο χρόνο. Όπως αναμένεται, ο χρόνος παγίδευσης για $p=0$ είναι σχεδόν μηδενικός. Χαρακτηριστικές τροχιές ενός παγιδευμένου κι ενός ελεύθερα κινούμενου ατόμου υγρού στο xz -επίπεδο για $p=3$ παρουσιάζονται στο Σχ. 4.9(β). Το παγιδευμένο άτομο παραμένει στην εσοχή και δεν κινείται εκτός για το χρονικό διάστημα για το οποίο είναι υπό παρατήρηση, σε αντίθεση με το ελεύθερο άτομο εντός του καναλιού το οποίο δε συναντά εμπόδια στην κίνησή του.

Συμπερασματικά, από την προσεκτική μελέτη των διαγραμμάτων δυναμικής ενέργειας, των προφίλ πυκνότητας, ταχύτητας και τη χρονική ανάλυση των τροχιών των ατόμων του υγρού, καταλήγουμε σε μια ξεκάθαρη απόδειξη ότι υπάρχουν άτομα υγρού τα οποία παγιδεύονται στο εσωτερικό των εσοχών του τοίχου με ανωμαλίες. Η επίδραση των ανωμαλιών είναι σημαντικότερη όσο το χαρακτηριστικό μήκος τους μειώνεται (το p αυξάνει).

5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΑΓΩΓΟΥΣ ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΟΡΘΟΓΩΝΙΚΕΣ ΠΡΟΕΞΟΧΕΣ

5.1 Εισαγωγή

Η επίδραση της γεωμετρίας του τοίχου στις ιδιότητες του υγρού είναι ένα επίκαιρο θέμα στο πεδίο των νανο-ροϊκών συστημάτων, όπως είδαμε στο προηγούμενο Κεφάλαιο. Το γεγονός ότι υπάρχουν άτομα υγρού τα οποία παγιδεύονται στις εσοχές των τοίχων με ανωμαλίες, αναμένεται να έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες μεταφοράς. Η μελέτη των ιδιοτήτων μεταφοράς σε κανάλια με προεξοχές παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αν λάβουμε υπόψη και το γεγονός ότι οι αναφορές που συναντάμε στη βιβλιογραφία είναι περιορισμένες.

Όσον αφορά στο συντελεστή διάχυσης, οι Kim and Darve [65] μελέτησαν ηλεκτρο-οσμωτική ροή μορίων νερού και βρήκαν ότι οι συντελεστές διάχυσης ελαττώνονται κοντά σε έναν τοίχο με ανωμαλίες. Από την άλλη στο [64] βρέθηκε ότι το ιξώδες του υγρού αυξάνεται καθώς το πλάτος των προεξοχών μεγαλώνει και καθώς η περίοδός τους μειώνεται.

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το συντελεστή διάχυσης και το ιξώδες με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στα μοντέλα των τοίχων με ανωμαλίες που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4. Ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης γίνεται τόσο σε επίπεδα κατά μήκος του καναλιού όσο και ως μέση συνολική τιμή για όλο το κανάλι. Το ιξώδες παρουσιάζεται ως προφίλ σε κάθε κανάλι και για τον υπολογισμό του χρησιμοποιούνται τα μη-διαγώνια στοιχεία του μικροσκοπικού τανυστή τάσης και το προφίλ του ρυθμού παραμόρφωσης. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν πιστεύουμε ότι θα αποκαλύψουν φαινόμενα που σχετίζονται με τη ροή και τη μεταφορά της μάζας κοντά σε μια επιφάνεια με προεξοχές.

5.2 Υπολογιστικές λεπτομέρειες

Ο συντελεστής διάχυσης λαμβάνεται από τη σχέση του Einstein (Εξ. (3)) και υπολογίζεται ως τοπική τιμή σε έξι επίπεδα κατά μήκος του καναλιού αλλά και ως μέση συνολική τιμή, με παρόμοιο τρόπο που ακολουθήθηκε και στο Κεφ. 3.

Το ιξώδες υπολογίζεται σε διάφορα επίπεδα κατά μήκος της z -διεύθυνσης των αγωγών. Το κανάλι υποδιαιρείται σε n υπολογιστικά πεδία στη z -διεύθυνση, το καθένα με όγκο $V_{bin} = (L_x \times L_y \times (h/n))$, όπου $n=40$. Το ιξώδες $\eta_s(z)$ υπολογίζεται από τη σχέση

$$\eta_s(z) = \frac{1}{V_{bin}} \lim_{F_{ext} \rightarrow 0} - \frac{\langle J^{xy}(z) \rangle}{\dot{\gamma}(z)} \quad (5.1)$$

όπου ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}(z)$ δίνεται από την

$$\dot{\gamma}(z) = \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} \quad (5.2)$$

και J^{xy} είναι το μη-διαγώνιο στοιχείο του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης (Εξ. (3.6)).

Η έκφραση για το μικροσκοπικό τανυστή μπορεί να διαχωριστεί σε ένα μέρος κινητικής και ένα μέρος δυναμικής ενέργειας. Θεωρούμε ως το κινητικό μέρος του μικροσκοπικού τανυστή ως

$$J_{xz}^{kin} = \sum_{i=1}^N m_i v_i^x v_i^z \quad (5.3)$$

και το δυναμικό μέρος ως

$$J_{xz}^{pot} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N r_{ij}^x \frac{\partial u(\mathbf{r}_{ij})}{\partial r_{ij}^z} \quad (5.4)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξ. (5.3-5.4) στην Εξ. (3.6), λαμβάνουμε τη σχέση για το μικροσκοπικό τανυστή

$$J_{xz} = \frac{1}{V_{bin}} (J_{xz}^{kin} - J_{xz}^{pot}) \quad (5.5)$$

Για να επιτύχουμε καλύτερη στατιστική ακρίβεια για την έκφραση του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης [57], υπολογίζουμε και τα τρία ανεξάρτητα μη-διαγώνια στοιχεία του και παίρνουμε τη μέση τιμή τους ως

$$J_{off-diag} = \frac{J_{xz} + J_{xy} + J_{yz}}{3} \quad (5.6)$$

και, τελικά, η Εξ. (5.1) γίνεται

$$\eta_s(z) = \lim_{F_{ext} \rightarrow 0} - \frac{\langle J_{off-diag}(z) \rangle}{\dot{\gamma}(z)} \quad (5.7)$$

5.3 Αποτελέσματα

5.3.1 Συντελεστής διάχυσης

Για να υπολογίσουμε το συντελεστή διάχυσης, πρώτα σχεδιάζουμε τη μέση τετραγωνική μετατόπιση σύμφωνα με την Εξ.(3.3), υπολογίζουμε την κλίση της καμπύλης και αντικαθιστούμε στην Εξ. (3.4). Παρουσιάζουμε διαγράμματα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (*MSD*) ως τοπικές τιμές σε έξι επίπεδα (L1-L6, βλέπε Σχ. 4.1 για $p=0$) για κάθε κανάλι με προεξοχές που θεωρήσαμε στα Σχ. 5.1(α-δ).

Παρατηρούμε ότι για $p=1$ (Σχ. 5.1(α)), οι κλίσεις στα L1 (επίπεδο καναλιού στον κάτω επίπεδο τοίχο) και L6 (επίπεδο καναλιού στον άνω τοίχο με προεξοχές) είναι σημαντικά μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες κλίσεις στα εσωτερικά επίπεδα του καναλιού (L2-L5). Αυτή είναι η τάση που παρατηρείται και στα υπόλοιπα κανάλια με προεξοχές (Σχ. 5.1(β-δ), για $p=2, 3$ και 6 , αντίστοιχα), στα οποία παρατηρούμε ότι η μέση τετραγωνική μετατόπιση είναι ίδια για κάθε κανάλι στα επίπεδα L1-L5. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι η κλίση στο επίπεδο L6 μειώνεται όσο το p αυξάνεται και αυτό αποτελεί ένδειξη ότι και ο συντελεστής διάχυσης θα μειώνεται, αντίστοιχα.

Σχήμα 5.1. Μέση τετραγωνική μετατόπιση σε επίπεδα κατά μήκος του καναλιού για (α) $p=1$, (β) $p=2$, (γ) $p=3$ και (δ) $p=6$.

Υπολογίζουμε το μέσο συνολικό συντελεστή διάχυσης σε έξι επίπεδα κατά μήκος του αγωγού για κάθε κανάλι (Σχ. 5.2(α)) και παρατηρούμε ότι, γενικά, ο συντελεστής διάχυσης έχει μικρότερες τιμές σε περιοχές του υγρού κοντά σε στερεό τοίχωμα σε σύγκριση με την τιμή του στο εσωτερικό του καναλιού [15, 37]. Στο Σχ. 5.2(α) φαίνεται, επιπλέον, ότι η διάχυση είναι ακόμα ασθενέστερη σε επίπεδα του καναλιού κοντά σε έναν τοίχο με ανωμαλίες σε σύγκριση με ένα λείο τοίχο και αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ένας αριθμός ατόμων υγρού παγιδεύεται στις ορθογώνιες εσοχές του τοίχου και η κίνησή τους συναντά εμπόδια. Επιπροσθέτως, καθώς το p αυξάνει ο συντελεστής διάχυσης κοντά στον τραχύ τοίχο μειώνεται. Αυτή

είναι μια άμεση συνέπεια του γεγονότος ότι μεγάλη τιμή του p σημαίνει ότι περισσότερα άτομα του υγρού παγιδεύονται μέσα στις εσοχές.

Στα Σχ. 5.2(β-γ) υπολογίζουμε και παρουσιάζουμε τις συνιστώσες του συντελεστή διάχυσης $D_{x,lay}$ και $D_{z,lay}$, αντίστοιχα. Η συνιστώσα $D_{y,lay}$ είναι όμοια με την $D_{x,lay}$. Παρατηρούμε ότι όλες οι συνιστώσες μειώνονται κοντά στις προεξοχές των τοίχων, υπάρχει όμως η ένδειξη ότι η x -συνιστώσα μειώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με τη z -συνιστώσα. Για να εκτιμήσουμε τη σχέση μείωσης μεταξύ των δύο αυτών συνιστωσών, υπολογίζουμε το λόγο $\frac{D_{z,lay}}{D_{x,lay}}$ (ή, ισοδύναμα, $\frac{D_{z,lay}}{D_{y,lay}}$) για κάθε κανάλι (Σχ. 5.2(δ)). Παρατηρούμε ότι μόνο μια μικρή ανισοτροπία είναι παρούσα στο συντελεστή διάχυσης κοντά στο λείο τοίχο (σε κάθε κανάλι που μελετήσαμε στην παρούσα εργασία), αλλά, κοντά στους τραχείς τοίχους, ο λόγος $\frac{D_{z,lay}}{D_{x,lay}}$ αυξάνεται όσο αυξάνεται το p και η διάχυση γίνεται ισχυρά ανισότροπη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην περιορισμένη κινητικότητα των ατόμων του υγρού στις εσοχές των τοίχων (όπως είδαμε στο Κεφ. 4) η οποία προκαλεί τη μεγάλη μείωση του $D_{x,lay}$ (Σχ. 5.2(β)).

Σχήμα 5.2. Συντελεστής διάχυσης στους 120K σε κανάλια με $p=0$ έως 6 α) ως μέση τιμή σε επίπεδα κατά πλάτος του αγωγού ($D_{lay} = \frac{D_{x,lay} + D_{y,lay} + D_{z,lay}}{3}$), β) στη x -διεύθυνση $D_{x,lay}$ (ή, ισότιμα, $D_{y,lay}$), γ) στη z -διεύθυνση $D_{z,lay}$ και δ) ως λόγος συνιστωσών $D_{z,lay}/D_{y,lay}$ (ή, ισότιμα, $D_{z,lay}/D_{x,lay}$).

Στο γενικό διάγραμμα για το συνολικό μέσο συντελεστή διάχυσης (μέση τιμή στο χρόνο και το χώρο) του Σχ. 5.3, είναι προφανές ότι ο συντελεστής διάχυσης

παρουσιάζει ελαφρά πτωτική συμπεριφορά όσο το p αυξάνεται. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τα προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας που συζητήθηκαν στο Κεφ. 4, όπου βρήκαμε ότι τα άτομα του υγρού παγιδεύονται στις εσοχές των ορθογωνικών τοίχων, ιδιαίτερα καθώς το p αυξάνει από 0 σε 6.

Σχήμα 5.3. Συντελεστής διάχυσης ως συνάρτηση του p . Οι κουκκίδες χρησιμοποιούνται ως οπτικός οδηγός

5.3.2 Συντελεστής ιξώδους

Για να υπολογίσουμε το ιξώδες, πρώτα υπολογίζουμε το ρυθμό παραμόρφωσης $\dot{\gamma}(z)$ και το στοιχείο του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης $J_{off-diag}(z)$ στις εσοχές και τις προεξοχές σύμφωνα με την Εξ. (5.6). Επιπλέον, υπολογίζουμε το στοιχείο $J_{off-diag}(z)$ στο κινητικό $J_{off-diag}^{kin}$ και το δυναμικό του μέρος $J_{off-diag}^{pot}$ (Εξ. (5.3-5.4)), έτσι ώστε να εκτιμήσουμε ποιο μέρος του τανυστή επηρεάζει περισσότερο την τελική τιμή του.

Υπολογίζουμε όλα τα μη-διαγώνια στοιχεία των τανυστών πίεσης και του ρυθμούς παραμόρφωσης για κάθε κανάλι ($p=1, 2, 3$ and 6) και παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα στα Σχ. 5.4(α-δ). Στα Σχ. 5.4(α-β) παρουσιάζονται τα στοιχεία $J_{off-diag}^{kin}$ and $J_{off-diag}^{pot}$, αντίστοιχα, ως συνάρτηση του πλάτους του καναλιού. Όσον αφορά στο κινητικό μέρος του τανυστή ($J_{off-diag}^{kin}$), αυτό έχει καθαρά μικρότερες τιμές σε σύγκριση με το δυναμικό μέρος ($J_{off-diag}^{pot}$), τόσο στις εσοχές όσο και στις προεξοχές. Ως αποτέλεσμα, το δυναμικό μέρος είναι αυτό που, βασικά, καθορίζει την τιμή του

τανυστή $J_{off-diag}^{pot}$ (Σχ. 5.4(γ)), δηλαδή ισχύει $J_{off-diag}(z) \approx J_{off-diag}^{pot}$ και $J_{off-diag}^{kin} \approx 0$.

Παρατηρούμε, επίσης, ότι στις προεξοχές του άνω τοίχου η τιμή του $J_{off-diag}^{pot}$ παρουσιάζει μια απότομη αύξηση, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα άτομα του υγρού δέχονται ισχυρές δυνάμεις αλληλεπίδρασης στην περιοχή αυτή.

Στο Σχ. 5.4(δ) παρουσιάζεται ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}(z)$ για $p=1$. ο ρυθμός παραμόρφωσης θα ήταν γραμμική συνάρτηση του z , αν το αντίστοιχο προφίλ ταχύτητας ήταν παραβολικό [13]. Ωστόσο, στο [18] βρήκαμε ότι το προφίλ ταχύτητας κοντά σε έναν τοίχο με προεξοχές δε μπορεί να προσεγγιστεί από ένα πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού. Τώρα παρατηρούμε ότι υπάρχει απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά του $\dot{\gamma}(z)$ κοντά στον κάτω επίπεδο τοίχο και ακόμα μεγαλύτερη απόκλιση στον άνω τοίχο με προεξοχές. Εξαιτίας αυτής της μη-γραμμικής συμπεριφοράς, τα αποτελέσματα για το ιξώδες αναμένεται να εμπεριέχουν στατιστικό θόρυβο. Τέλος, ο ρυθμός παραμόρφωσης παρατηρούμε ότι είναι παρόμοιος στις εσοχές και τις προεξοχές.

Το προφίλ του ιξώδους σε αγωγούς με $p = 1, 2, 3$ και 6 παρουσιάζεται στα Σχ. 5.5(α-δ), αντίστοιχα. Τα προφίλ που λαμβάνουμε μπορεί να είναι σχετικά θορυβώδη, παρόλα αυτά, είναι σε θέση να αποκαλύψουν σημαντικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά του ιξώδους, ειδικά στον τοίχο με τις προεξοχές. Τα προφίλ δεν παρουσιάζουν συμμετρία στο $z=0$ λόγω της ύπαρξης των προεξοχών. Οι ασυνέχειες κοντά στο θεωρητικό μέσο του καναλιού αποδίδονται στο γεγονός ότι η ποσότητα

$\dot{\gamma}(z)$ διέρχεται από το μηδέν και το κλάσμα $\frac{\langle J_{off-diag}(z) \rangle}{\dot{\gamma}(z)}$ λαμβάνει ασαφείς τιμές.

Πιο συγκεκριμένα, για $p=1$ (Σχ. 5.5(α)), παρατηρούμε ότι το ιξώδες παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές στο εσωτερικό των εσοχών σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες περιοχές του καναλιού. Αντιθέτως, λαμβάνουμε μεγαλύτερες τιμές

ιζώδους στις προεξοχές του άνω τοίχου, μια και στις προεξοχές τα άτομα του υγρού “βλέπουν” ένα εμπόδιο λόγω των ατόμων του τοίχου που “εισέβαλαν” στην περιοχή της ροής. Για $p=2$ (Σχ. 5.5(β)), το ιζώδες στις προεξοχές έχει παρόμοια συμπεριφορά με την περίπτωση $p=2$, αλλά στις εσοχές το ιζώδες λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές. Φαίνεται ότι, όσο το μήκος των εσοχών μειώνεται από $p=1$ to $p=2$ και τα άτομα του υγρού παγιδεύονται για περισσότερο χρόνο στις εσοχές [18], το ιζώδες μεγαλώνει σε αυτές τις περιοχές του καναλιού. Αυτό παρατηρείται, επίσης, για $p=3$ (Σχ. 5.5(γ)), αν και για $p=6$ (Σχ. 5.5(δ)) το ιζώδες δεν αυξάνεται επιπλέον.

Σχήμα 5.4. Υπολογισμοί σε προεξοχές και εσοχές για $p=1$ α) Κινητικό μέρος του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης $J_{off-diag}^{kin}$, β) Δυναμικό μέρος $J_{off-diag}^{pot}$, γ) Συνολικός τανυστής $J_{off-diag}$ και δ) Ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}$ ως συνάρτηση του πλάτους του καναλιού. Οι γραμμές (...) συμβολίζουν τον κάτω τοίχο και το όριο των εσοχών, ενώ οι γραμμές (--) το όριο των προεξοχών.

Σχήμα 5.5. Προφίλ ιζώδους σε εσοχές και προεξοχές για α) $p=1$, β) $p=2$, γ) $p=3$ και δ) $p=6$. Οι γραμμές (...) συμβολίζουν τον κάτω τοίχο και το όριο των εσοχών, ενώ οι γραμμές (--) το όριο των προεξοχών.

Για να εκτιμήσουμε την τιμή του ιζώδους ως συνολική μέση ποσότητα σε κανάλια με ορθογωνικές προεξοχές, υπολογίζουμε τη μέση συνολική τιμή του για κάθε κανάλι και παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα στο Σχ. 5.6. Η τιμή του ιζώδους για $p=0$ είναι από τους υπολογισμούς για κανάλι με επίπεδα τοιχώματα (βλ. Κεφ. 3). Παρατηρούμε ότι το μέσο ιζώδες είναι γενικά μεγαλύτερο σε κανάλια με προεξοχές σε σύγκριση με το επίπεδο κανάλι. Δεν παρουσιάζει, επίσης, μονοτονική συμπεριφορά [64].

Σχήμα 5.6. Συνολικό μέσο ιξώδες ως συνάρτηση του p (μήκος προεξοχών).

Ολοκληρώνοντας, οι τιμές του ιξώδους που παρουσιάστηκαν παραπάνω προέκυψαν από υπολογισμούς με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής εκτός ισορροπίας (NEMD), μια και η ύπαρξη των προεξοχών στα υπό μελέτη κανάλια εισαγάγει υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης οι οποίοι δε μπορούν να αγνοηθούν. Η μέθοδος Green-Kubo η οποία επιλέξαμε για τον υπολογισμό του ιξώδους στους επίπεδους αγωγούς του Κεφ. 3, προτιμάται έναντι της NEMD μεθόδου όταν το σύστημα είναι σε ή κοντά σε κατάσταση ισορροπίας. Ωστόσο, ως μέσες συνολικές τιμές σε όλο το πλάτος του αγωγού, οι τιμές του ιξώδους που υπολογίσαμε και με τις δύο μεθόδους δε διαφέρουν σημαντικά.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Στόχος της διατριβής

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής εκτός ισορροπίας για να προσομοιώσουμε ροές σε επίπεδους αλλά και με ορθογωνικές ανωμαλίες νανο-αγωγούς. Στόχος είναι η εξαγωγή χρήσιμων ιδιοτήτων της ροής (όπως τα προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας) αλλά και ο υπολογισμός των ιδιοτήτων μεταφοράς (συντελεστής διάχυσης, ιξώδες, θερμική αγωγιμότητα). Για την επίτευξη αυτού του στόχου κατασκευάστηκε από την αρχή ένα μοντέλο προσομοίωσης σε ατομικό επίπεδο σε γλώσσα προγραμματισμού υψηλού επιπέδου (FORTAN 90/95) το οποίο βασίζεται στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων και την επίλυση της βασική εξίσωσης κίνησης του Νεύτωνα για να περιγράψει τη συμπεριφορά του συστήματος. Σε όλες τις περιπτώσεις των ροών προσομοιώνουμε ένα απλό υγρό (αργό) έτσι ώστε να μπορέσουμε να αποκαλύψουμε τη φυσική σημασία των φαινομένων που σχετίζονται με τις ροές στο ατομικό επίπεδο και τα αποτελέσματα να μπορούν να αποτελέσουν οδηγό για τη μελέτη πιο σύνθετων υγρών.

Το πρώτο αντικείμενο μελέτης αποτελεί η ροή Poiseuille για υγρό αργό μεταξύ δύο παράλληλων, άπειρων και επίπεδων πλακών. Μεταβάλλοντας την απόσταση μεταξύ των δύο πλακών από 0.9nm έως 17.1nm, κατορθώσαμε να μελετήσουμε την επίδραση της διάστασης στις ιδιότητες του υγρού στη ροή, μια και υπήρχαν σαφείς ενδείξεις στη βιβλιογραφία ότι η κλασική θεωρία του συνεχούς μέσου καταρρέει σε διαστάσεις λίγων ατομικών διαμέτρων. Εκτός από τις διαστάσεις, σημαντική αποδείχθηκε και η επίδραση ενός πλήθους άλλων παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η εξωτερική δύναμη που οδηγεί τη ροή, η μέση πυκνότητα του υγρού, χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τη δομή, τις συνδετικές δυνάμεις και την

τραχύτητα των τοίχων, αλλά και κάποια χαρακτηριστικά που σχετίζονται με το μοντέλο που κατασκευάσαμε.

Επιπλέον, κατά τη μελέτη ροής υγρού αργού σε αγωγούς με ορθογωνικές προεξοχές, αποδείξαμε ότι υπάρχουν άτομα υγρού τα οποία παγιδεύονται στις εσοχές των τοίχων, επηρεάζοντας σημαντικά τις ιδιότητες του υγρού, ιδιαίτερα κοντά στις προεξοχές.

6.2 Αριθμητική πυκνότητα του υγρού

Στη νανοκλίμακα, το υγρό δεν είναι ομογενές σε όλο το πλάτος του αγωγού λόγω της επίδρασης των στερεών τοιχωμάτων. Σε διαστάσεις αγωγών με $h \lesssim 2\text{nm}$ το υγρό εμφανίζεται διατεταγμένο σε διακριτά επίπεδα μέσα στον αγωγό. Για $h \gtrsim 2\text{nm}$ τα προφίλ πυκνότητας είναι ομογενή στο εσωτερικό του αγωγού, αλλά κοντά στους τοίχους, σε κάθε h που μελετήσαμε, υπάρχει μια περιοχή κοντά στα στερεά τοιχώματα στην οποία εμφανίζονται ταλαντώσεις στο προφίλ πυκνότητας (ένδειξη ανομοιογένειας). Σε μεγαλύτερου πλάτους αγωγούς (π.χ., για $h \gtrsim 6\text{nm}$) η περιοχή ανομοιογένειας του υγρού στον αγωγό είναι μικρή σε σύγκριση με το συνολικό πλάτος του, οπότε γενικά μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχει ομοιογένεια. Η υπόθεση αυτή επαληθεύεται και από το γεγονός ότι οι εξισώσεις Navier-Stokes της κλασικής θεωρίας γενικά ισχύουν με σχετικά καλή ακρίβεια για $h \gtrsim 5\text{-}6\text{nm}$.

Η θερμοκρασία αποτελεί μια παράμετρο η οποία μπορεί να αυξήσει την ομοιογένεια του υγρού. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, σε κάθε αγωγό που μελετήσαμε, παρατηρήσαμε μείωση των ταλαντώσεων στο προφίλ πυκνότητας κοντά στους τοίχους και αύξηση της ομογενούς περιοχής. Από την άλλη, το μέτρο της

εξωτερικής δύναμης που εφαρμόζεται σε κάθε σωματίδιο ξεχωριστά δεν προκαλεί κάποια σημαντική μεταβολή στο προφίλ πυκνότητας.

Οι συνδετικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων του τοίχου (τα οποία μπορούν να προσομοιωθούν από σωματίδια τα οποία ταλαντώνονται γύρω από μια θέση ισορροπίας) μπορούν να επηρεάσουν το προφίλ πυκνότητας, ιδιαίτερα στα μικρά πλάτη αγωγών. Όταν η σταθερά του ελατηρίου για τα άτομα του τοίχου έχει μικρή τιμή (πιο «χαλαροί» δεσμοί μεταξύ τους), το προφίλ πυκνότητας μας αποκαλύπτει ότι τα άτομα του υγρού πλησιάζουν πιο κοντά στους τοίχους, αλλά το φαινόμενο αυτό ελαχιστοποιείται για $h \geq 3-5\text{nm}$. Από την άλλη, η αλληλεπίδραση μεταξύ ατόμων τοίχου/υγρού (η οποία καθορίζει το βαθμό διαβρεξιμότητας μιας επιφάνειας) μπορεί, επίσης να επηρεάσει τη διάταξη του υγρού μέσα στον αγωγό. Για μεγάλη τιμή αλληλεπίδρασης τοίχου/υγρού (υδροφιλική επιφάνεια) τα άτομα του υγρού πλησιάζουν πιο κοντά στους τοίχους σε σχέση με μια υδροφοβική επιφάνεια (μικρή τιμή αλληλεπίδρασης τοίχου/υγρού). Η επίδραση και αυτής της παραμέτρου, όμως, είναι σημαντική μόνο για $h \lesssim 3\text{nm}$.

Μια παράμετρος που επιδρά στη ροή αλλά αναφέρεται στο μοντέλο που κατασκευάσαμε και όχι στα χαρακτηριστικά του υγρού είναι η ακτίνα αποκοπής, η οποία αναφέρεται στο μέγεθος της περιοχής γύρω από κάθε σωματίδιο στην οποία θεωρούμε ότι αν βρεθεί ένα άλλο σωματίδιο μόνο τότε θα υπάρξει αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Οι ταλαντώσεις στο προφίλ πυκνότητας κοντά στους τοίχους είναι μεγαλύτερες όσο μεγαλώνει η τιμή της συχνότητας αποκοπής. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι για μια μεγάλη συχνότητα αποκοπής, τα άτομα του τοίχου έχουν περισσότερα γειτονικά άτομα υγρού με τα οποία αλληλεπιδρούν, με αποτέλεσμα να ασκούν τις ελκτικές τους δυνάμεις σε ένα μεγαλύτερο αριθμό ατόμων υγρού, και,

τελικά το προφίλ πυκνότητας να παρουσιάζει μια μεγαλύτερη κορυφή κοντά στους τοίχους.

Συν τοις άλλοις, μια ακόμα παράμετρος που μελετήσαμε είναι η μέση πυκνότητα του υγρού, πρακτικά, ο αριθμός ατόμων υγρού που αποτελεί το σύστημα για κάθε διαθέσιμο πλάτος αγωγού. Στις χαμηλές πυκνότητες του υγρού, η επίδραση των ατόμων του τοίχου είναι σημαντική και κυριαρχεί έναντι των αλληλεπιδράσεων υγρού/υγρό, προκαλώντας τη σημαντική διάταξη των ατόμων υγρού κοντά στους τοίχους και την αυξημένη ανομοιογένεια για κάθε πλάτος αγωγού που μελετήσαμε. Αντίθετα, στις υψηλότερες πυκνότητες υγρού, υπάρχει σημαντικός αριθμός ατόμων υγρού στο κανάλι και αυτό βοηθά στην ομοιόμορφη εξάπλωσή τους μέσα στο κανάλι (περισσότερη ομοιογένεια). Ένα ακόμα συμπέρασμα είναι το γεγονός ότι η πυκνότητα ως παράμετρος επίδρασης στις ιδιότητες του υγρού παραμένει ακόμα και σε αγωγούς μεγάλου πλάτους ($h > 6nm$).

Όταν θεωρούμε ότι ο τοίχος σε έναν αγωγό δεν είναι λείος αλλά αποτελείται από εσοχές και προεξοχές διαφόρου μήκους, αυτό είναι, επίσης, ένα γεγονός που θα επηρεάσει σημαντικά το προφίλ πυκνότητας κοντά σε αυτό τον τοίχο. Οι προεξοχές σε έναν τοίχο προκαλούν αναδιάταξη των ατόμων σε σύγκριση με ένα λείο τοίχο και υπάρχουν ενδείξεις ότι άτομα του υγρού παγιδεύονται στο εσωτερικό των εσοχών, ιδιαίτερα όσο το μέγεθος των εσοχών μικραίνει. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι ανακαλύψαμε περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας στο εσωτερικό των εσοχών, οι οποίες αποτελούν πιθανές θέσεις για να εντοπιστεί ένα άτομο υγρού. Μακριά από τους τοίχους με προεξοχές, τα προφίλ πυκνότητας δεν αλλάζουν σε σύγκριση με ένα λείο αγωγό.

6.3 Προφίλ ταχύτητας

Η ανομοιογένεια του υγρού στα μικρά πλάτη αγωγών επηρεάζει σημαντικά και τα προφίλ ταχύτητας. Στα μικρά πλάτη αγωγών ($h \lesssim 2-3\text{nm}$) παρατηρούμε ότι η προσαρμογή των τιμών της ταχύτητας σε ένα παραβολικό προφίλ (όπως ισχύει στη συνεχή θεωρία) δεν είναι πάντα τόσο επιτυχής, καθώς η επίδραση της διάστασης είναι ισχυρή, ενώ στους μεγαλύτερους αγωγούς ($h \gtrsim 3\text{nm}$) πλησιάζουμε περισσότερο στη συνεχή θεωρία. Παρόλα αυτά, με τη συμβολή παραμέτρων όπως η θερμοκρασία του συστήματος αλλά και το πλάτος της εξωτερικής δύναμης μπορούμε να πλησιάσουμε μια παραβολική συμπεριφορά ακόμα και για $h \lesssim 2-3\text{nm}$, με αυτό τον τρόπο όμως αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός παραμόρφωσης και το σύστημα αποκτά μη-γραμμική συμπεριφορά. Μη-γραμμική συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στους μεγαλύτερους αγωγούς, όταν αυξάνουμε το πλάτος της εξωτερικής δύναμης.

Όσον αφορά στην επίδραση της συνοχής των ατόμων του τοίχου (σταθερά ελατηρίου) στο προφίλ ταχύτητας, παρατηρούμε ότι λαμβάνουμε μεγαλύτερες τιμές ταχύτητας όταν η σταθερά έχει μικρή τιμή για αγωγούς πλάτους $h \lesssim 2-3\text{nm}$. Η επίδραση της σταθεράς είναι σημαντική για μικρά πλάτη αγωγών, όμως, όσο μεγαλώνει το πλάτος του αγωγού και, γενικά, η επίδραση των τοιχωμάτων εξασθενεί στο εσωτερικό του αγωγού, το προφίλ ταχύτητας δε φαίνεται να επηρεάζεται από τη σταθερά του ελατηρίου. Οι υδροφοβικές ή οι υδροφιλικές επιφάνειες επηρεάζουν, επίσης, σημαντικά το προφίλ ταχύτητας για $h \lesssim 2-3\text{nm}$, καθώς λαμβάνουμε μεγαλύτερες τιμές ταχύτητας όσο η στερεά επιφάνεια μεταβάλλεται από υδροφιλική σε υδροφοβική. Και αυτή η παράμετρος, όμως, είναι αμελητέα στους μεγαλύτερους αγωγούς.

Η μέση πυκνότητα του υγρού επηρεάζει σημαντικά το προφίλ ταχύτητας για κάθε πλάτος αγωγού που μελετήσαμε. Στις μικρές πυκνότητες τα άτομα του υγρού κινούνται με μεγαλύτερη ευκολία στο εσωτερικό του αγωγού (λιγότερος αριθμός ατόμων υγρού στο ίδιο διαθέσιμο πλάτος) κι αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητάς τους. Η επίδραση της μέσης πυκνότητας του υγρού είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο στους αγωγούς μικρότερου πλάτους όσο και στους αγωγούς μεγαλύτερου πλάτους.

Σε τοίχους με ανωμαλίες, τα προφίλ ταχύτητας αποκλίνουν από την παραβολική τους συμπεριφορά καθώς το σχήμα τους επηρεάζεται από την ύπαρξη προεξοχών και εσοχών. Γενικά, οι μέγιστες ταχύτητες δεν επηρεάζονται στο μέσο του αγωγού, παρατηρείται όμως μια συμπίεση των προφίλ ταχύτητας στην πλευρά του τοίχου με τις προεξοχές. Σε τοίχους με διάφορα μεγέθη ορθογωνικών προεξοχών που κατασκευάσαμε, παρατηρήσαμε ότι όσο οι εσοχές γίνονται πιο στενές, οι τιμές της ταχύτητας μειώνονται μέσα σε αυτές, γεγονός που συμβάλει στην παρατήρησή μας ότι άτομα του υγρού παγιδεύονται στις εσοχές ενός τοίχου με ανωμαλίες.

6.4 Συντελεστής διάχυσης

Ο συντελεστής διάχυσης υπολογίστηκε τόσο ως συνολική τιμή στο χρόνο και το χώρο σε κάθε κανάλι, αλλά και ως τοπική τιμή σε επίπεδα του αγωγού κοντά στους τοίχους και στο εσωτερικό του. Η επίδραση της διάστασης είναι, κι εδώ, σημαντική. Εξετάζοντας τις τιμές του συντελεστή διάχυσης, είτε ως συνολική τιμή είτε ως τιμές συνιστωσών (στα επίπεδα x , y , z), παρατηρούμε ότι όλες είναι μεγαλύτερες στα εσωτερικά επίπεδα του αγωγού από ότι είναι στα επίπεδα εφαπτομενικά των τοιχωμάτων, κι αυτό ισχύει για κάθε h . Στα μικρά κανάλια ($h \lesssim 3\text{nm}$) η επίδραση των τοιχωμάτων επεκτείνεται πρακτικά σχεδόν σε όλο το

πλάτος τους, καταλήγοντας σε μια σημαντική μείωση των τιμών του συντελεστή διάχυσης σε σύγκριση με ένα σύστημα ισορροπίας. Καθώς το h αυξάνει, ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται και σταθεροποιείται στην τιμή ισορροπίας κοντά στο $h \geq 3-4\text{nm}$. Επίσης, μια αύξηση της θερμοκρασίας σταδιακά από τους 100K στους 150K προκαλεί αύξηση σε όλες τις τιμές του συντελεστή διάχυσης.

Μια ακόμα σημαντική παρατήρηση είναι η εμφάνιση ανισοτροπίας στις τιμές που υπολογίσαμε για το συντελεστή διάχυσης στους αγωγούς μικρού πλάτους. Η διάχυση είναι ισότροπη κατά μήκος της x - και της y -διεύθυνσης, ενώ στη z -διεύθυνση ο συντελεστής διάχυσης έχει μικρότερη τιμή στα μικρά πλάτη αγωγών, αλλά η τιμή του αυξάνει με μεγαλύτερο ρυθμό όσο αυξάνεται το πλάτος του καναλιού. Όλοι οι συντελεστές διάχυσης συγκλίνουν στην τιμή ισορροπίας για το αργό για $h \geq 3-4\text{nm}$, κι, επιπλέον, γίνονται ισότροποι.

Επιπλέον, η διάχυση είναι ασθενέστερη και περισσότερο ανισότροπη σε επίπεδα του καναλιού κοντά σε έναν τοίχο με ανωμαλίες σε σύγκριση με ένα λείο τοίχο και αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ένας αριθμός ατόμων υγρού παγιδεύεται στις ορθογώνιες εσοχές του τοίχου και η κίνησή τους συναντά εμπόδια. Επιπροσθέτως, καθώς ο αριθμός των εσοχών αυξάνεται σε έναν αγωγό, ο συντελεστής διάχυσης κοντά στον τραχύ τοίχο μειώνεται. Αυτή είναι μια άμεση συνέπεια του γεγονότος ότι άτομα του υγρού παγιδεύονται μέσα στις εσοχές.

6.5 Ιξώδες

Αν υπολογίσουμε το ιξώδες σε επίπεδα κατά μήκος των αγωγών, τότε παρατηρούμε ότι λαμβάνουμε ελαφρώς υψηλότερες τιμές στο εσωτερικό του καναλιού σε σύγκριση με το ιξώδες σε περιοχές εφαιπτομενικά των τοίχων. Η

ανομοιογένεια αυτή είναι λιγότερο εμφανής στους μεγαλύτερους αγωγούς ($h \geq 3\text{nm}$).

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί σημαντική μείωση στις τιμές του ιξώδους για κάθε αγωγό.

Αν θεωρήσουμε το ιξώδες ως συνολική τιμή για κάθε αγωγό που μελετάμε, παρατηρούμε ότι στα κανάλια μικρού πλάτους λαμβάνουμε μεγάλες τιμές ιξώδους και η τιμή του μειώνεται για να φτάσει στην τιμή ισορροπίας για $h \geq 3\text{nm}$. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες συστήματος, η σύγκλιση στην τιμή ισορροπίας επιτυγχάνεται ταχύτερα. Στα μικρά κανάλια, η επίδραση των ατόμων του τοίχου πρακτικά επεκτείνεται σε όλο το πλάτος του καναλιού και, ως αποτέλεσμα, έχουμε σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του ιξώδους σε σύγκριση με την τιμή ισορροπίας. Καθώς το πλάτος του καναλιού αυξάνει, το ποσοστό ατόμων υγρού που είναι εκτός της επίδρασης του τοίχου αυξάνεται και η συμπεριφορά τους πλησιάζει περισσότερο τη συμπεριφορά ενός υγρού σε ισορροπία.

Σε αγωγούς με προεξοχές, βρήκαμε ότι το μέσο ιξώδες είναι γενικά μεγαλύτερο στις προεξοχές σε σύγκριση με τις εσοχές ενός καναλιού. Η μέση τιμή του ιξώδους δε φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία προεξοχών και, γενικά, λαμβάνει την τιμή που έχει και σε ένα επίπεδο κανάλι.

6.6 Θερμική αγωγιμότητα

Οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας υπολογισμένες σε επίπεδα κατά μήκος των αγωγών δείχνουν την τάση να είναι σημαντικά μικρότερες σε περιοχές εφραπτομενικά των τοίχων σε σύγκριση με το εσωτερικό του καναλιού. Η ανομοιογένεια αυτή είναι λιγότερο εμφανής στους μεγαλύτερους αγωγούς ($h \geq 3\text{nm}$), αλλά διατηρείται σε μια μικρή περιοχή εφραπτομενικά των τοίχων.

Για κάθε θερμοκρασία που μελετάμε, στα μικρά κανάλια λαμβάνουμε μικρές τιμές θερμικής αγωγιμότητας, ενώ, παρατηρούμε σύγκλιση στην τιμή ισορροπίας καθώς αυξάνονται οι διαστάσεις του καναλιού ($h \geq 3\text{nm}$). Ωστόσο, παρατηρούμε ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η θερμική αγωγιμότητα φτάνει στην τιμή ισορροπίας πιο γρήγορα ($h \geq 2-2.5\text{nm}$). Η μεγάλη θερμοκρασία βοηθά να ξεπεραστεί νωρίτερα η επίδραση των αλληλεπιδράσεων των ατόμων του τοίχου στο υγρό, έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνουμε συμπεριφορά ισορροπίας σε μικρότερα πλάτη.

6.7 Σύνοψη

Αν μπορούσαμε να συνοψίσουμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων της διατριβής για τις ροές σε νανο-αγωγούς με λείες επιφάνειες στους τοίχους σε ένα γενικό διάγραμμα, τότε θα παίρναμε το Σχήμα 6.1.

Σχήμα 6.1. Επίδραση της διάστασης στη συμπεριφορά των υγρών στη ροή Poiseuille

Για μικρούς αγωγούς, $h < 2\text{nm}$, ισχύει:

1. Τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν ισχυρή ανομοιογένεια και διάταξη του υγρού κοντά στους τοίχους.
2. Τα προφίλ ταχύτητας αποκλίνουν από μια παραβολική συμπεριφορά.
3. Η διάχυση είναι περιορισμένη και ισχυρά ανισότροπη.
4. Το ιξώδες είναι υψηλό και ανομοιογενές.

5. Η θερμική αγωγιμότητα είναι χαμηλή και ανομοιογενής.

Για αγωγούς ενδιάμεσου πλάτους, $2\text{nm} < h < 6\text{nm}$, ισχύει:

1. Τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν ανομοιογένεια κοντά στους τοίχους και ομοιογένεια στο εσωτερικό του αγωγού.
2. Τα προφίλ ταχύτητας υπό προϋποθέσεις παρουσιάζουν παραβολική συμπεριφορά.
3. Η διάχυση είναι μειωμένη σε σύγκριση με την τιμή ισορροπίας και ελαφρά ανισότροπη.
4. Το ιξώδες είναι υψηλό, αλλά πλησιάζει την τιμή ισορροπίας.
5. Η θερμική αγωγιμότητα είναι χαμηλή, αλλά πλησιάζει την τιμή ισορροπίας.

Για αγωγούς μεγαλύτερου πλάτους, $h > 6\text{nm}$, ισχύει:

1. Τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν μικρή ανομοιογένεια κοντά στους τοίχους και είναι γενικά ομοιογενή.
2. Τα προφίλ ταχύτητας παρουσιάζουν καθαρή παραβολική συμπεριφορά.
3. Η διάχυση συγκλίνει στην τιμή ισορροπίας και είναι ισοτροπική.
4. Το ιξώδες συγκλίνει στην τιμή ισορροπίας.
5. Η θερμική αγωγιμότητα συγκλίνει στην τιμή ισορροπίας.

Αν θεωρήσουμε, επιπλέον ότι οι τοίχοι που περιορίζουν το σύστημα παρουσιάζουν κάποιας μορφής ανωμαλιών (π.χ., τετραγωνικές προεξοχές και εσοχές), τότε άτομα του υγρού παγιδεύονται στις εσοχές των τοίχων και μεταβάλλουν σημαντικά τη συμπεριφορά τους σε αυτή την περιοχή.

6.8 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Τα συστήματα που μελετήσαμε στη διατριβή αυτή αποτελούνται από έναν αριθμό ατόμων ο οποίος δεν ξεπερνά τις 5000-10000. Το υπολογιστικό κόστος για ένα μεγαλύτερο σύστημα πολλαπλασιάζεται με ρυθμό $O(\log N)$. Με την κατάστρωση μιας παράλληλης αρχιτεκτονικής, είτε σε επίπεδο υπολογιστών κατάλληλα διασυνδεδεμένων μεταξύ τους είτε σε επίπεδο κατασκευής ενός πλέγματος από επεξεργαστές οι οποίοι θα εκτελούν μόνο υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής, θα μπορούσαμε να προσομοιώσουμε γρήγορα και με μεγαλύτερη στατιστική ακρίβεια πολύ μεγαλύτερα συστήματα.

Ενδιαφέρουσα θα ήταν, επίσης, η αξιοποίηση όλων των αποτελεσμάτων που προέκυψαν στο πλαίσιο της διατριβής στη μελέτη σύνθετων υγρών. Από την πλευρά της επιστήμης του νερού, θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη σε παρόμοιους αγωγούς με νερό στη θέση του αργού. Από την πλευρά της βιο-ιατρικής και βιοχημείας, η μελέτη οργανικών διαλυμάτων πρωτεϊνών θα ήταν εξίσου σημαντική.

Σε κάθε περίπτωση, θέλουμε να πιστεύουμε ότι η εργασία αυτή δύναται να συνεισφέρει στην αποκάλυψη φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην ατομική κλίμακα σε κάθε επιστημονικό και τεχνολογικό πεδίο που έχει άμεση ή έμμεση σχέση με τη νανοτεχνολογία.

6.9 Πρακτική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων

Αναμφισβήτητα, θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρον τα αποτελέσματα της διατριβής να μπορέσουν να βρουν πεδίο εφαρμογής στο γενικότερο χώρο της σύγχρονης τεχνολογίας. Από την πλευρά των νανο-υλικών, η δημιουργία επιφανειών με ελεγχόμενη υδροφοβικότητα μπορεί να εφαρμοστεί στη βιομηχανία των

ελαστικών, των υφασμάτων ή ακόμα και των δομικών υλικών. Στην επιστήμη του νερού και της οικολογίας, μια χρήσιμη εφαρμογή αποτελεί η απομάκρυνση ρύπων ή βαρέων μετάλλων από το νερό μέσω της κατασκευής νανο-δομών οι οποίες θα συγκρατούν τις ανεπιθύμητες ουσίες.

Τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς των συντελεστών διάχυσης σε διάφορα πλάτη αγωγών, διαφόρων επιφανειών και υπό διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης μπορούν να βρουν πεδίο εφαρμογής στην ιατρική (π.χ., χορήγηση ελεγχόμενης ποσότητας διαλύματος ουσιών σε ασθενείς μέσω νανο-αγωγών) και τη βιολογία (π.χ., οργανικά διαλύματα).

Σε νανο-ροϊκά συστήματα, ο συντελεστής ιξώδους επηρεάζεται από τις διαστάσεις και τα διάφορα χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν στη διατριβή και τα αποτελέσματα μπορούν να βρουν πεδίο εφαρμογής στα νανο- και μικρο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα (NEMS, MEMS) όπου οι ιδιότητες ουσιών (π.χ., λιπαντικά) στα σημεία επαφής των διαφόρων νανο- και μικρο-συστημάτων που κατασκευάζονται αποτελεί κρίσιμο παράγοντα στην κίνηση και τη συντήρησή τους.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] G. E. Karniadakis, A. Beskok and N. Aluru, *Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation*, Springer, New York, 2002.
- [2] J. Millat, J.H. Dymond, and C.A. Nieto de Castro, *Transport properties of fluids*, Cambridge University Press, New York, 1996.
- [3] M. P. Allen and T. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [4] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 1995.
- [5] K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, and F. Varnik, Molecular dynamics simulations, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, 429 (2004).
- [6] J. S. Hansen and J. T. Ottesen, Molecular dynamics simulations of oscillatory flows in microfluidic channels, *Microfluidic Nanofluidic* 2, 301 (2006).
- [7] K. P. Travis, B. D. Todd, and D. J. Evans, Departure from Navier-Stokes hydrodynamics in confined liquids, *Physical Review E* 55, 4288 (1997).
- [8] K. P. Travis and K. E. Gubbins, Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores, *Journal of Chemical Physics* 112, 1984 (2000).
- [9] U. Heinbuch and J. Fischer, “Liquid flow in pores: Slip, no-slip, or multilayer sticking”, *Physical Review A* 40, 1144 (1989).
- [10] E. Akhmatskaya, B. D. Todd, P. J. Daivis, D. J. Evans, K. E. Gubbins, and L. A. Pozhar, A study of viscosity inhomogeneity in porous media, *Journal of Chemical Physics* 106, 4684 (1997).

- [11] A. S. Ziarani and A. A. Mohammad, A molecular dynamics study of perturbed Poiseuille flow in a nanochannel, *Microfluidic Nanofluidic* 2, 12 (2005).
- [12] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen, Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces, *Physics of Fluids A* 1, 781 (1989).
- [13] F. Sofos, T.H. Karakasidis, and A. Liakopoulos, Non-Equilibrium Molecular Dynamics investigation of parameters affecting planar nanochannel flows (submitted for publication 2008).
- [14] F. Sofos, T. Karakasidis and A. Liakopoulos, Non-equilibrium molecular dynamics simulations of channel flows, *Bulletin of the APS* 52 (17), 2007, p. 100.
- [15] F. Sofos, T. Karakasidis and A. Liakopoulos, Transport properties of liquid argon in krypton nanochannels: Anisotropy and non-homogeneity introduced by the solid walls, doi:10.1016/j.heatmasstransfer.2008.07.022, (2008).
- [16] Θ. Καρακασίδης, Φ. Σοφός, Δ. Κασιτεροπούλου, Α. Λιακόπουλος, Υπολογισμός ιδιοτήτων μεταφοράς με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής, Πρακτικά 5^{ης} Συνάντησης ΡΟΗ 2006, Πάτρα, Νοέμβριος 2006.
- [17] F. Sofos, T. Karakasidis and A. Liakopoulos, Variation of transport properties along nanochannels: a study by non-equilibrium molecular dynamics, *in* Proceedings of the IUTAM Symposium, Dresden, September 2007.
- [18] F. Sofos, T.H. Karakasidis, and A. Liakopoulos, Effects of wall roughness on flow in nanochannels (submitted for publication 2008).
- [19] F. Sofos, T.H. Karakasidis, and A. Liakopoulos, Calculation of argon shear viscosity and diffusion coefficient in rough wall nanochannels (in preparation).
- [20] L. Verlet, Computer “experiment” on classical fluids, I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review* 159, 98 (1967)

- [21] G.C. Maitland, M. Rigby, E. Smith and W. Wakeham, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- [22] R. Qiao and N.R. Aluru, Ion concentration and velocity in nanochannel electroosmotic flows, *Journal of Chemical Physics* 118, 10 (2003).
- [23] T.E. Karakasidis, N.S. Cholevas and A.B. Liakopoulos, Parallel short range molecular dynamics simulations on computer clusters: Performance evaluation and modeling, *Mathematical and Computer Modelling*, v.42, pp.783-798, 2005.
- [24] D.J. Evans and G.P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic Press, London, 1990.
- [25] D.J. Evans and G.P. Morriss, Non-Newtonian molecular dynamics, *Computer Physics Reports* 1, 297 (1984).
- [26] G.P. Morriss and D.J. Evans, Isothermal response theory, *Molecular Physics* 54, 629 (1985).
- [27] M. Gad-el-Hak, Liquids: The holy grail of microfluidic modeling, *Physics of Fluids* 17, 100612 (2005).
- [28] M. Gad-el-Hak, Gas and liquid transport at the microscale, *Heat Transfer Engineering* 27, 13 (2006).
- [29] I. Bitsanis, T.K. Vanderlick, M. Tirrell, H.T. Davis, A tractable molecular theory of flow in strongly inhomogeneous fluids, *Journal of Chemical Physics* 89, 5 (1988).
- [30] Y.Z. Hu, H. Wang, Y. Guo, L.Q. Zheng, Simulation of lubricant rheology in thin film lubrication Part I: simulation of Poiseuille flow, *Wear* 196 (1996).
- [31] J.C.T. Eijkel and A. van den Berg, Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?, *Microfluidic Nanofluidic* 1 (2005).

- [32] P. Mela, S. Onclin, M.H. Goedbloed, S.A. Levi and N.F. van Hulst, "Chemically-driven switches for online detection of pH changes in microfluidic devices", Proceedings of the 17th European Conference on solid-state transducers (Euroensors XVII), Portugal, September 2003, pp. 21-24.
- [33] T. Hille and M. Hloppe, Nanotechnology and the challenge of clean water, *Nature Nanotechnology* 2 (2007).
- [34] S. Wu, Q. Lin, Y. Yuen and Y.C. Tai, MEMS flow sensors for nano-fluidic applications, *Sensors and Actuators A* 89 (2001).
- [35] M.A. Burns, B.N. Johnson, S.N. Brahmaandra, K. Handique, J.R. Webster, M. Krishnan, T.S. Sammarco, P.M. Man, D. Jones, D. Heldsinger, C.H. Mastrangelo and D.T. Burke, An integrated nanoliter DNA analysis device, *Science* 282 (1998).
- [36] S.W.P. Turner, M. Cabodi and H.G. Craighead, Confinement-Induced entropic recoil of single DNA molecules in a nanofluidic structure, *Physical Review Letters* 88, 12 (2002).
- [37] S. A. Somers and H. T. Davis, Microscopic dynamics of fluids confined between smooth and atomically structured solid surfaces, *Journal of Chemical Physics* 96, 5389 (1991).
- [39] A. S. Ziarani and A. A. Mohammad, Molecular dynamics study of velocity slip in microchannels, *Proceedings of the 17th IASTED International Conference Modelling and Simulation*, Montreal, Canada, 2006.
- [38] T. M. Galea and P. Attard, Molecular dynamics study of the effect of atomic roughness on the slip length at the fluid-solid boundary during shear flow, *Langmuir* 20, 3477 (2004).
- [40] G. Nagayama and P. Cheng, Effects of interface wettability on microscale flow by molecular dynamics simulation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 501 (2004).

- [41] B. D. Todd and D. J. Evans, Temperature profile for Poiseuille flow, *Physical Review E* 55, 2800 (1997).
- [42] J. Delhommele and D. J. Evans, Configurational temperature profile in confined liquids. I. Atomic fluid, *Journal of Chemical Physics* 114, 6229 (2001).
- [43] J. Delhommele and D. J. Evans, Configurational temperature profile in confined liquids. II. Molecular fluids, *Journal of Chemical Physics* 114, 6236 (2001).
- [44] M.F. Pas, B.J. Zwolinski, Computation of the transport coefficients of binary mixtures of argon-krypton, krypton-xenon, and argon-xenon by molecular dynamics, *Molecular Physics*, 73, 3 (1991).
- [45] S.Y. Liem, D. Brown, J.H.R. Clarke, Investigation of the homogeneous-shear non-equilibrium-molecular-dynamics method, *Physical Review A* 45, 6 (1992).
- [46] S. Nose, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *Journal of Chemical Physics*, 81, 511 (1984)
- [47] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Physical Review A*, 31, 1695 (1985)
- [48] D. J. Evans and B. L. Holian, The Nosé-Hoover thermostat, *Journal of Chemical Physics* 83, 4069 (1985).
- [49] B. L. Holian and A. F. Voter, Thermostatted molecular dynamics: How to avoid the Toda demon hidden in Nosé-Hoover dynamics, *Physical Review E* 52, 2338 (1995).
- [50] N. V. Priezjev, Effect of surface roughness on rate-dependent slip in simple fluids, *Journal of Chemical Physics*, 127 144708 (2007)
- [51] I. Bitsanis, J.J. Magda, M. Tirrell, H.T. Davis, Molecular dynamics of flow in micropores, *Journal of Chemical Physics* 87, 3 (1987).

- [52] S. Murad, P. Ravi, J.G. Powles, A computer simulation study of fluids in model slit, tubular, and cubic micropores, *Journal of Chemical Physics* 98, 12 (1993).
- [53] D.J. Evans, Thermal conductivity of the Lennard-Jones fluid, *Physical Review A* 34, 2 (1986).
- [54] S. Murad, P. Ravi, J.G. Powles, Anisotropic thermal conductivity of a fluid in a system of microscopic slit pores, *Physical Review E* 48, 5 (1993).
- [55] Q.-X. Liu, P.X. Jiang, H. Xiang, H., Molecular dynamics study of the thermal conductivity of nanoscale argon films, *Molecular Simulation* 32, 8 (2006).
- [56] Y. Yonetani, K. Kinugawa, Centroid molecular dynamics approach to the transport properties of liquid para-hydrogen over the wide temperature range, *Journal of Chemical Physics* 120, 22 (2004).
- [57] G.A. Fernandez, J. Vrabec, H. Hasse, A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids, *Fluid Phase Equilibria* 221 (2004) 157-163.
- [58] B.D. Todd, D.J. Evans, P.J. Daivis, Pressure tensor for inhomogeneous fluids, *Physical Review E* 52, 2 (1995).
- [59] J.L. Hurst, J.T. Wen, Computation of shear viscosity: a systems approach, *American Control Conference*, Portland, OR, USA, 2005, pp. 2028-2033.
- [60] C. Bouzigues, P. Tabeling, Study of liquid flows over solid surfaces by particle nanovelocimetry, *Bulletin of the APS* 52 (17), 2007, p. 101.
- [61] H.L. Song, K.P. Dong, B.K. Dae, Molecular dynamics simulations for transport coefficients of liquid argon: New approaches, *Bulletin of the Korean Chemistry Society* 24, 2 (2003).

- [62] G. Mo and F. Rosenberger, Molecular dynamics simulation of flow in two-dimensional channel with atomically rough walls, *Physical Review A* 42 (1990).
- [63] B. Y. Cao, M. Chen and Z. Y. Guo, Liquid flow in surface-nanostructured channels studied by molecular dynamics simulation, *Physical Review E* 74, 066311 (2006).
- [64] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson and R. I. Tarner, Effect of the wall roughness on slip and rheological properties of hexadecane in molecular dynamics simulation of Couette shear flow between two sinusoidal walls, *Physical Review E* 61, 1 (2000).
- [65] D. Kim and E. Darve, Molecular dynamics simulation of electro-osmotic flows in rough wall nanochannels, *Physical Review E* 73, 051203 (2006).
- [66] M. Sbragaglia, R. Benzi, L. Biferale, S. Succi, and F. Toschi, Surface roughness-hydrophobicity coupling in microchannel and nanochannel flows, *Physical Review Letters* 97, 204503 (2006).
- [67] J. Harting, C. Kunert, and H.J. Herrmann, Lattice Boltzmann simulations of apparent slip in hydrophobic microchannels, *Europhysics Letters* 75, 2 (2006).
- [68] J. Philip, Integral properties of flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions, *Z. Angew. Mathematical Physics* 23, 960 (1972).
- [69] E. Lauga and H. Stone, Effective slip in pressure-driven Stokes flow, *Journal of Fluid Mechanics* 489, 55 (2003).
- [70] J. Ou, B. Perrot, and J.P. Rothstein, Laminar drag reduction using ultrahydrophobic surfaces, *Physics of Fluids* 16, 12 (2004).

[71] J. Ou and J.P. Rothstein, Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces, *Physics of Fluids* 17, 103606 (2005).

[72] S. Goldstein, *Modern Developments in Fluid Dynamics: An Account of Theory and Experiment Relating to Boundary Layers, Turbulent Motion and Wakes*, Vol 2, New York, Dover, 1965.

[73] N. V. Priezjev and S. Troian, Influence of periodic wall roughness on the slip behaviour at liquid/solid interfaces: molecular-scale simulations versus continuum predictions, *Journal of Fluid Mechanics* 554 (2006).

[74] Δ. Κασιτεροπούλου, Φ. Σοφός, Θ. Καρακασίδης, Α. Λιακόπουλος, Μοντελοποίηση Πολλαπλής Κλίμακας σε κανάλια με περιοδικές προεξοχές, Πρακτικά 6^{ης} Συνάντησης ΡΟΗ 2008, Κοζάνη, Νοέμβριος 2008.

ΛΙΣΤΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

L_x	μήκος του υπολογιστικού πεδίου στη x -διεύθυνση
L_y	μήκος του υπολογιστικού πεδίου στην y -διεύθυνση
L_z	μήκος του υπολογιστικού πεδίου στη z -διεύθυνση
σ	Παράμετρος μήκους στο δυναμικό LJ
ε	Παράμετρος ενέργειας στο δυναμικό LJ
$u(r_{ij})$	LJ δυναμικό του ατόμου i με το άτομο j
u_{bin}	Τοπική δυναμική ενέργεια σε ένα υπολογιστικό πεδίο
h	Μήκος καναλιού
V	Όγκος του υπολογιστικού πεδίου ($L_x \times L_y \times L_z$)
T	Θερμοκρασία
N	Αριθμός ατόμων
K	Σταθερά ελατηρίου
ρ	Πυκνότητα υγρού
h_{bin}	Μήκος διαστήματος υπολογισμού στη z -διεύθυνση
V_{bin}	Όγκος του υπολογιστικού πεδίου ($L_x \times L_y \times h_{bin}$)
$N(z)^*$	Μέση αριθμητική πυκνότητα
$v_x^*(z)$	Μέση αριθμητική ταχύτητα στη x -διεύθυνση
ζ	Παράμετρος τριβής Nosé-Hoover
Q	Μάζα θερμοστάτη
l_g	Μήκος προεξοχών σε ένα τραχύ τοίχο
L_s	Μήκος ολίσθησης
p	Αριθμός προεξοχών (ή εσοχών) σε ένα τραχύ τοίχο
\mathbf{F}_i	Διάνυσμα δύναμης του ατόμου i
\mathbf{a}_i	Διάνυσμα επιτάχυνσης του ατόμου i
\mathbf{r}_i	Διάνυσμα θέσης του ατόμου i
\mathbf{r}_{ij}	Διάνυσμα θέσης μεταξύ του ατόμου i και του ατόμου j
\mathbf{r}_{eq}	Διάνυσμα θέσης ενός ατόμου τοίχου σε πλέγμα fcc
F_{ext}	Εξωτερική δύναμη στη x -διεύθυνση

k_B	Σταθερά του Boltzman
m	Ατομική μάζα
D	Συντελεστής διάχυσης, $D = \frac{D_x + D_y + D_z}{3}$
D_{lay}	Συντελεστής διάχυσης σε συγκεκριμένο επίπεδο κατά μήκος του αγωγού
MSD	Μέση τετραγωνική μετατόπιση
v^i	i -οστη συνιστώσα της ατομικής ταχύτητας, $i=1,2,3$
\mathbf{J}_p	Μικροσκοπικός τανυστής πίεσης
$J_{off-diag}$	Μέση τιμή των στοιχείων του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης $J_{off-diag} = \frac{J_{xz} + J_{xy} + J_{yz}}{3}$
$J_{off-diag}^{kin}$	Κινητικό μέρος του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης $J_{off-diag}$
$J_{off-diag}^{pot}$	Δυναμικό μέρος του μικροσκοπικού τανυστή πίεσης $J_{off-diag}$
\mathbf{J}_q	Μικροσκοπικό διάνυσμα ροής θερμότητας
\mathbf{v}_i	Διάνυσμα ταχύτητας του ατόμου i
\mathbf{I}	Μοναδιαίος τανυστής
h^k	Μερική μοριακή ενθαλπία του συστατικού k

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Σχήμα Α1. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε δύο επίπεδα (L1 και L2) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=0.9\text{nm}$ στη α) x -διάσταση, β) y -διάσταση και γ) z -διάσταση

Σχήμα Α2. Όπως στο Σχ. Α1, αλλά στους 120K

Σχήμα Α3. Όπως στο Σχ. Α1, αλλά στους 150K

Σχήμα Α4. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε τρία επίπεδα (L1-3) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=1.5\text{nm}$ στη α) x -διάσταση, β) y -διάσταση και γ) z -διάσταση

Σχήμα Α5. Όπως στο Σχ. Α4, αλλά στους 120K

Σχήμα Α6. Όπως στο Σχ. Α4, αλλά στους 150K

Σχήμα Α7. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε τέσσερα επίπεδα (L1-4) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=2.7\text{nm}$ στη α) x -διάσταση, β) y -διάσταση και γ) z -διάσταση

Σχήμα Α8. Όπως στο Σχ. Α7, αλλά στους 120K

Σχήμα Α9. Όπως στο Σχ. Α7, αλλά στους 150K

Σχήμα A10. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) σε πέντε επίπεδα (L1-5) στο οποίο φαίνονται και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης στους 100K και κανάλι $h=6.3\text{nm}$ στη α) x-διάσταση, β) y-διάσταση και γ) z-διάσταση

Σχήμα A11. Όπως στο Σχ. A10, αλλά στους 120K

Σχήμα A12. Όπως στο Σχ. A10, αλλά στους 150K

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΦΙΛΙΠΠΟΣ Δ. ΣΟΦΟΣ

Διεύθυνση: Κ. Κέρκυρα 2Α - 41221 Λάρισα

Τηλ: 2410 591306, Κιν.: 6972072079

e-mail: fsofos@uth.gr

Ημερομηνία γέννησης: 04/04/1976

Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμος, 1 παιδί

Εκπαίδευση

- Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης - Πολυτεχνική Σχολή - Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών
 - Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης Μηχανικού (2002), Συστήματα Μικροηλεκτρονικής και Πληροφορική / Ψηφιακά Συστήματα
 - Μεταπτυχιακή Διατριβή: Προχωρημένες Τεχνικές Διαδοχικής Διοχέτευσης Δεδομένων (Pipelining)
 - Βαθμός: 9.10

- Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης - Πολυτεχνική Σχολή - Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών
 - Δίπλωμα Ηλεκτρολόγου Μηχανικού και Μηχανικού Υπολογιστών (1999)
 - Διπλωματική Εργασία: Σχεδιασμός και Υλοποίηση Σταθεροποιητή Τάσης με τη Χρήση DSP
 - Βαθμός: 7.28

Επαγγελματική εμπειρία

- Εταιρεία παροχής υπηρεσιών υγιεινής και ασφάλειας ΕΞΥΠΠ ΑΤΤΙΚΗΣ Α.Ε. (2008-σήμερα)
 - Αντικείμενο απασχόλησης: Συνεργάτης Τεχνικός Ασφαλείας

- Εταιρεία παροχής υπηρεσιών υγιεινής και ασφάλειας BIOSAFETY S.A. (2004-2007)
 - Αντικείμενο απασχόλησης: Συνεργάτης Τεχνικός Ασφαλείας

- Βιομηχανία TERRA Α.Ε. – Λάρισα (2004)
 - Αντικείμενο απασχόλησης: Ηλεκτρολόγος Μηχανικός - Μηχανικός Παραγωγής

- Στρατιωτική θητεία (2003 – 2004)
 - Ειδικότητα: Προγραμματιστής Η/Υ

- INTPAKOM Α.Ε. – Ερευνητικό Κέντρο Ξάνθης (2000 – 2003)
 - Ανάπτυξη Λογισμικού και Υλικού για Πληροφοριακά και Τηλεπικοινωνιακά Συστήματα

Διδακτική εμπειρία

- ΤΕΙ Λάρισας – Τμήμα Τεχνολογίας Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών (2004 – σήμερα)

- Βαθμίδα απασχόλησης: Εργαστηριακός συνεργάτης με πλήρη προσόντα
 - Αντικείμενα διδασκαλίας: Αρχιτεκτονική Υπολογιστών - Ηλεκτρονικές Τηλεπικοινωνίες - Ψηφιακά Ηλεκτρονικά - Τηλεπικοινωνιακά Συστήματα
- ΙΕΚ ΟΑΕΔ Λάρισας - 1^ο ΙΕΚ Λάρισας (2004-2005)
 - Αντικείμενα διδασκαλίας: Τεχνολογία Πολυμέσων, Εικόνων και Ήχου - Πρακτική Εφαρμογή στα Πολυμέσα - Λογιστικά Φύλλα - Αλγοριθμική και Δομές Δεδομένων - Γλώσσα Προγραμματισμού C
- Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης – Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών (2000 – 2001)
 - Επικουρικό έργο διδασκαλίας ως μεταπτυχιακός φοιτητής

Ερευνητικά έργα

- ΙΝΤΡΑΚΟΜ Α.Ε. – Ερευνητικό Κέντρο Ξάνθης (2000 – 2001)
 - Αρμοδιότητες: Συντονισμός, ανάπτυξη Hardware - Software ενός τηλεπικοινωνιακού συστήματος πολύπλεξης 4ΧΕ1 (σύμβαση έργου)
- ΤΕΙ Λαμίας (2005-2006)
 - Αρμοδιότητες: Κατασκευή υλικού και τηλεκπαίδευση σε σύγχρονα μαθήματα στο χώρο της πληροφορικής (σύμβαση έργου)

- Γ.Γ.Ε.Τ. - Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (2005-2008)
 - Αρμοδιότητες: Ερευνητική εργασία με τίτλο «Αριθμητική προσομοίωση ροών σε νανοαγωγούς και μικροαγωγούς» (σύμβαση έργου)

Ξένες γλώσσες

- Αγγλικά
 - Επίπεδο: Άριστα
 - Τίτλος: Cambridge Proficiency In English

- Ισπανικά
 - Επίπεδο: Καλά
 - Τίτλος: Inicial de Espanol

Υποτροφίες

- Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, για την Επίδοση στις Σπουδές στο Τμήμα Ηλεκτρ. Μηχ/κών και Μηχ/κών Υπολογιστών ΔΠΘ, 1998-99

Ατομικές δεξιότητες

- Υπολογιστές
 - Λειτουργικά Συστήματα: Microsoft Windows, Linux (Open Suse, Ubuntu)
 - Γλώσσες προγραμματισμού: Fortran, VHDL, C/C++, SQL, Assembly, Pascal, Java

- Προγράμματα προσομοίωσης ατομικής κλίμακας: LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)
- Matlab (Statistical, Mathematics, Telecommunications, Signal, Image and Video Processing, Simulink), AutoCAD (Electrical and Mechanical Design), Xilinx, Altera (FPGA Design), Cadence, Protel PCB (Digital Design)

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά

- F. Sofos, T. Karakasidis, and A. Liakopoulos, “Transport properties of liquid argon in krypton nanochannels: Anisotropy and non-homogeneity introduced by the solid walls”, *International Journal of Heat & Mass Transfer* 52 (2009), 735-743.
- F. Sofos, T. Karakasidis, and A. Liakopoulos, “Effects of wall roughness on flow in nanochannels”, *Physical Review E* 79 (2009), 026305.
- F. Sofos, T. Karakasidis, and A. Liakopoulos, “Non-Equilibrium Molecular Dynamics investigation of parameters affecting planar nanochannel flows” (submitted for publication 2008).
- F. Sofos, T. Karakasidis, and A. Liakopoulos, “Argon shear viscosity and diffusion coefficient in rough wall nanochannels” (in preparation).

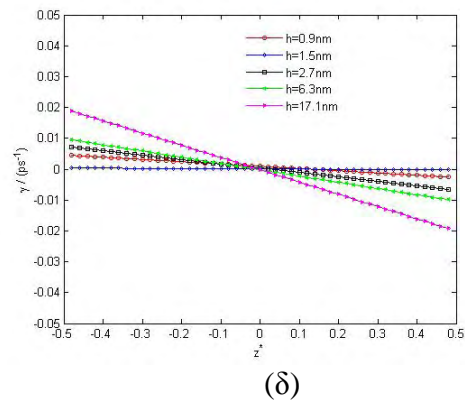
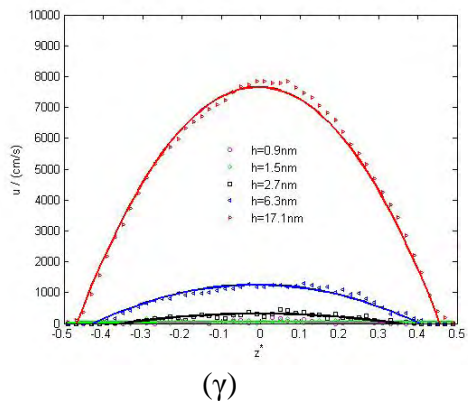
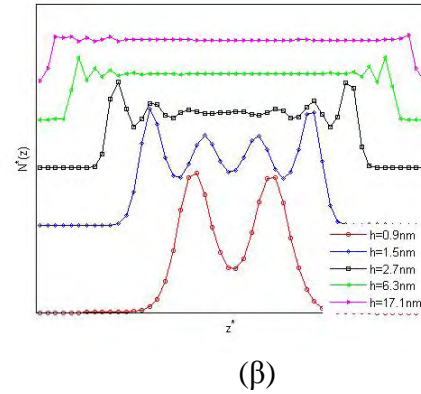
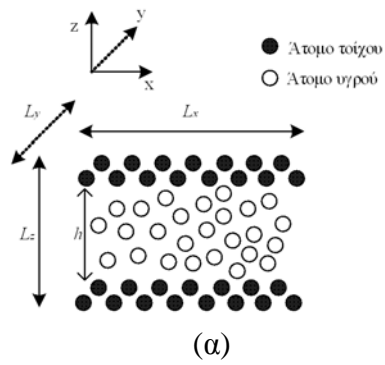
Πρακτικά διεθνών συνεδρίων με κριτές

- F. Sofos, T. Karakasidis, and A. Liakopoulos, Variation of transport properties along nanochannels: a study by non-equilibrium molecular dynamics, *Proceedings of the IUTAM Symposium, Dresden, September 2007.*

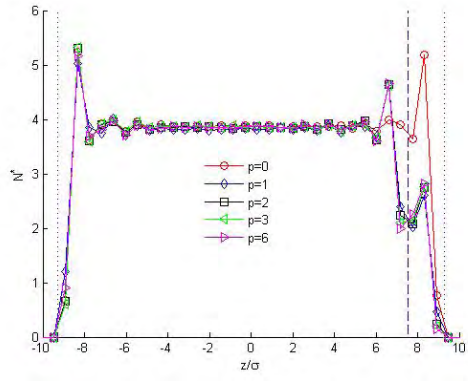
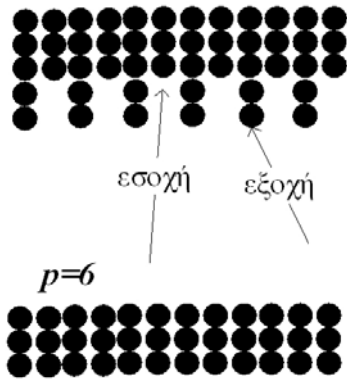
- Φ. Σοφός, Ι. Ανδρεάδης, Φ. Τσαλίδης, Μια Κυψελιδωτή Προσέγγιση για την Εύρεση της Τετραγωνικής Ρίζας Αριθμών κατά το Πρότυπο IEEE 754, 4^ο Διεθνές Συνέδριο Τεχνολογίας και Αυτοματισμού, Εκδόσεις Τζιόλα, 2000.

Συνέδρια και ημερίδες

- Δ. Κασιτεροπούλου, Φ. Σοφός, Θ. Καρακασίδης, Α. Λιακόπουλος, Μοντελοποίηση Πολλαπλής Κλίμακας σε κανάλια με περιοδικές προεξοχές, ΡΟΗ 2008, Κοζάνη, Νοέμβριος 2008.
- Φ. Σοφός, δίκτυο υδροΜΕΔΩΝ, 2^η Πανελλήνια Συνάντηση μεταπτυχιακών φοιτητών και υποψήφιων διδακτόρων, Βόλος, Ιούλιος 2008.
- F. Sofos, T. Karakasidis, and A. Liakopoulos, Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulations of Channel Flows, Bulletin of the APS 52 (17), 2007.
- Θ. Καρακασίδης, Φ. Σοφός, Δ. Κασιτεροπούλου, Α. Λιακόπουλος, Υπολογισμός Ιδιοτήτων Μεταφοράς με τη χρήση Μοριακής Δυναμικής, ΡΟΗ 2006, Πάτρα, Νοέμβριος 2006.

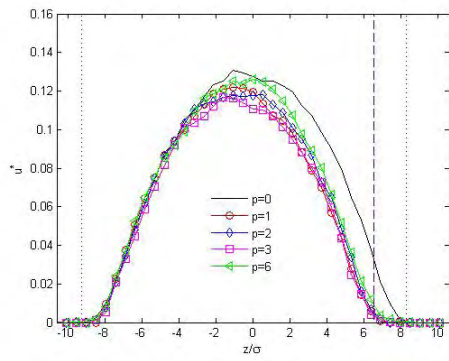


Σχήμα 1

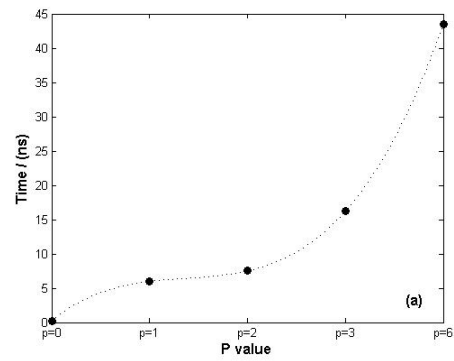


(α)

(β)

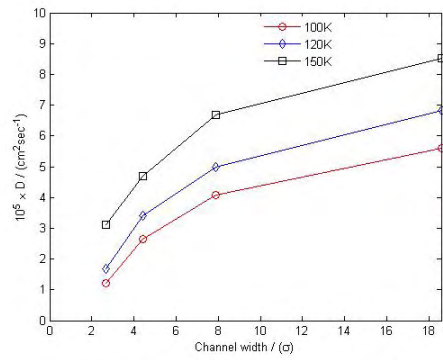


(γ)

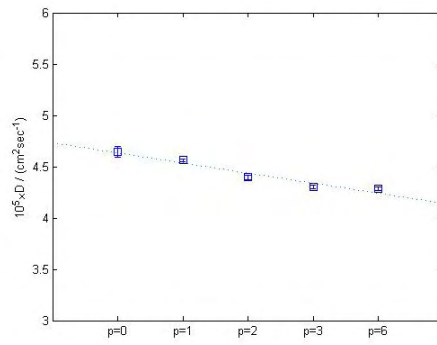


(δ)

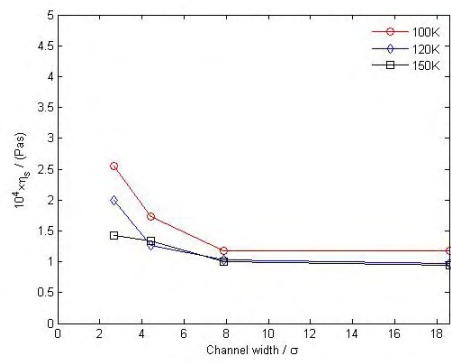
Σχήμα 2



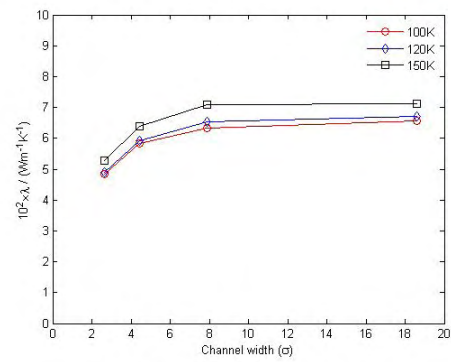
(α)



(β)

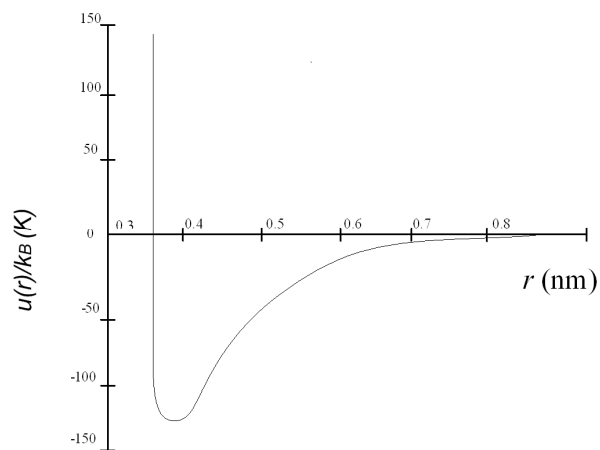


(γ)

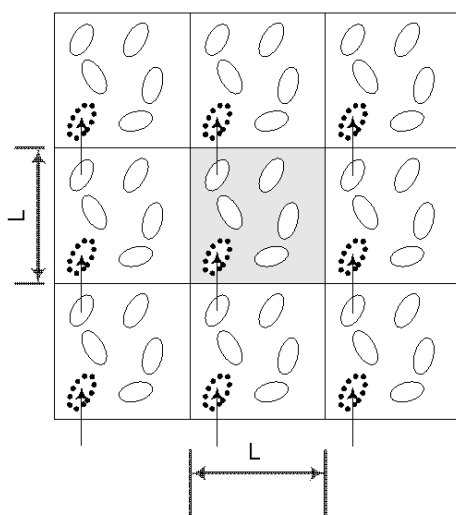


(δ)

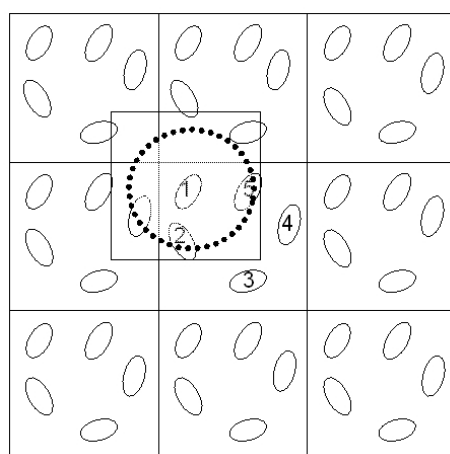
Σχήμα 3



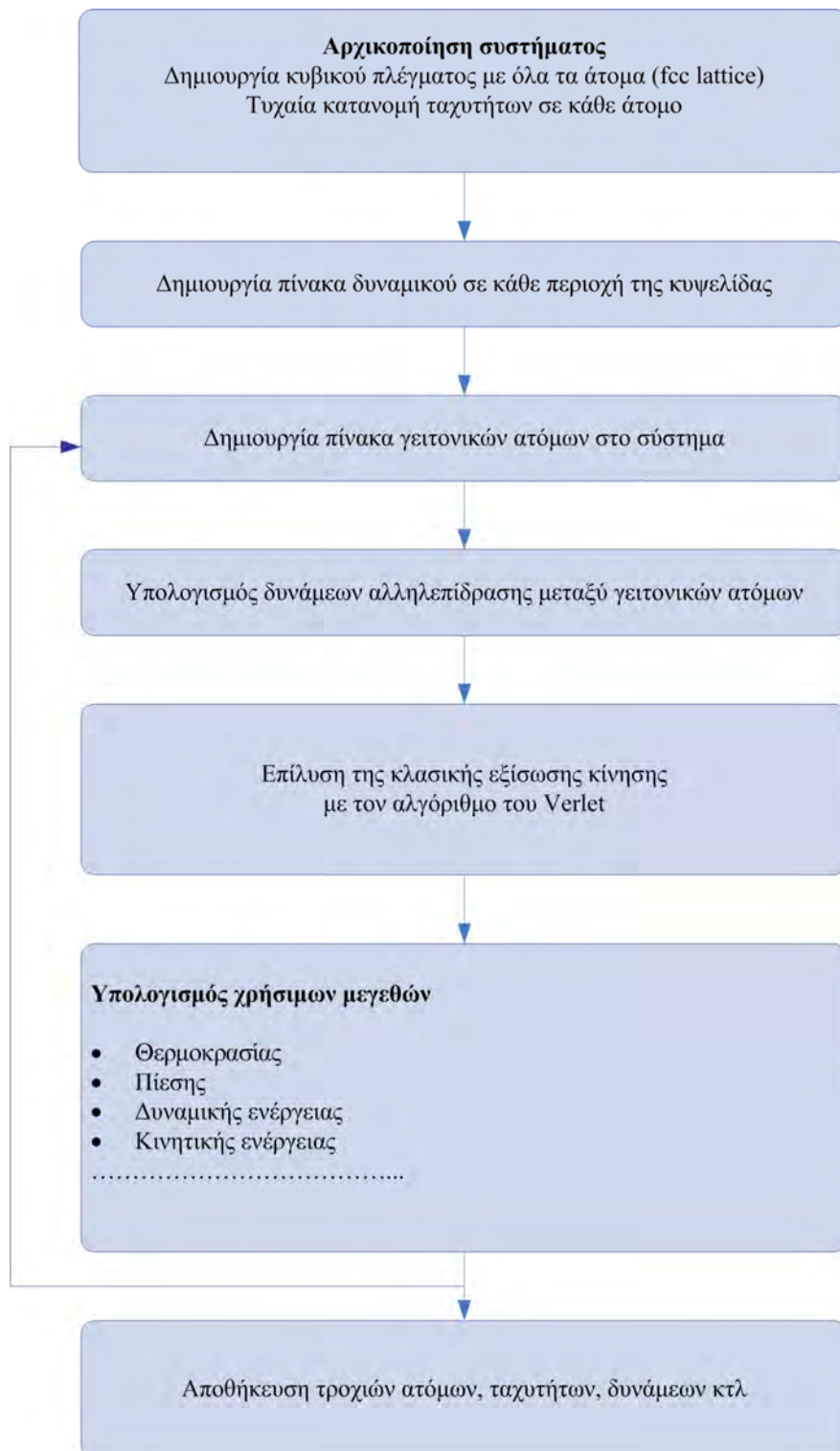
Σχήμα 1.1



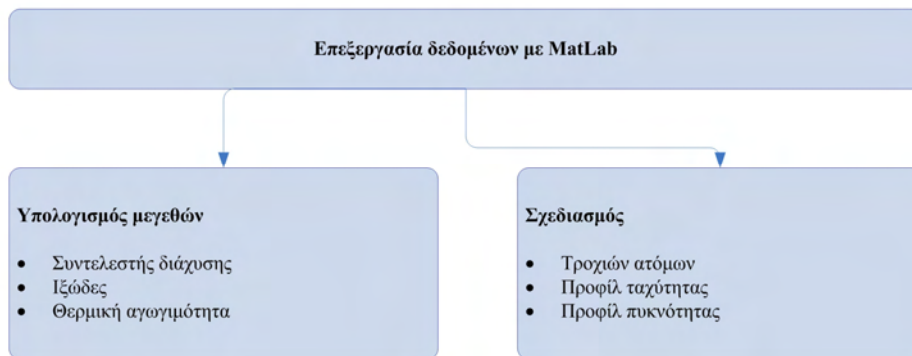
Σχήμα 1.2



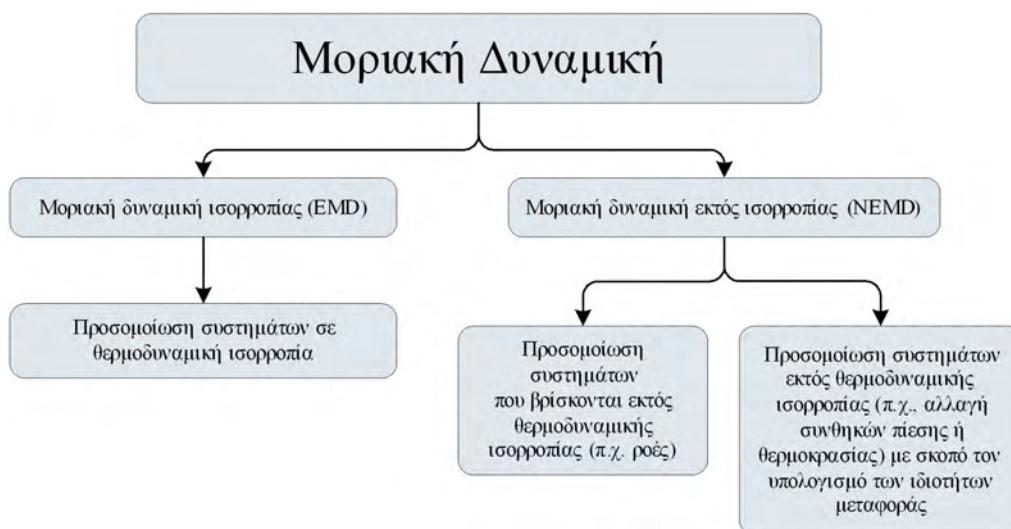
Σχήμα 1.3



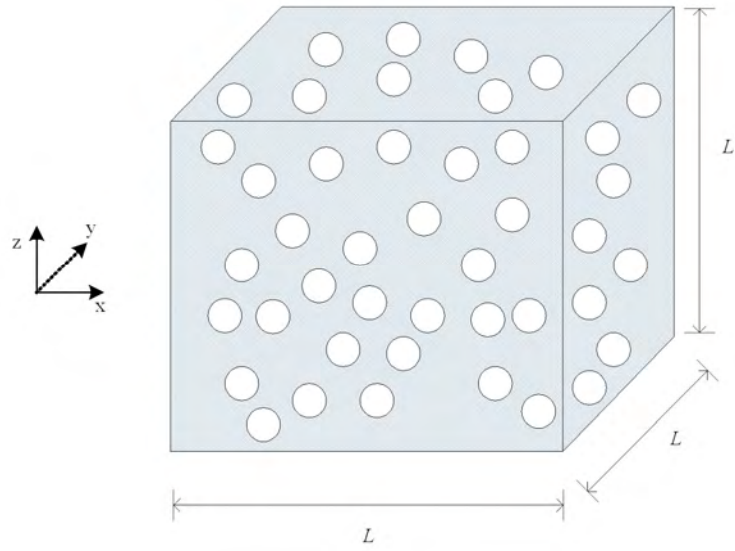
Σχήμα 1.4



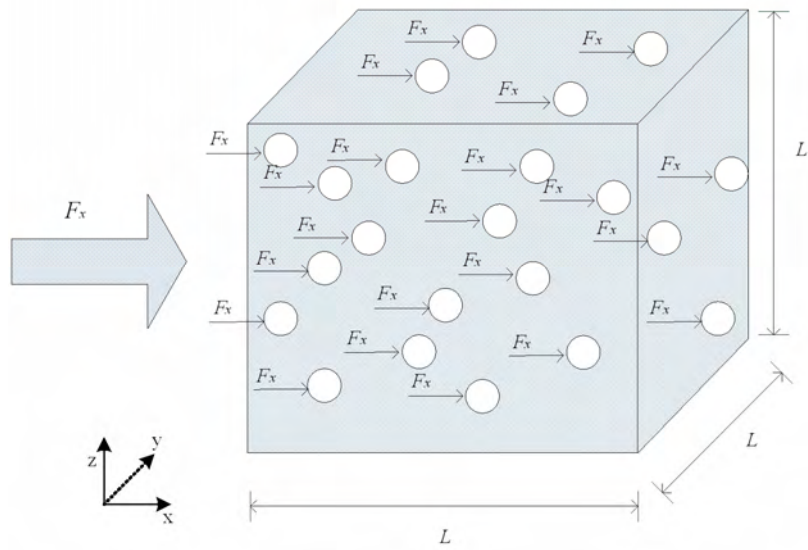
Σχήμα 1.5



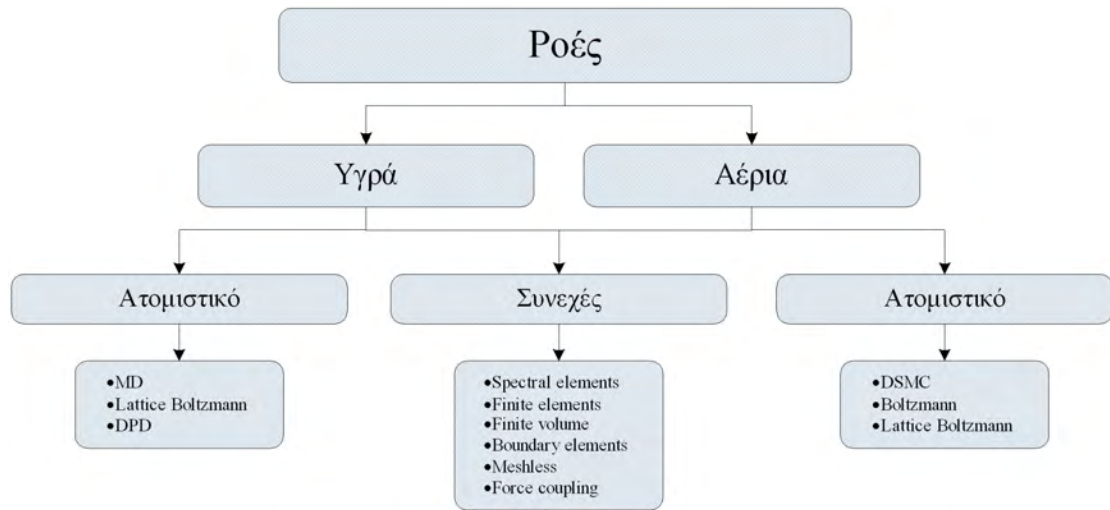
Σχήμα 1.6



Σχήμα 1.7



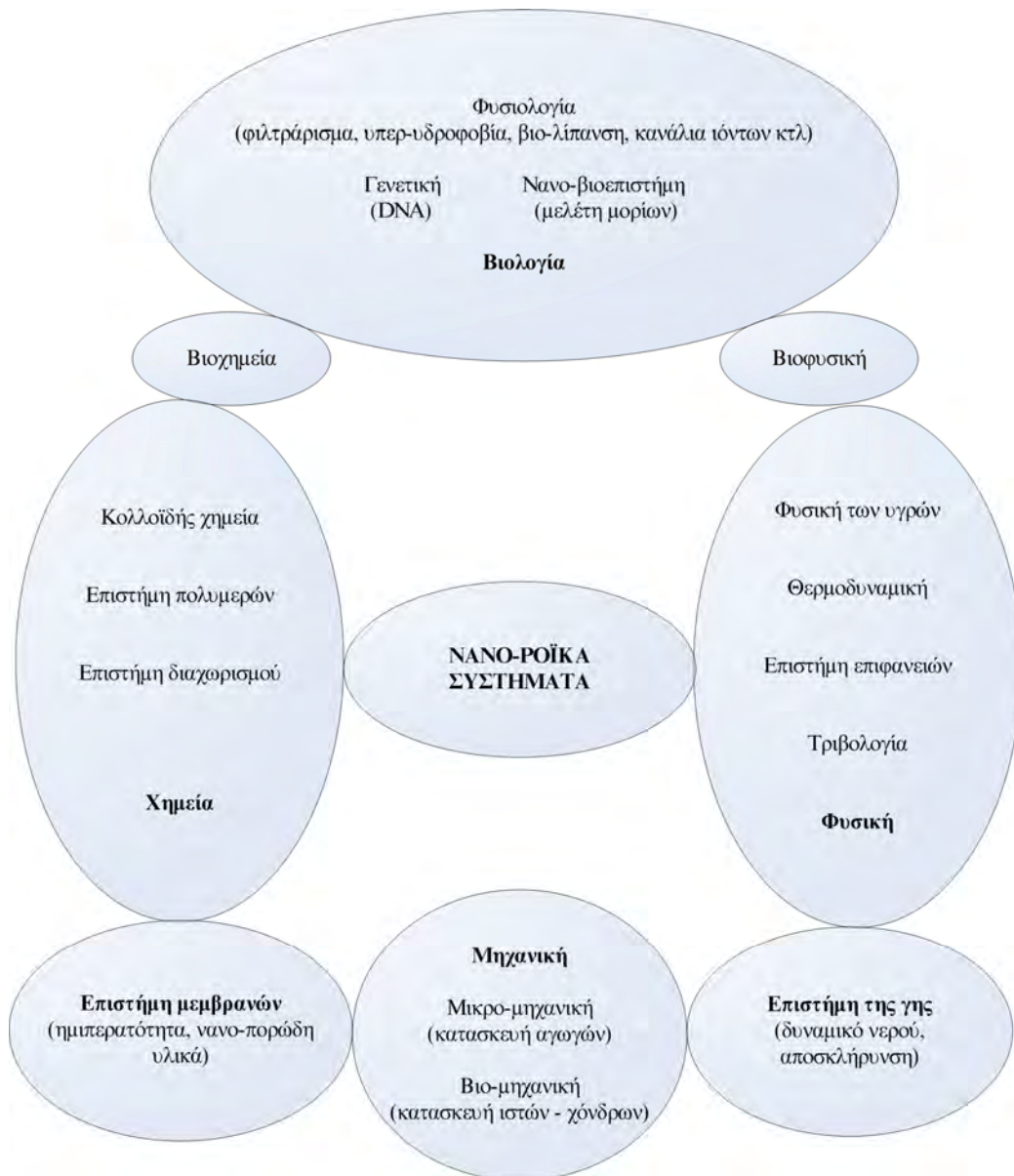
Σχήμα 1.8



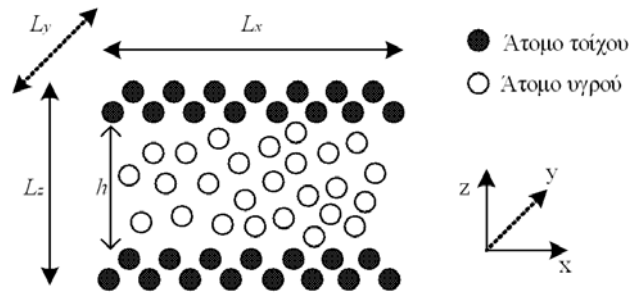
Σχήμα 1.9



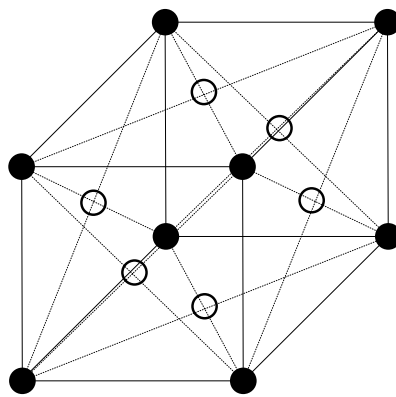
Σχήμα 1.10



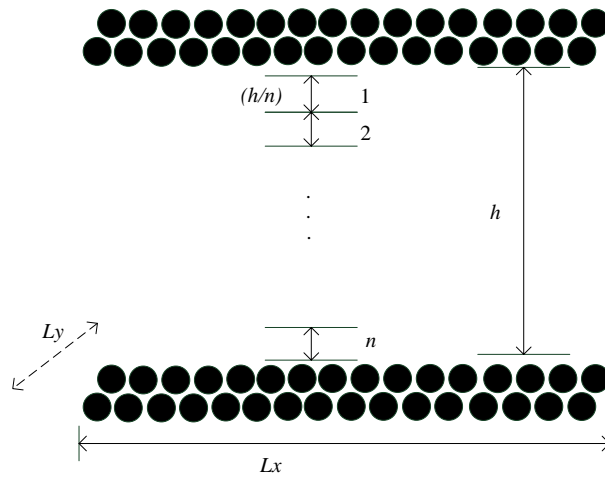
Σχήμα 1.11



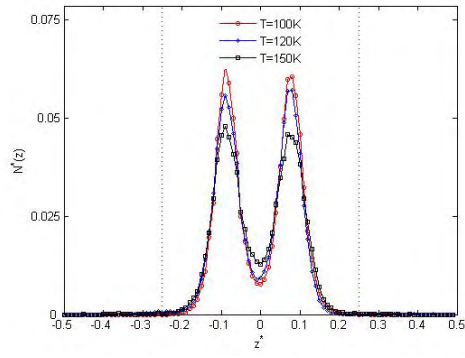
Σχήμα 2.1



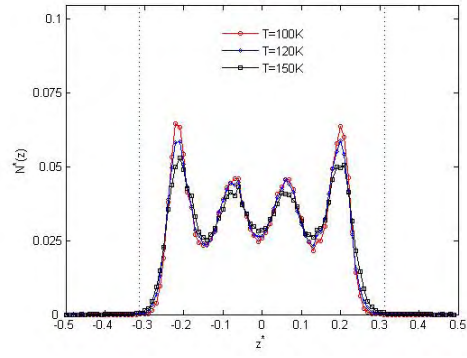
Σχήμα 2.2



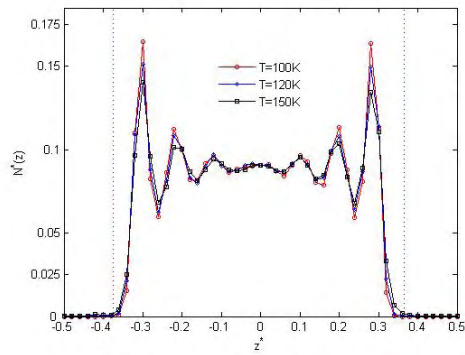
Σχήμα 2.3



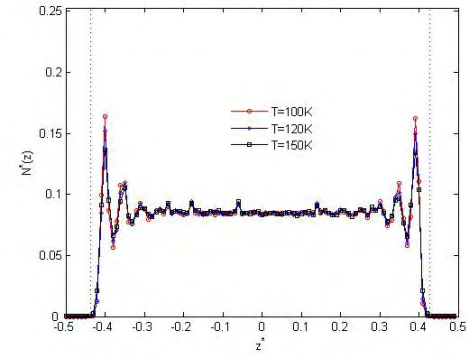
(α)



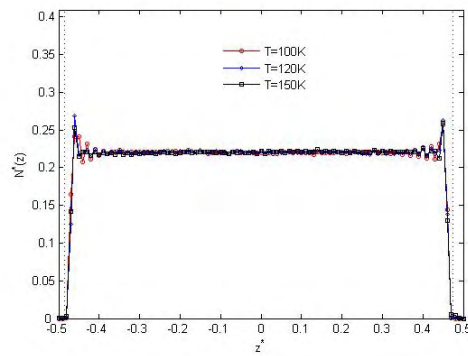
(β)



(γ)

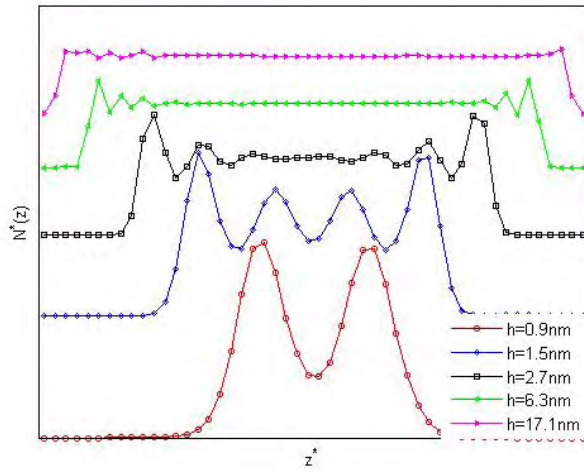


(δ)

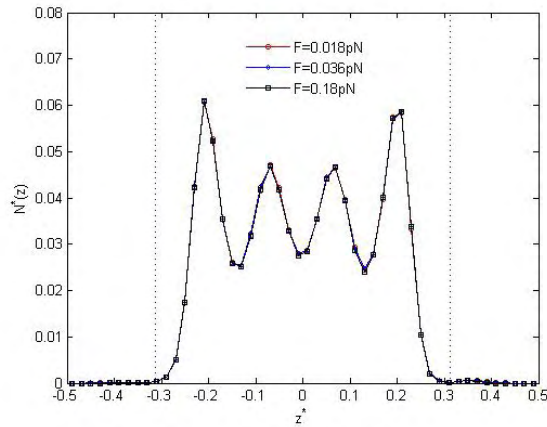


(ε)

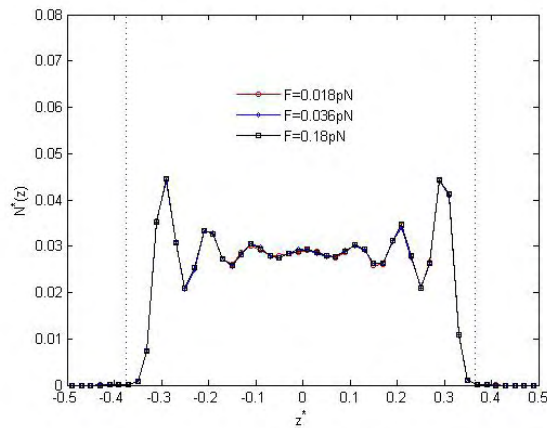
Σχήμα 2.4



Σχήμα 2.5

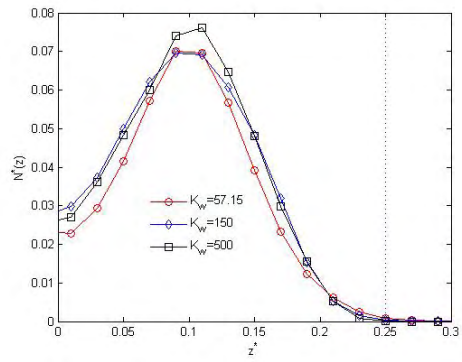


(α)

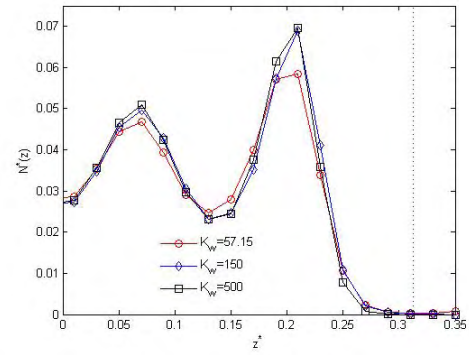


(β)

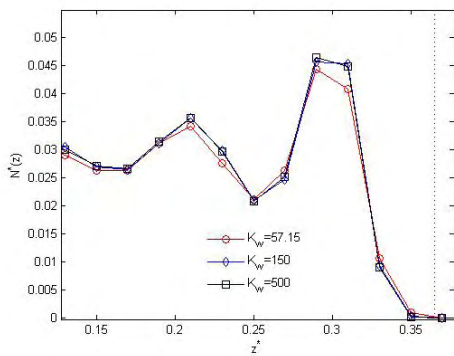
Σχήμα 2.6



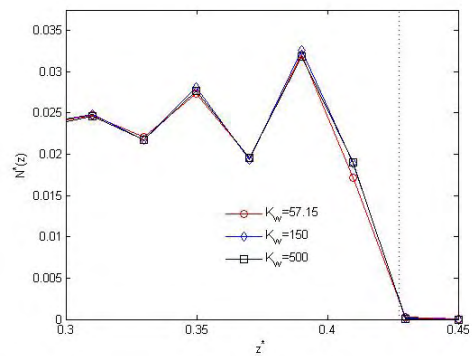
(α)



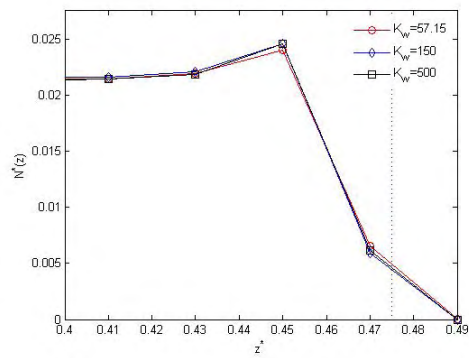
(β)



(γ)

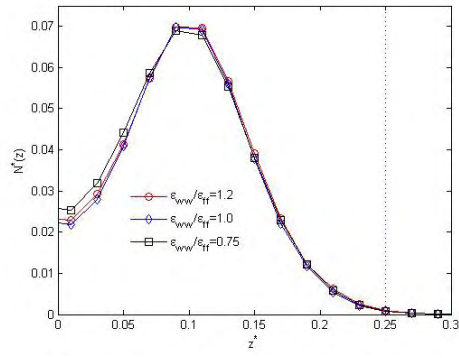


(δ)

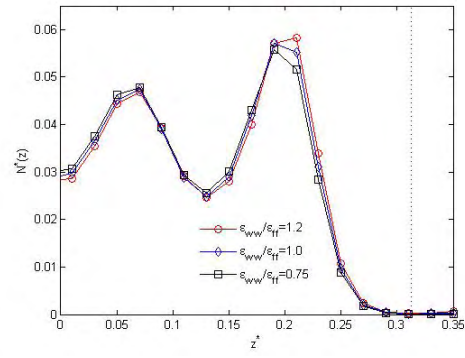


(ε)

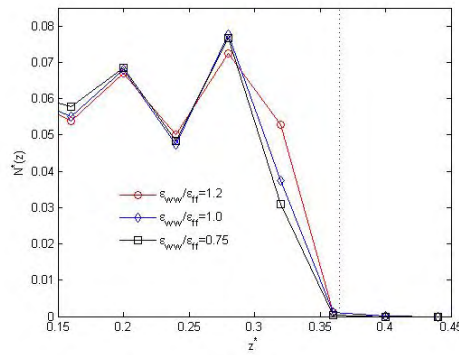
Σχήμα 2.7



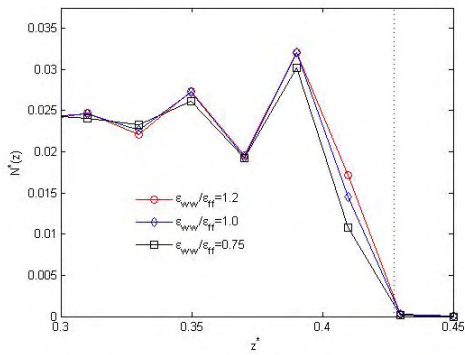
(α)



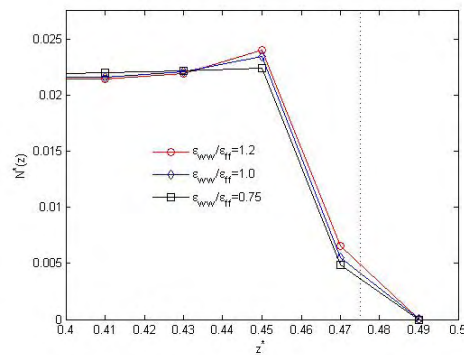
(β)



(γ)

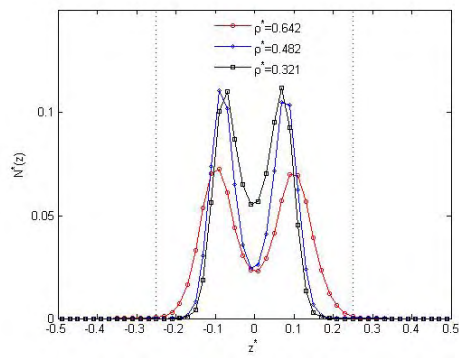


(δ)

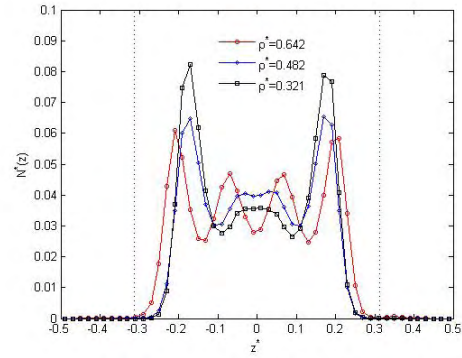


(ε)

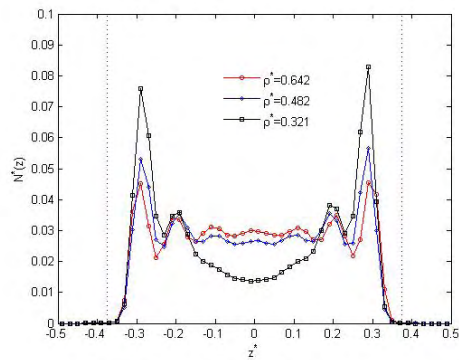
Σχήμα 2.8



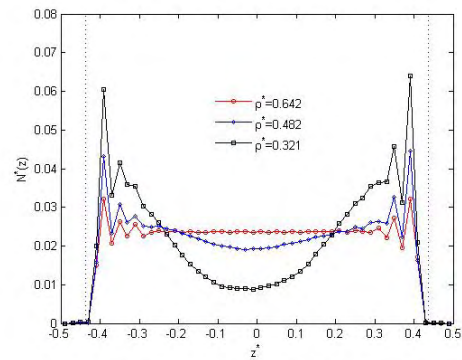
(α)



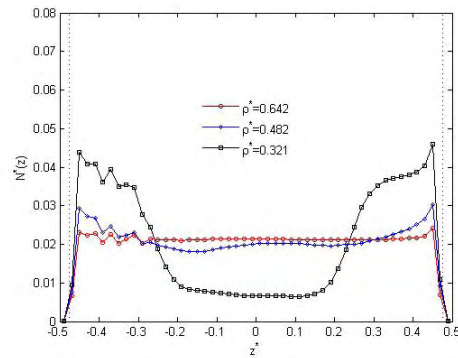
(β)



(γ)

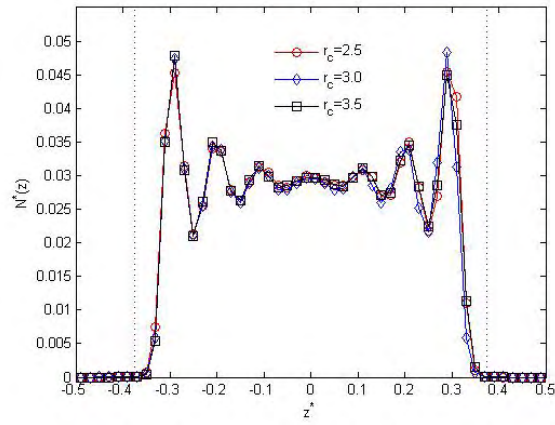


(δ)

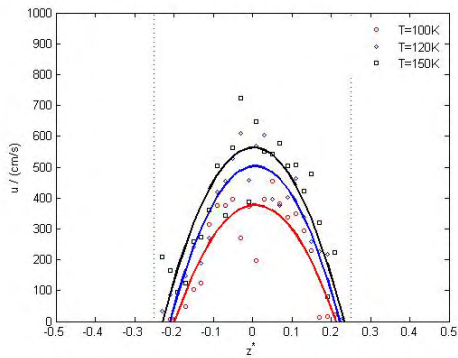


ε)

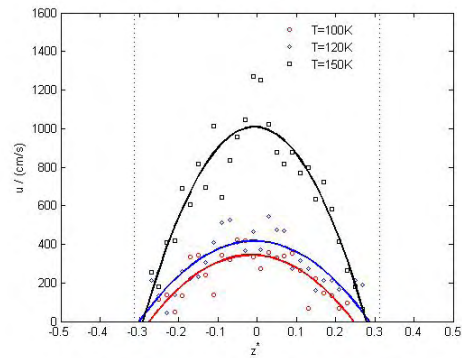
Σχήμα 2.9



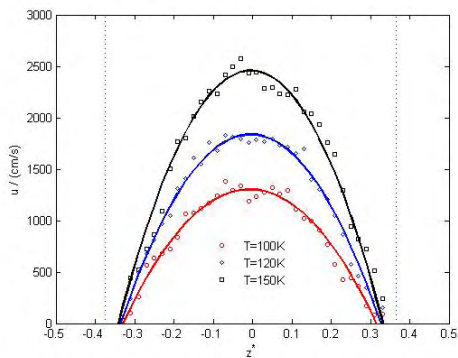
Σχήμα 2.10



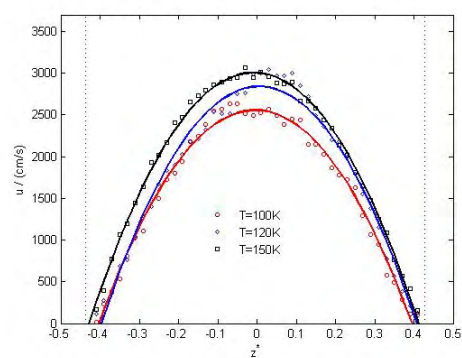
(α)



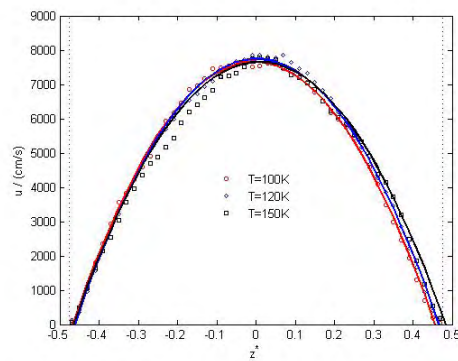
(β)



(γ)

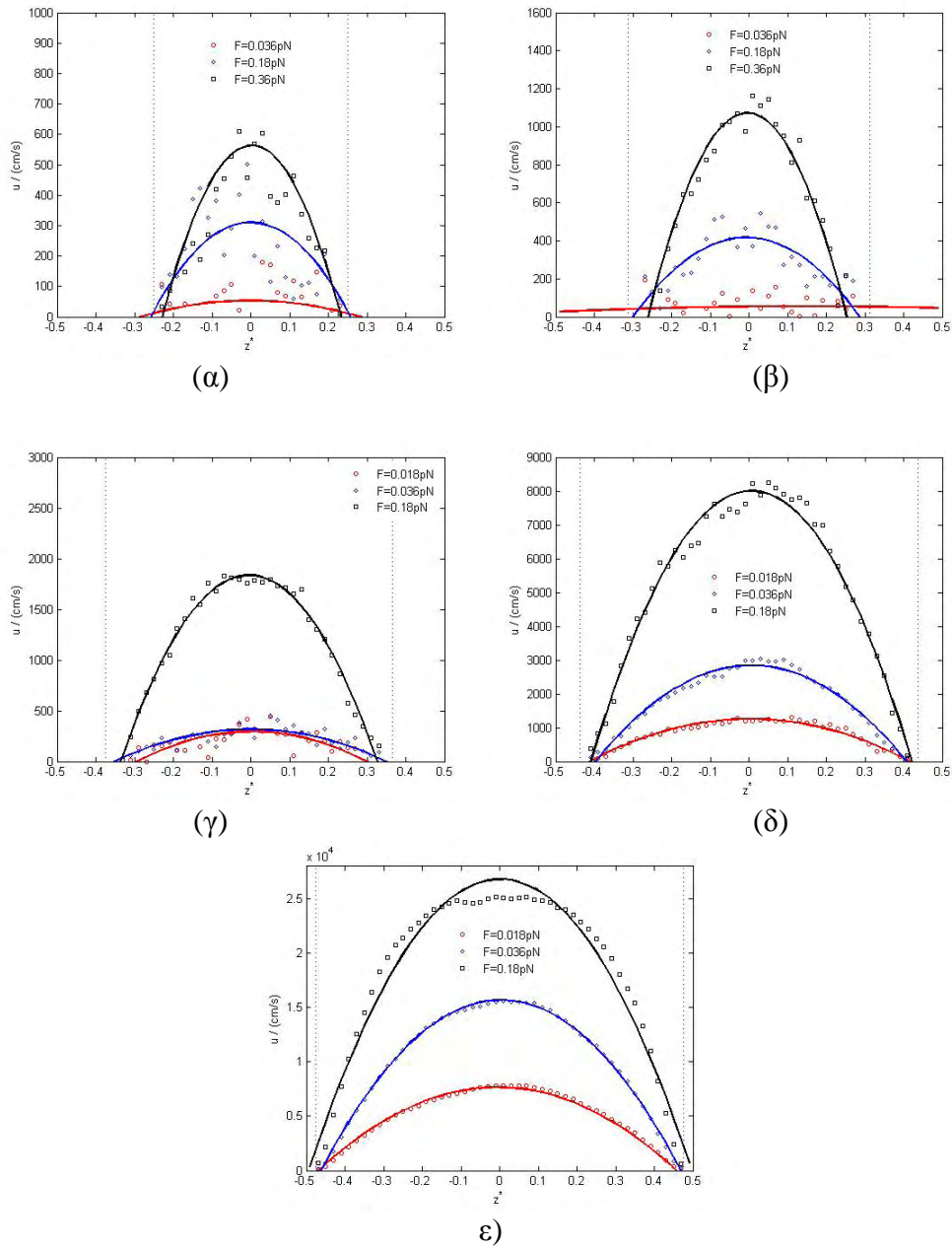


(δ)

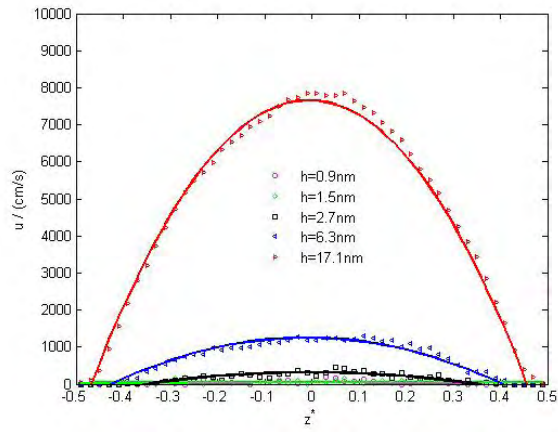


ε)

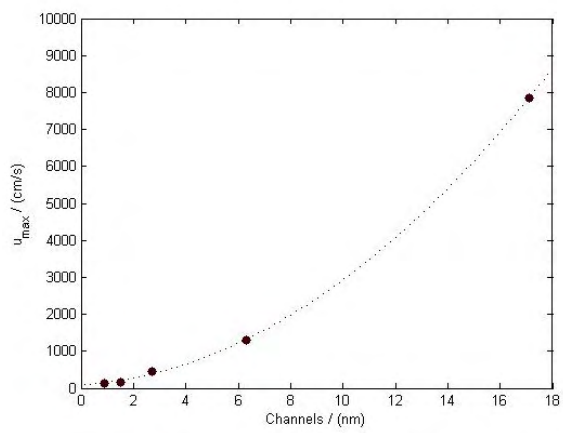
Σχήμα 2.11



Σχήμα 2.12

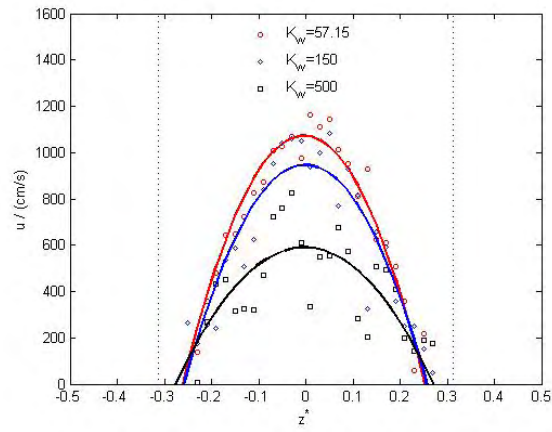


(α)

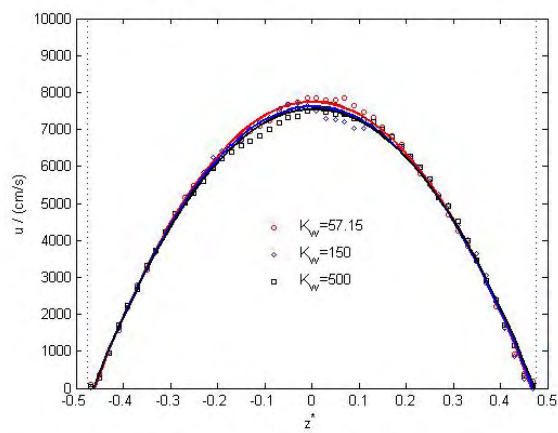


(β)

Σχήμα 2.13

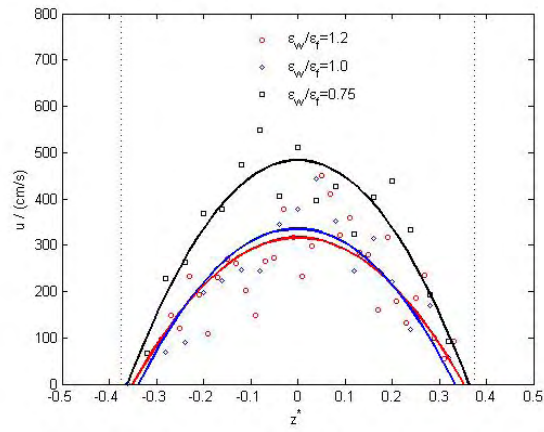


(α)

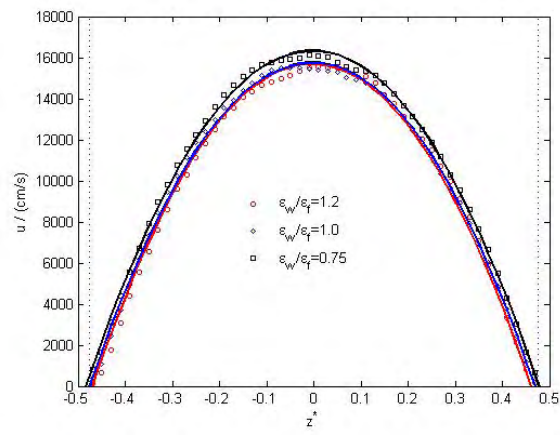


(β)

Σχήμα 2.14

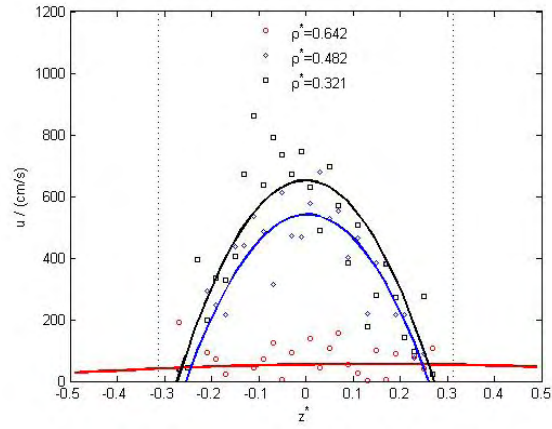


(α)

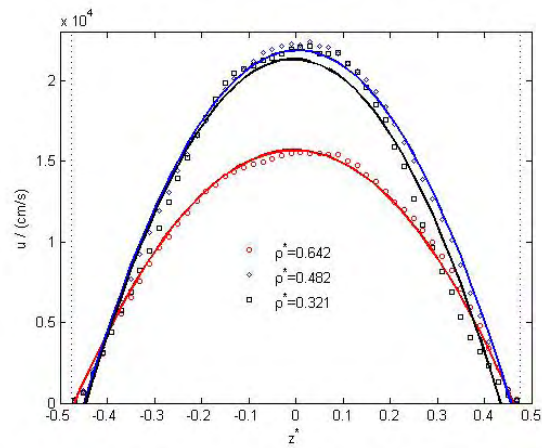


(β)

Σχήμα 2.15

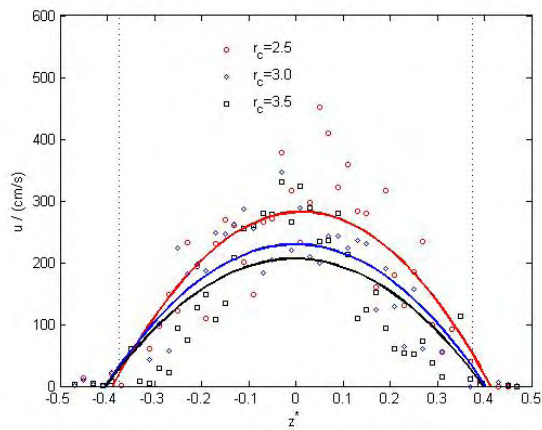


(α)

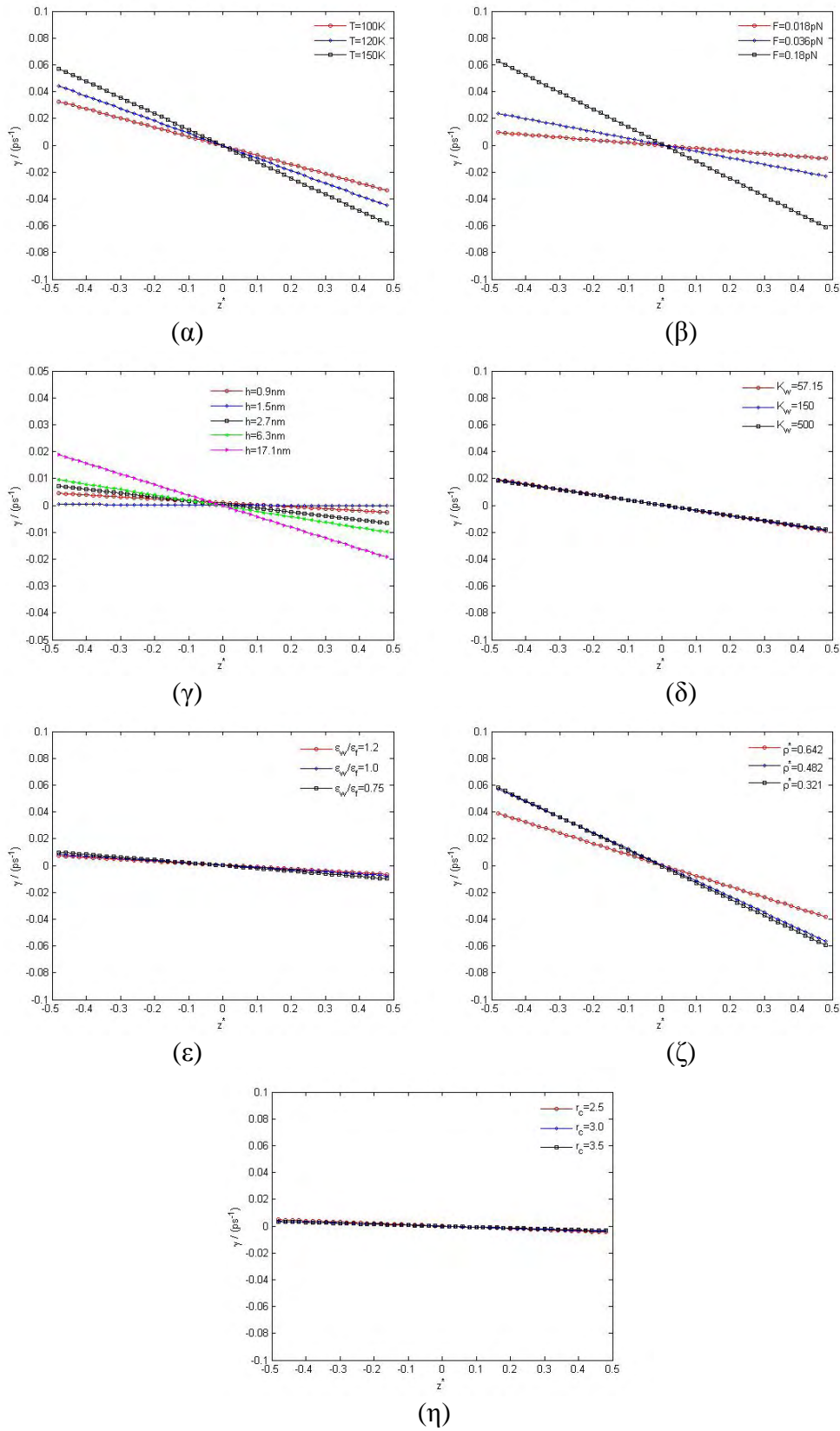


(β)

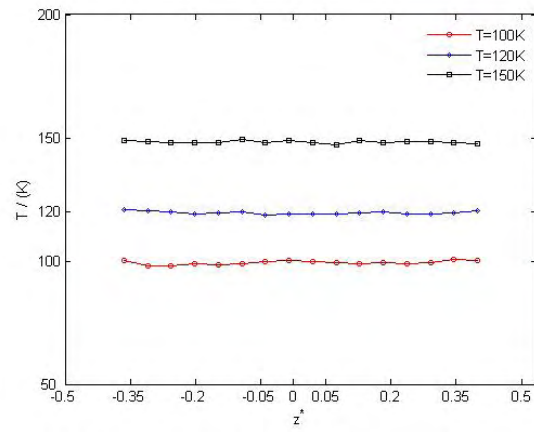
Σχήμα 2.16



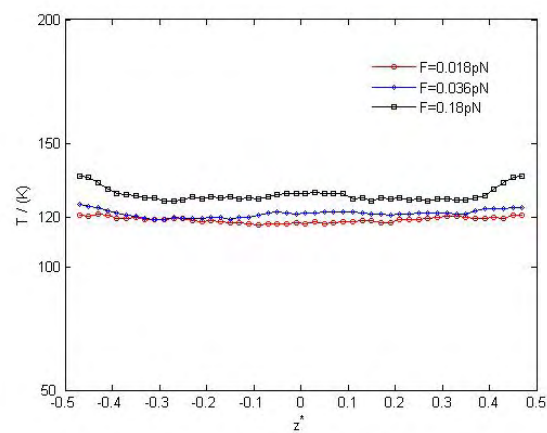
Σχήμα 2.17



Σχήμα 2.18

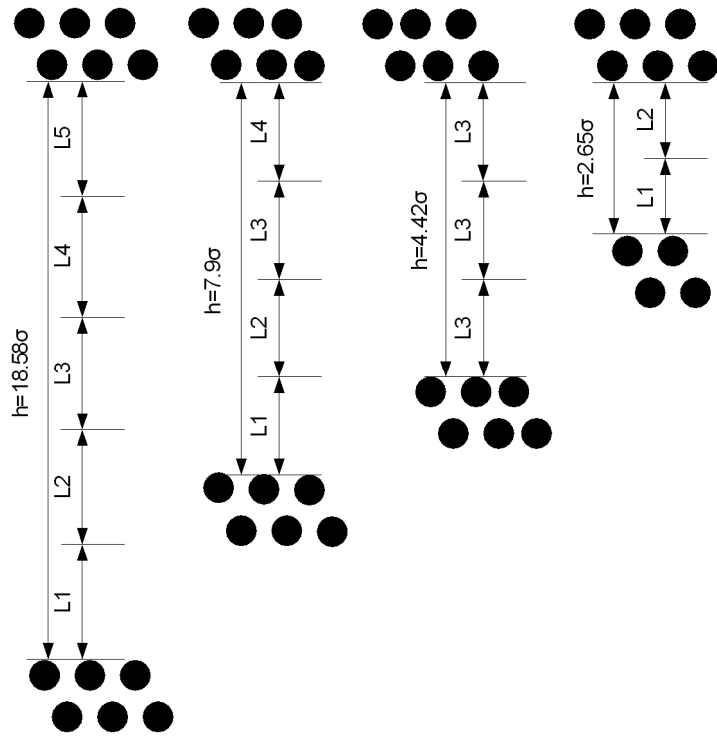


(α)

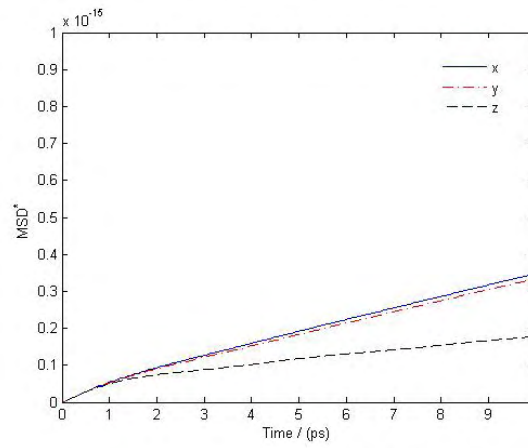


(β)

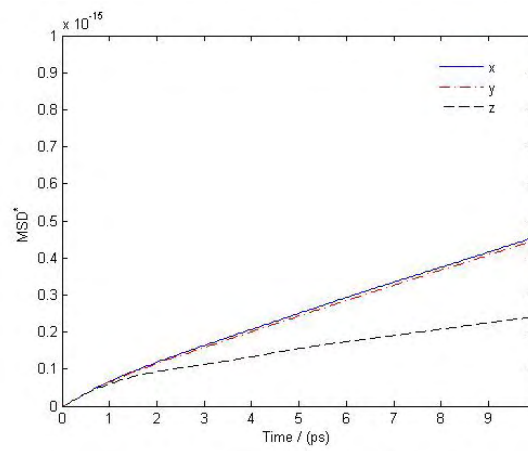
Σχήμα 2.19



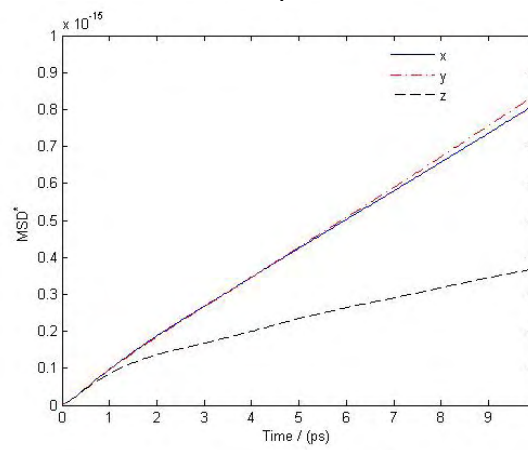
Σχήμα 3.1



(α)

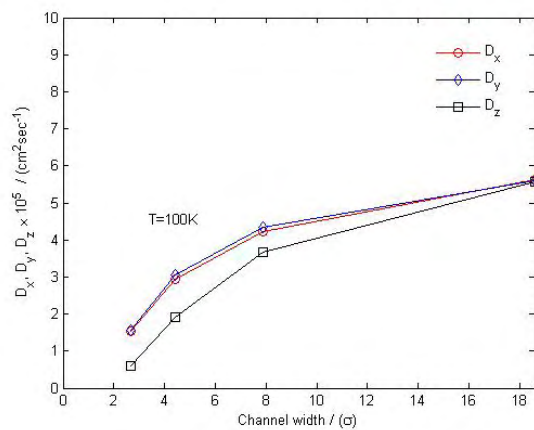


(β)

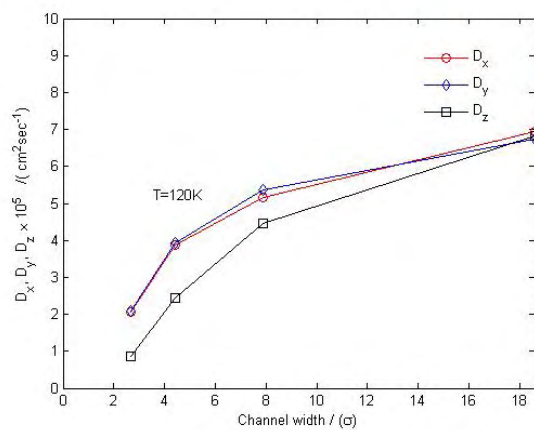


(γ)

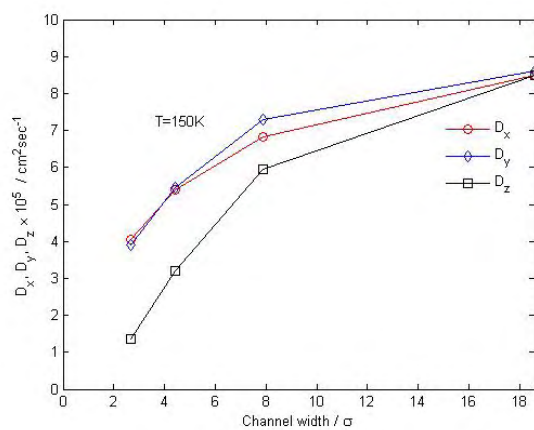
Σχήμα 3.2



(α)

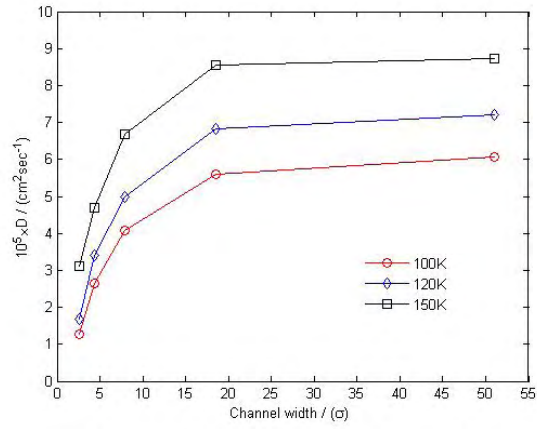


(β)

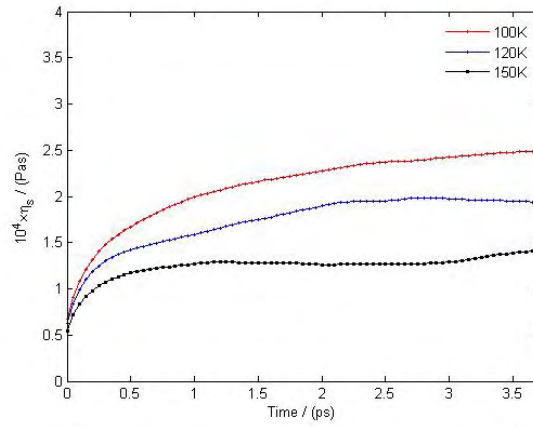


(γ)

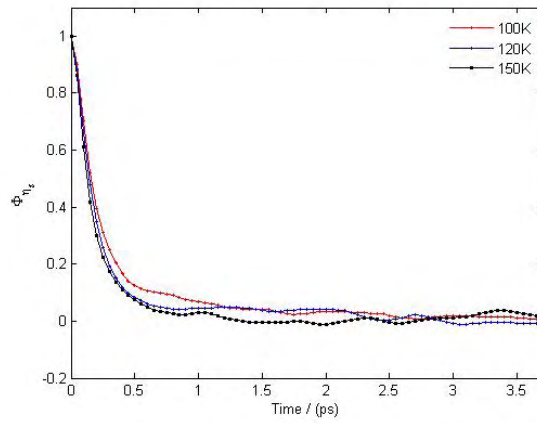
Σχήμα 3.3



Σχήμα 3.4

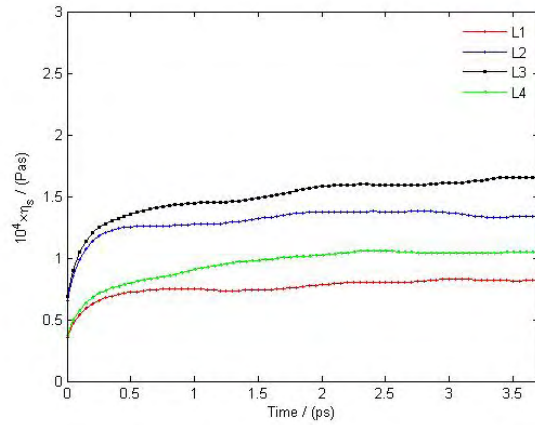


(α)

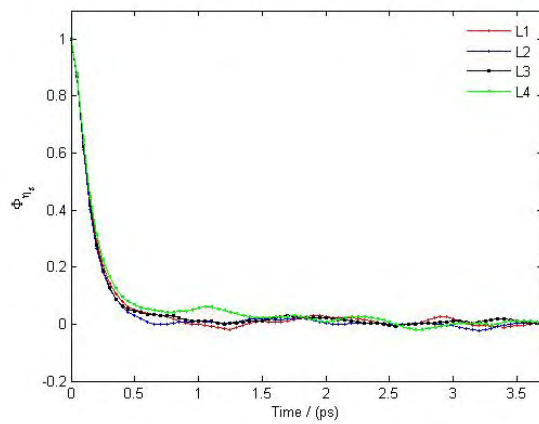


(β)

Σχήμα 3.5

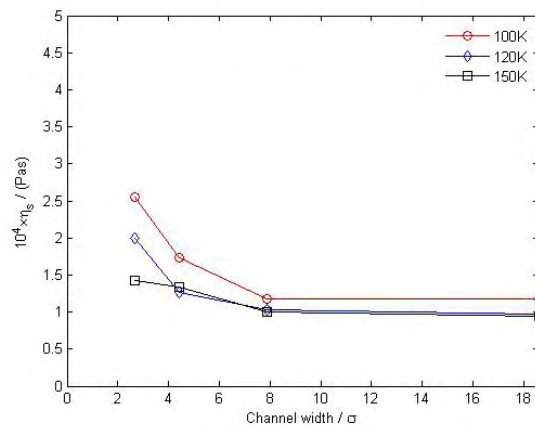


(α)

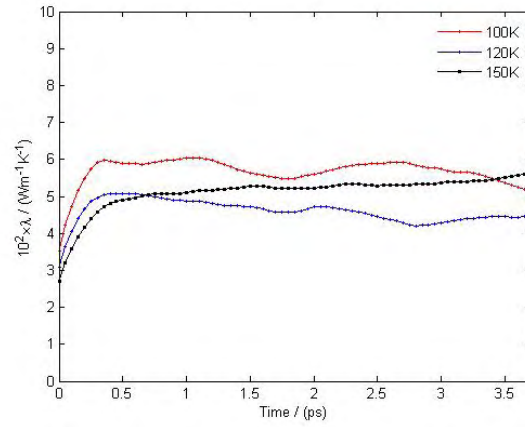


(β)

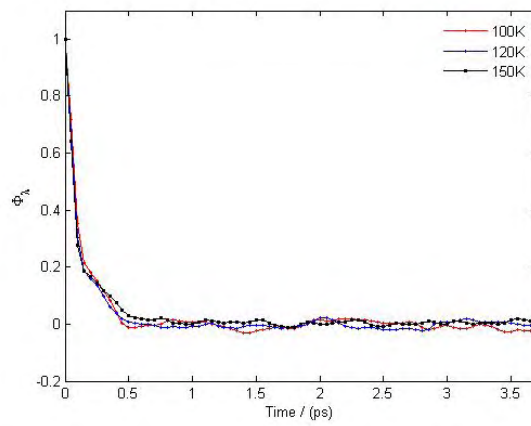
Σχήμα 3.6



Σχήμα 3.7

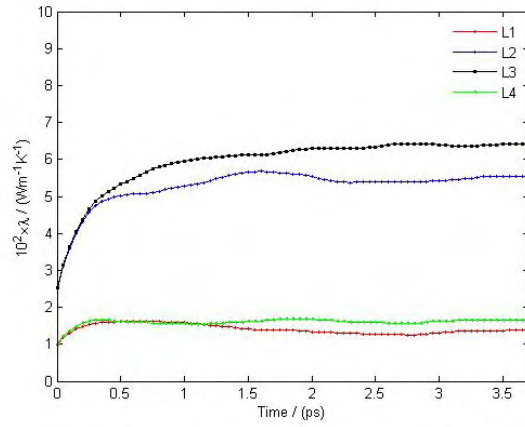


(α)

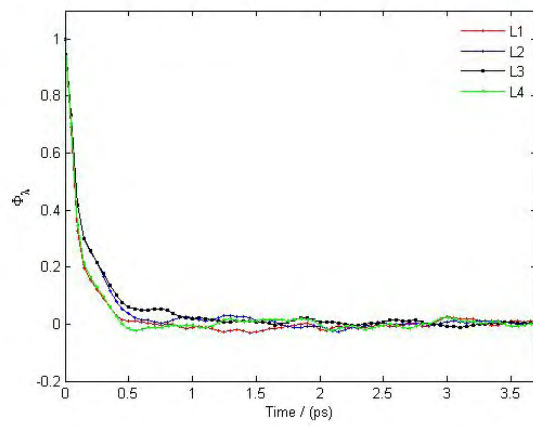


(β)

Σχήμα 3.8

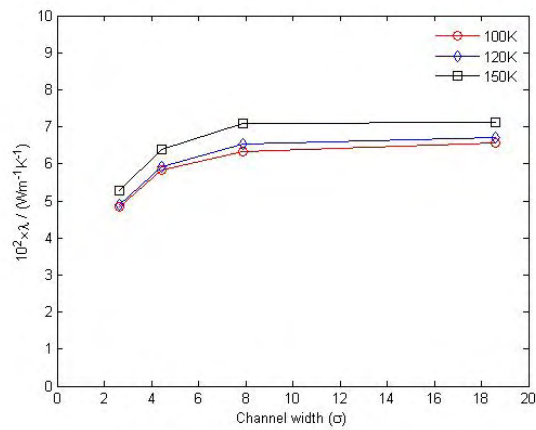


(α)

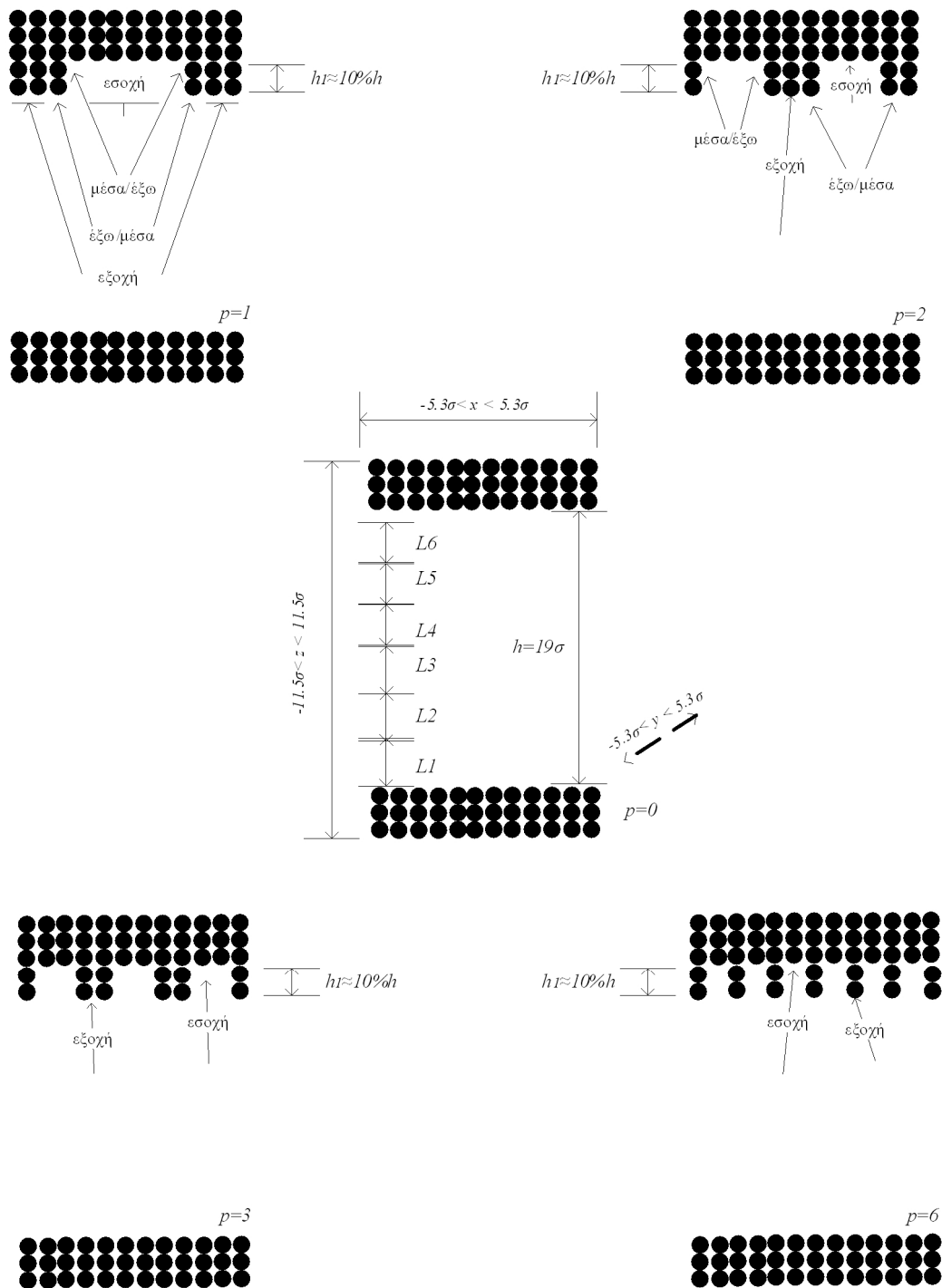


(β)

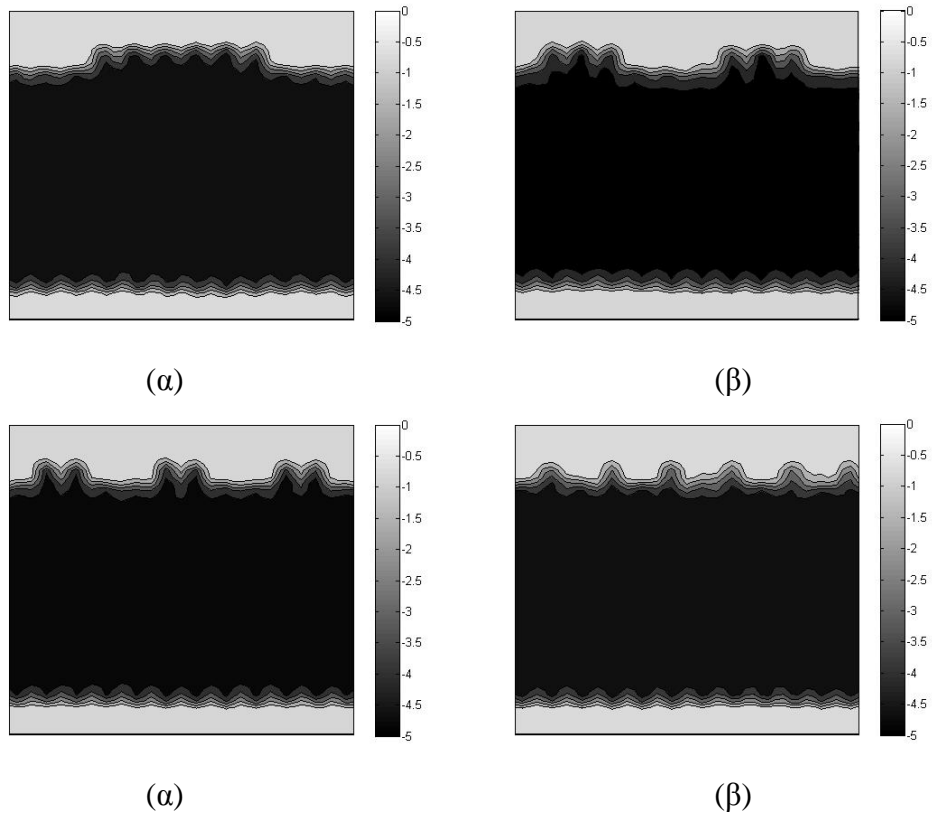
Σχήμα 3.9



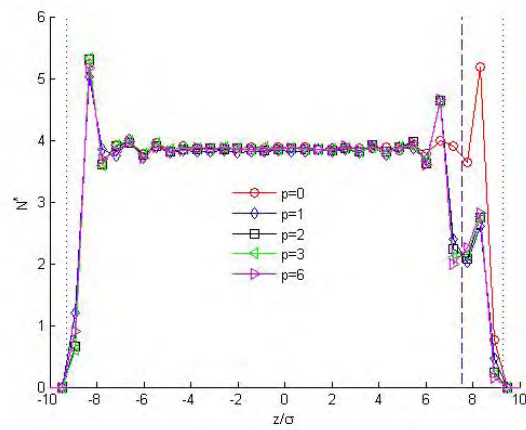
Σχήμα 3.10



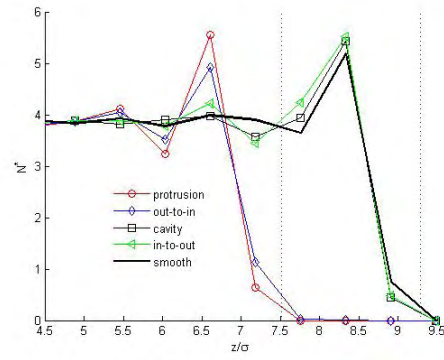
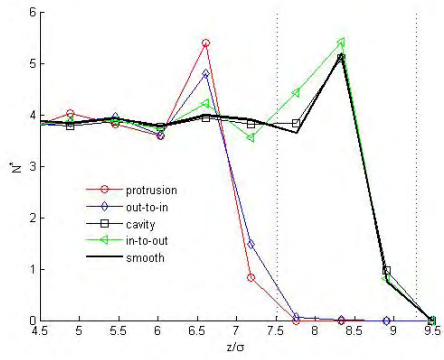
Σχήμα 4.1



Σχήμα 4.2

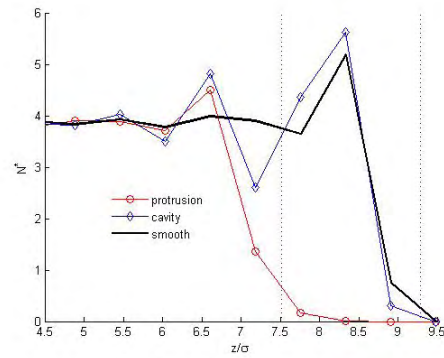
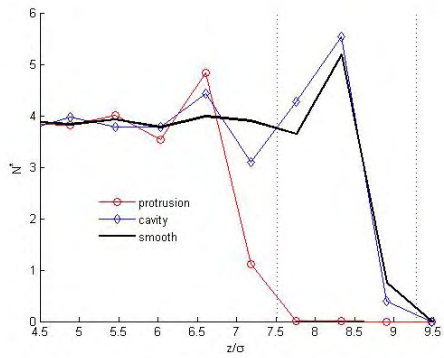


Σχήμα 4.3



(α)

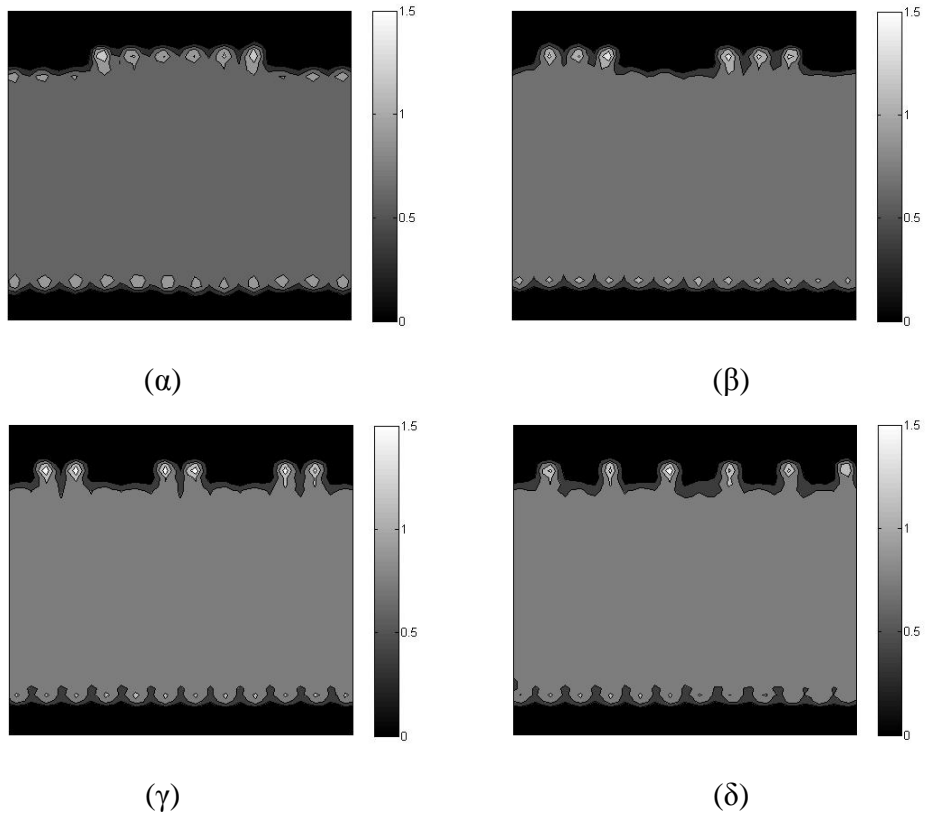
(β)



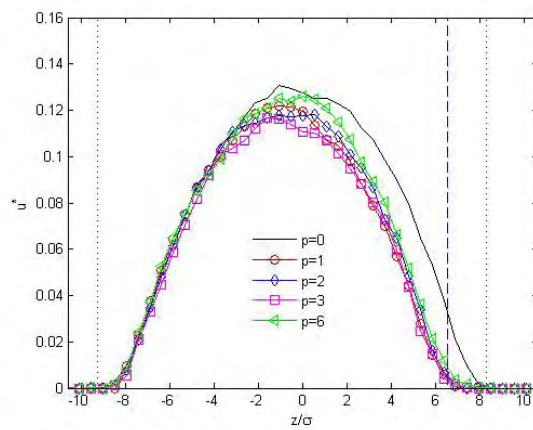
(γ)

(δ)

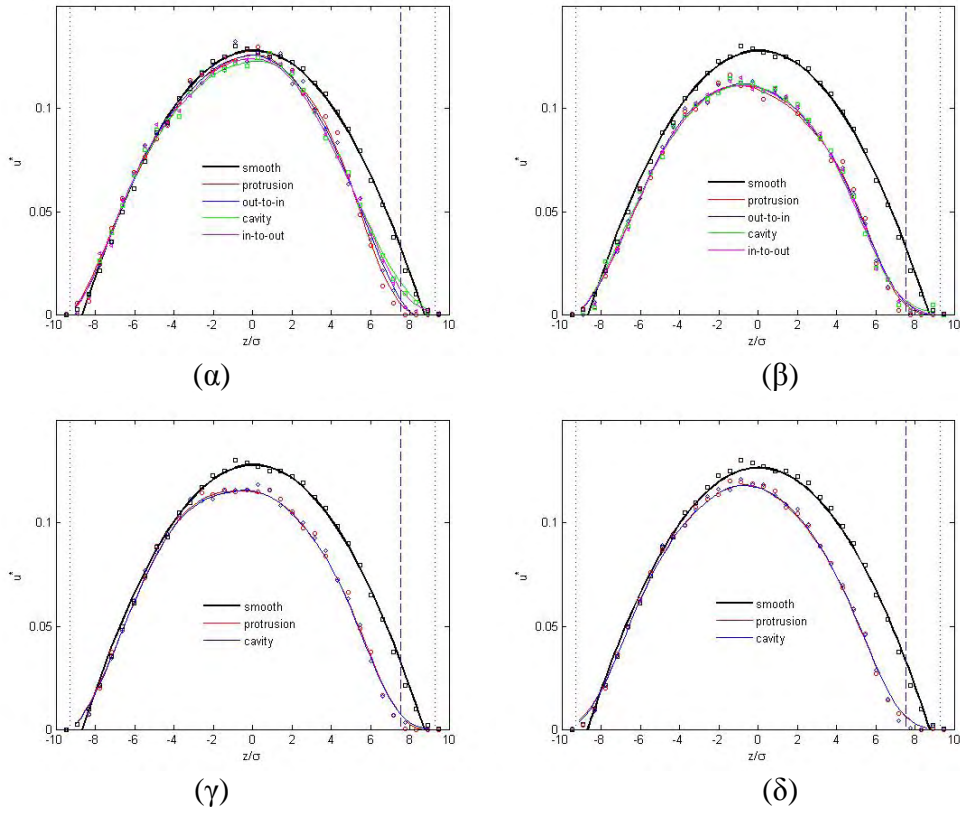
Σχήμα 4.4



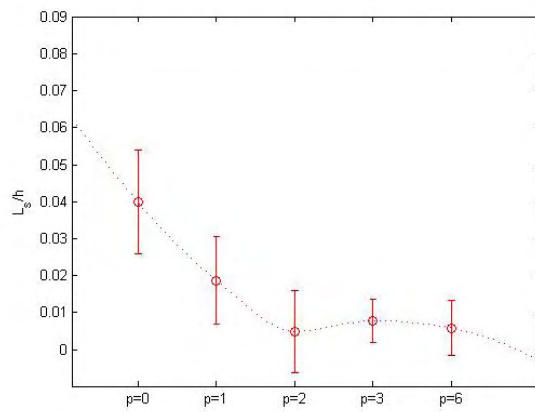
Σχήμα 4.5



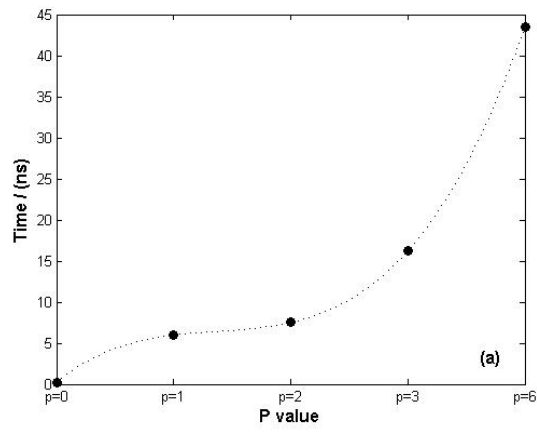
Σχήμα 4.6



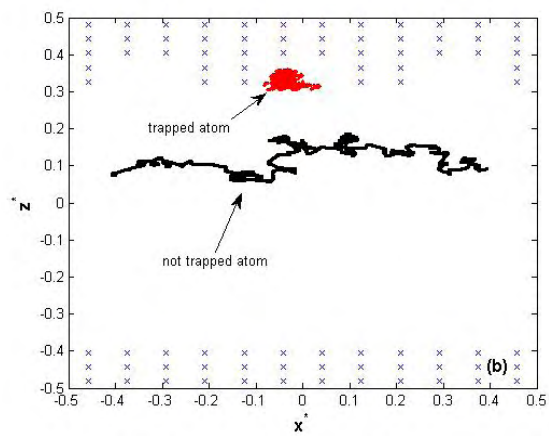
Σχήμα 4.7



Σχήμα 4.8

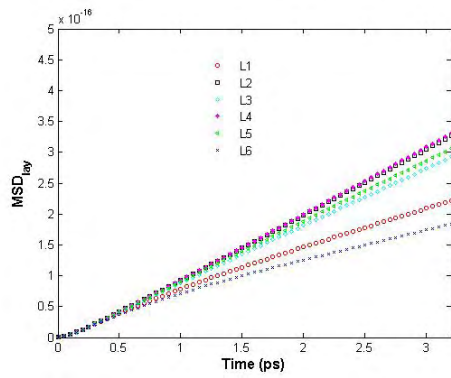


(α)

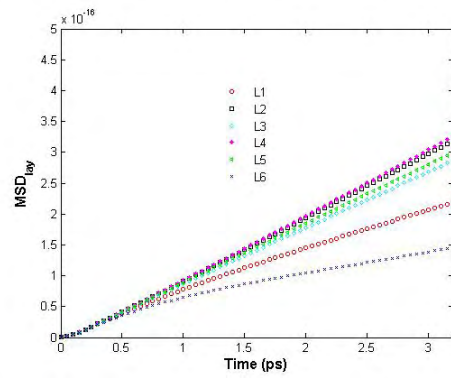


(β)

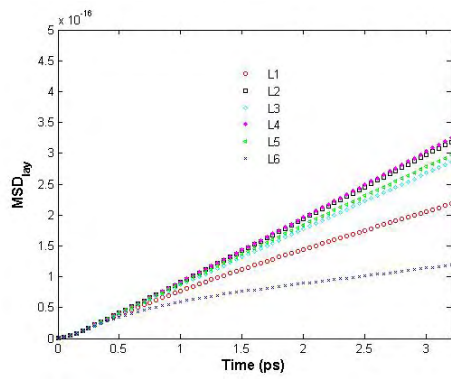
Σχήμα 4.9



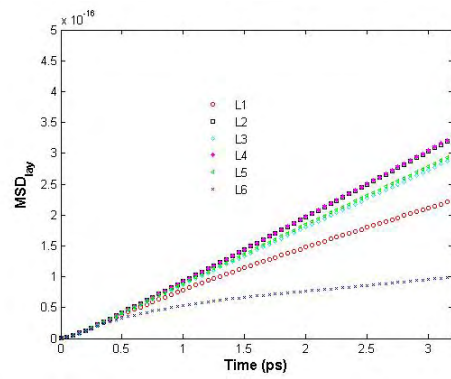
(α)



(β)

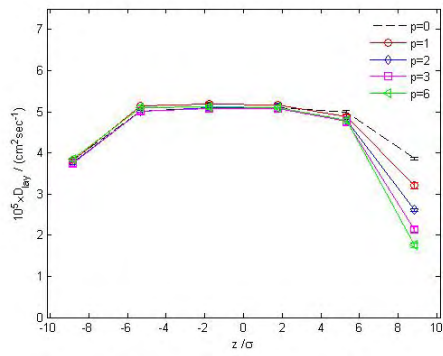


(γ)

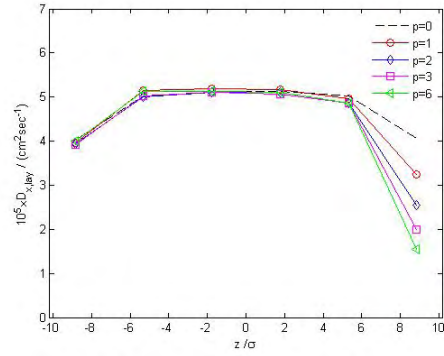


(δ)

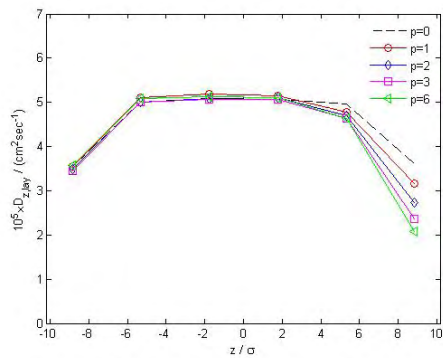
Σχήμα 5.1



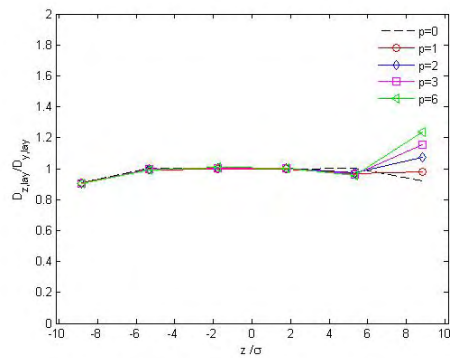
(α)



(β)

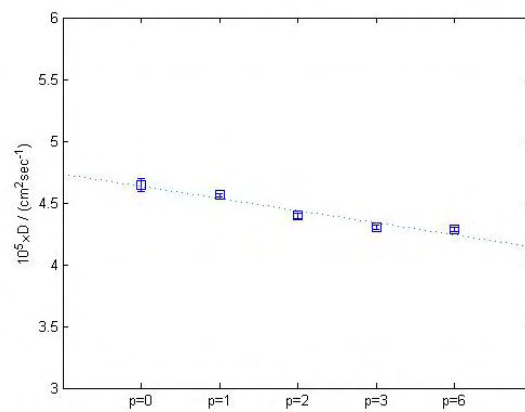


(γ)

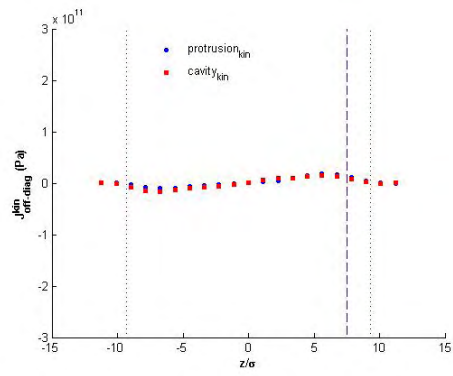


(δ)

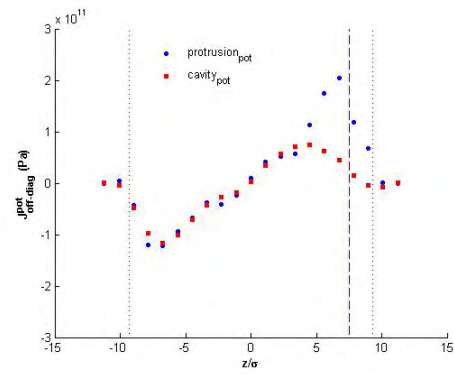
Σχήμα 5.2



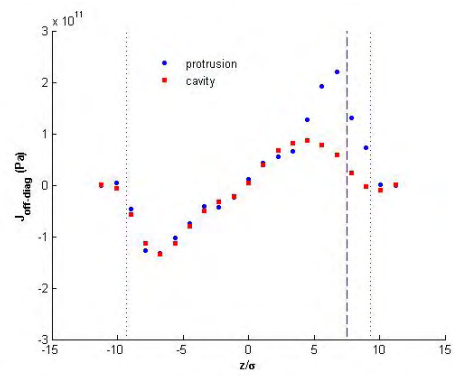
Σχήμα 5.3



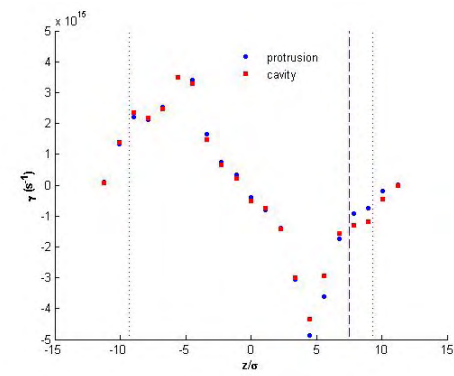
(α)



(β)

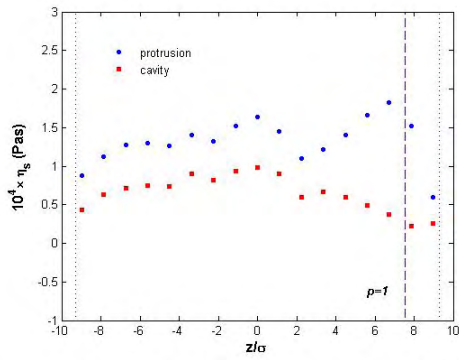


(γ)

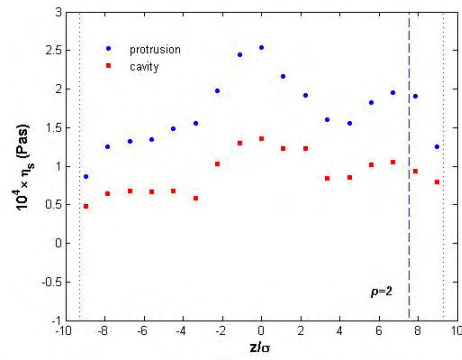


(δ)

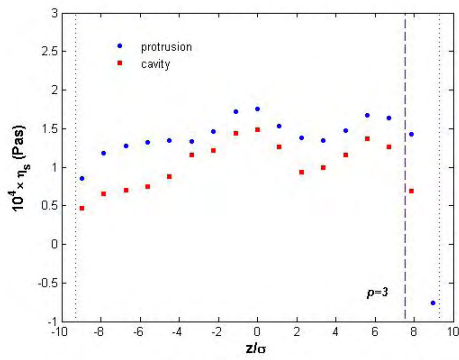
Σχήμα 5.4



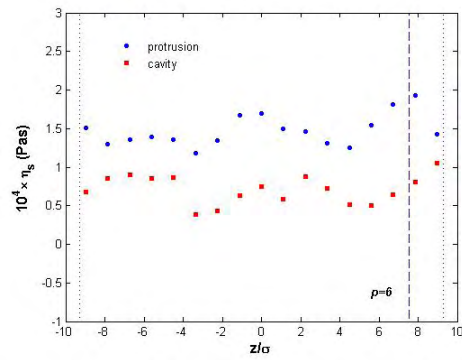
(α)



(β)

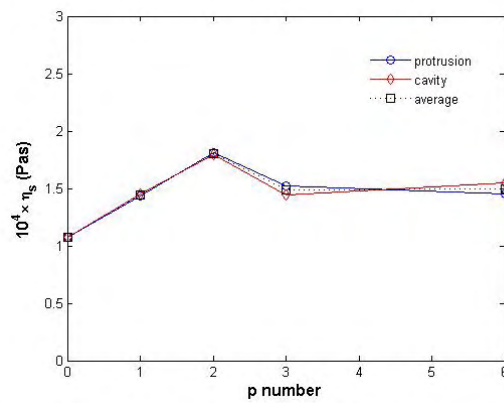


(γ)

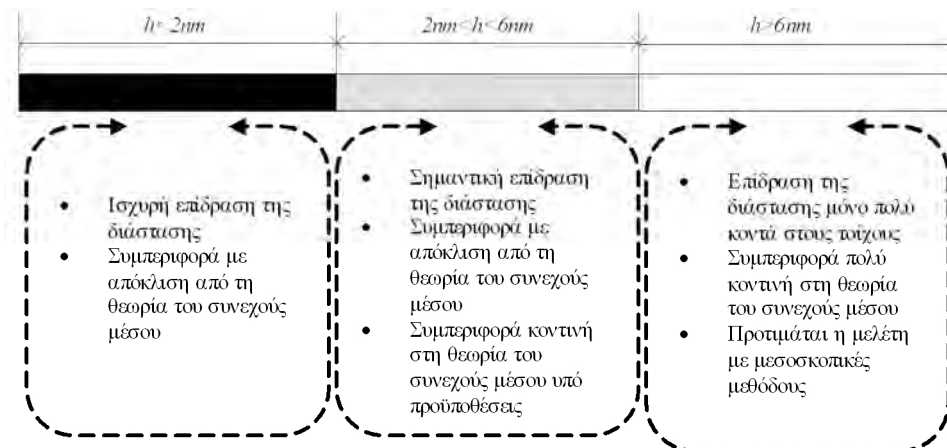


(δ)

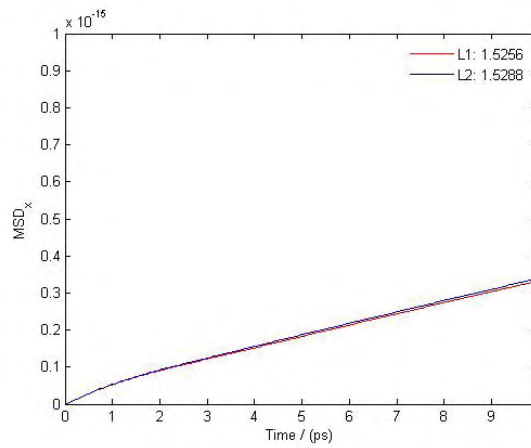
Σχήμα 5.5



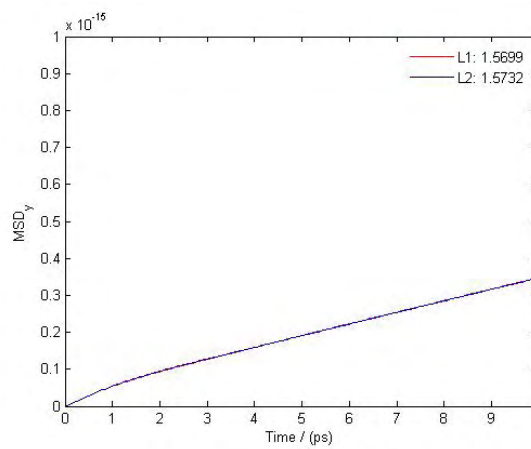
Σχήμα 5.6



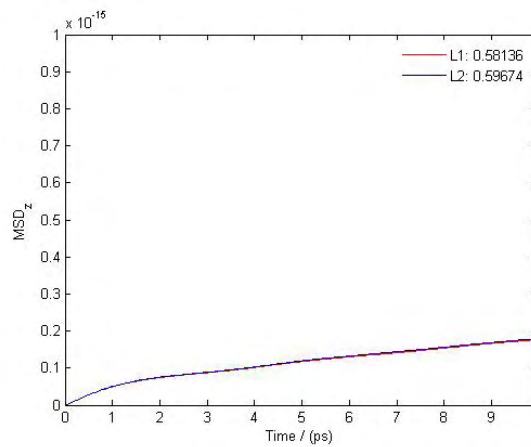
Σχήμα 6.1



(α)

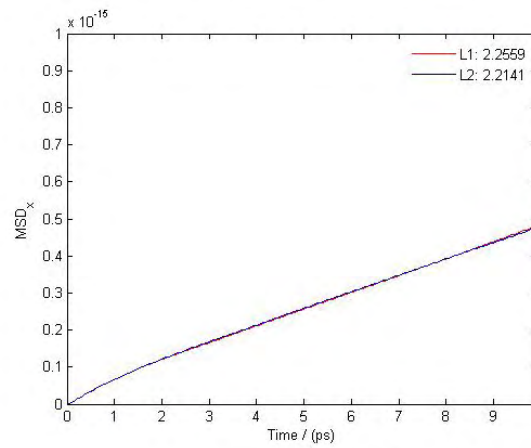


(β)

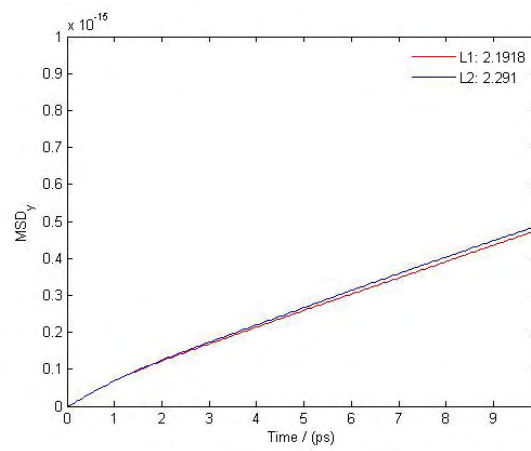


(γ)

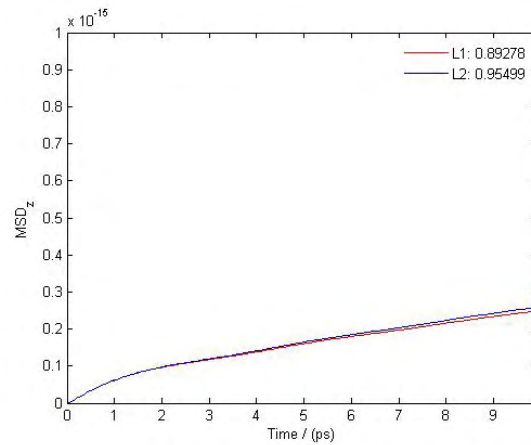
Σχήμα Α1



(α)

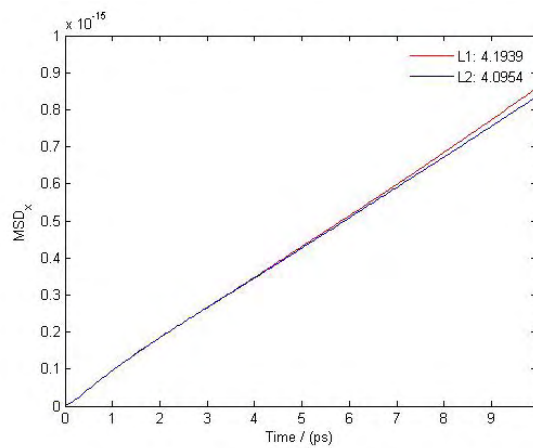


(β)

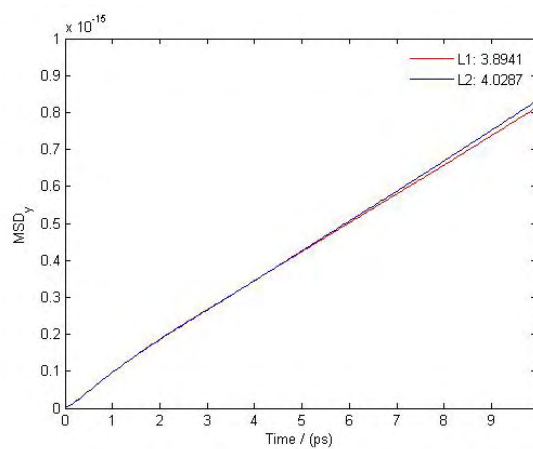


(γ)

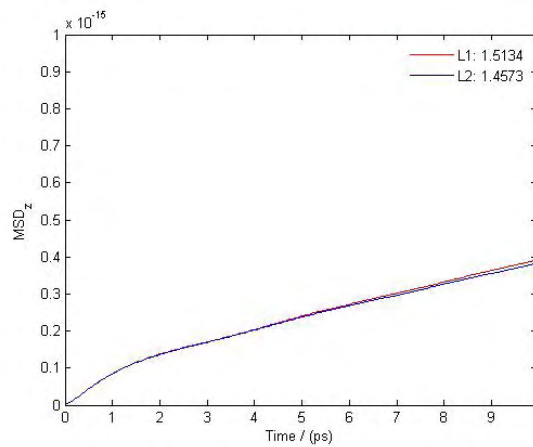
Σχήμα A2



(α)

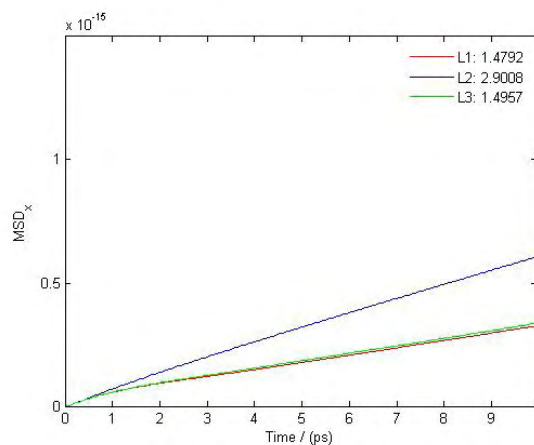


(β)

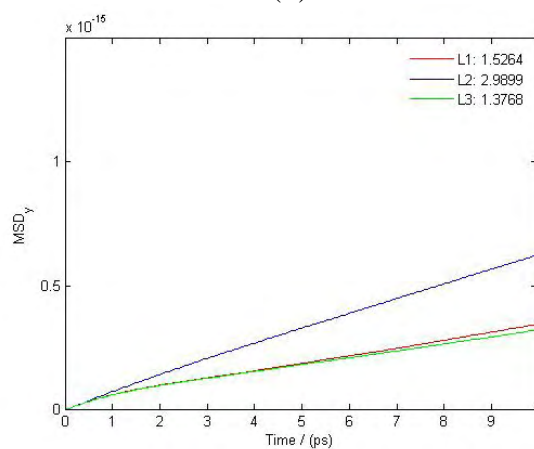


(γ)

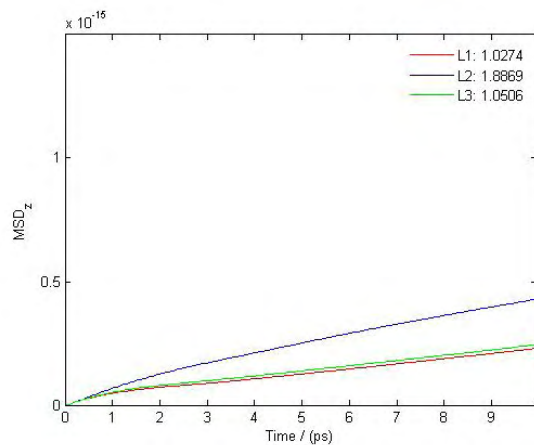
Σχήμα A3



(α)

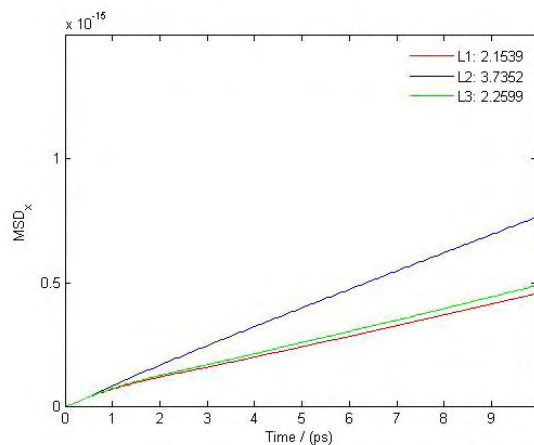


(β)

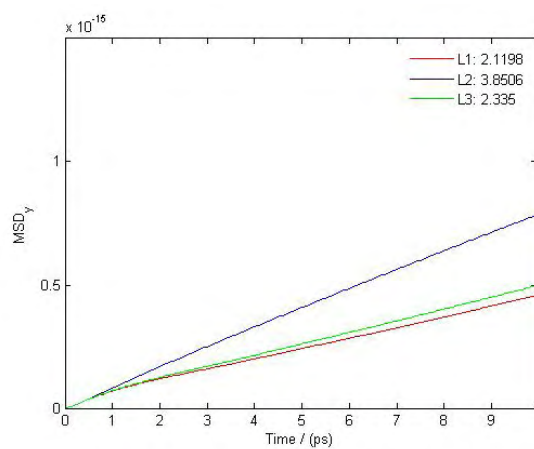


(γ)

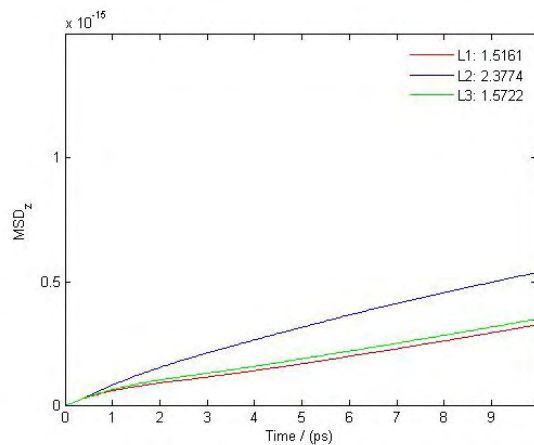
Σχήμα A4



(α)

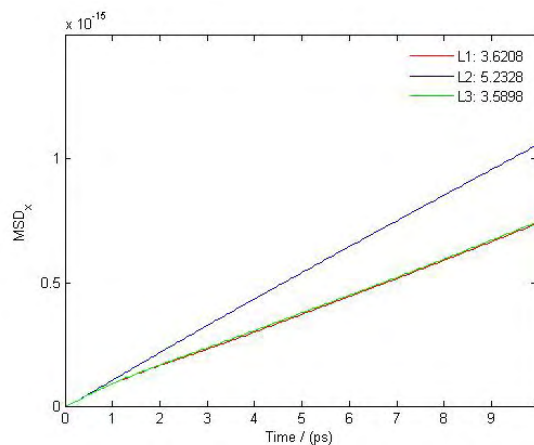


(β)

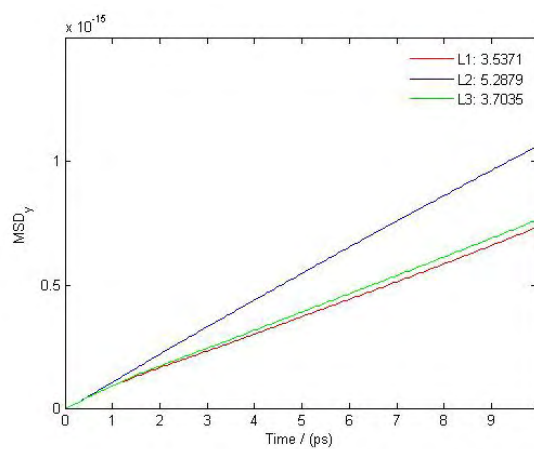


(γ)

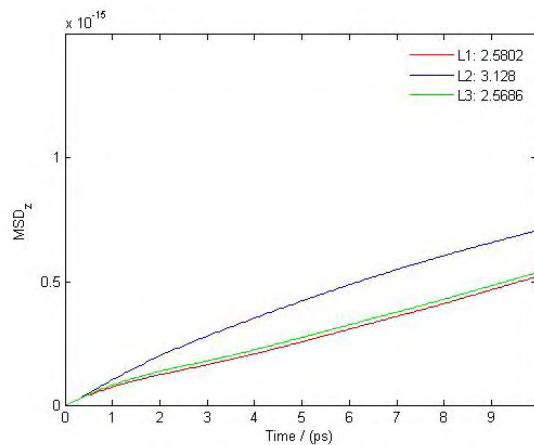
Σχήμα A5



(α)

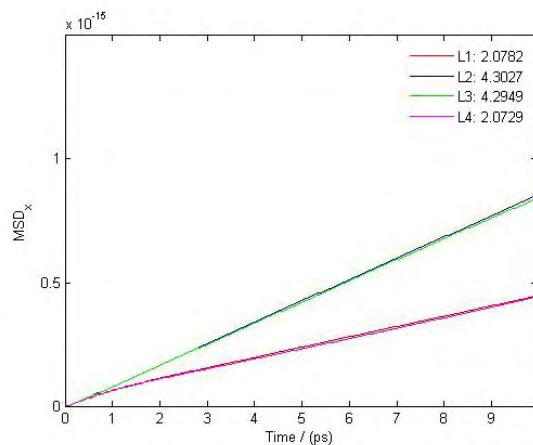


(β)

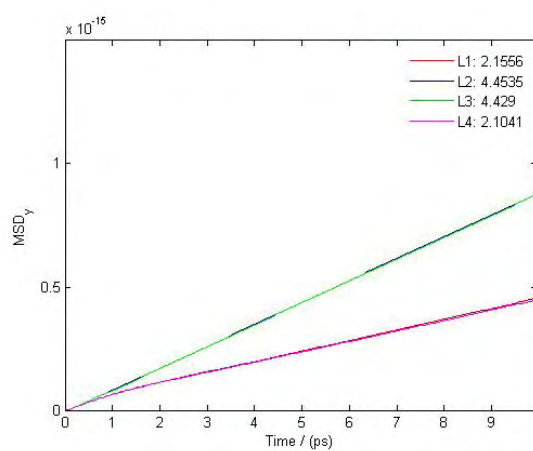


(γ)

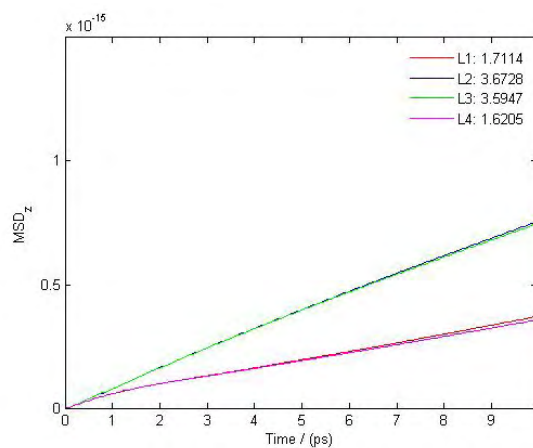
Σχήμα Α6



(α)

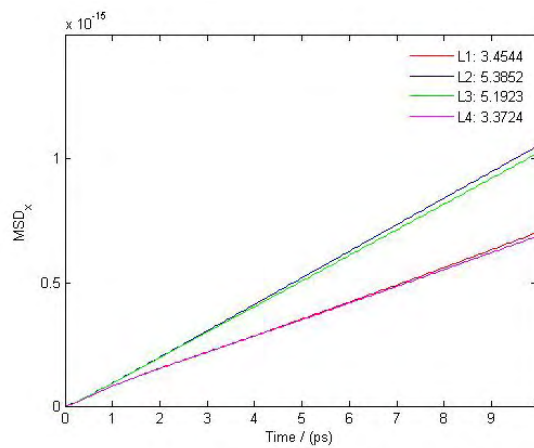


(β)

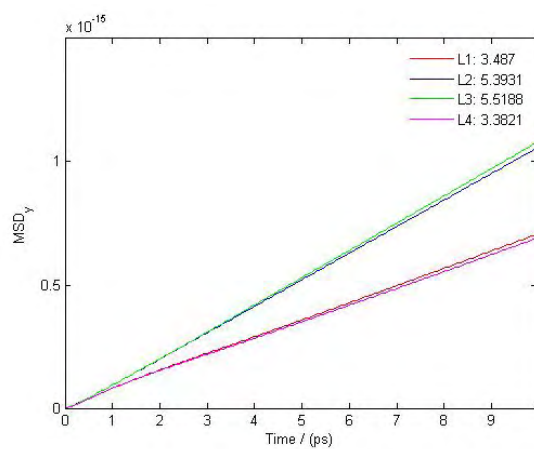


(γ)

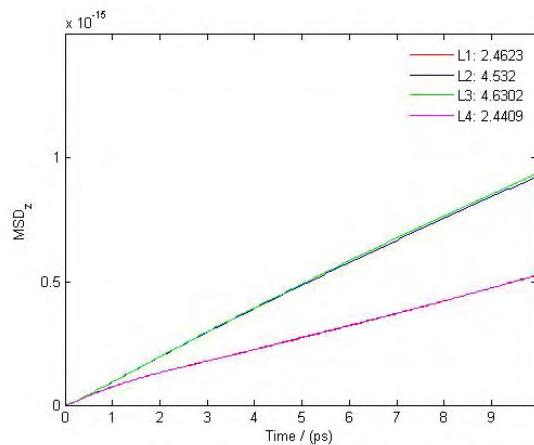
Σχήμα A7



(α)

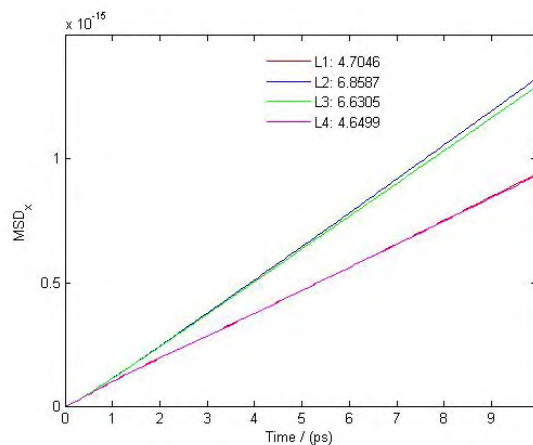


(β)

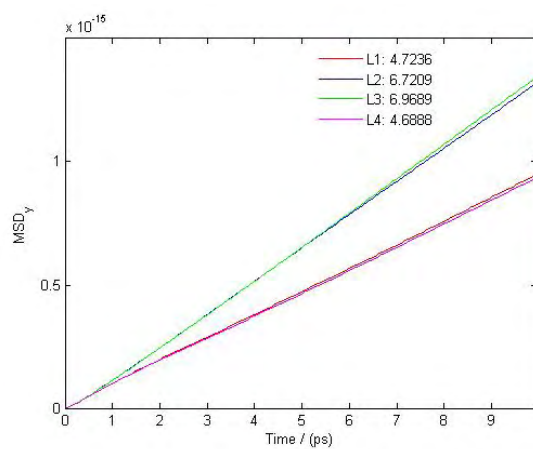


(γ)

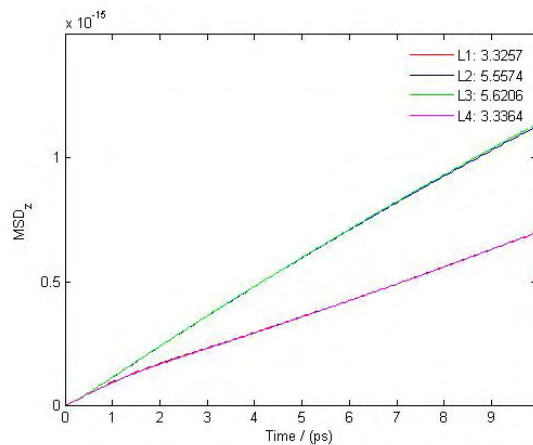
Σχήμα A8



(α)

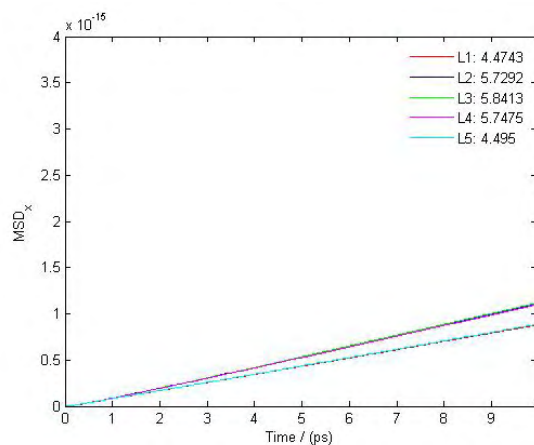


(β)

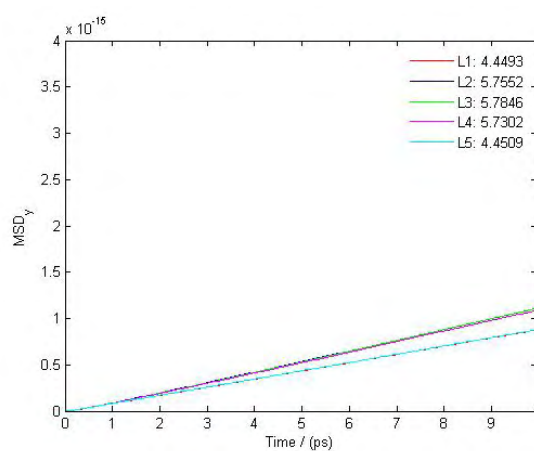


(γ)

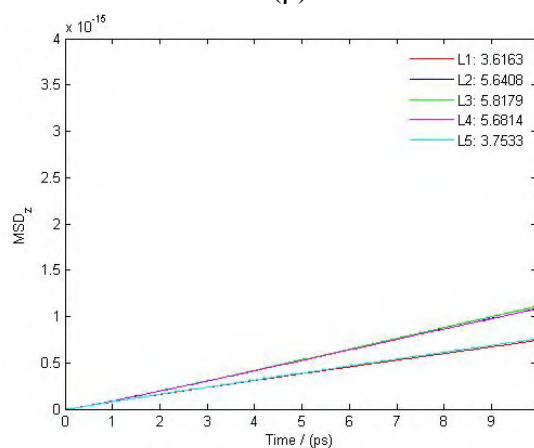
Σχήμα Α9



(α)

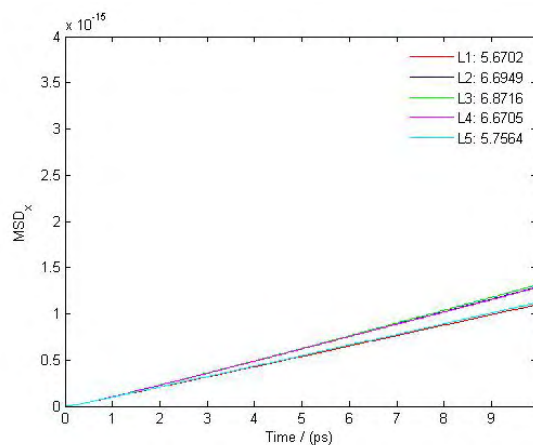


(β)

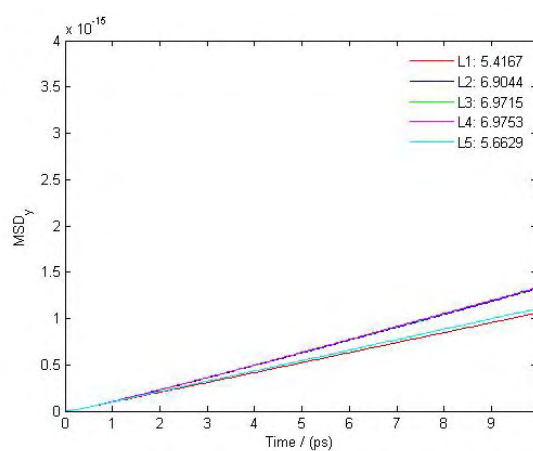


(γ)

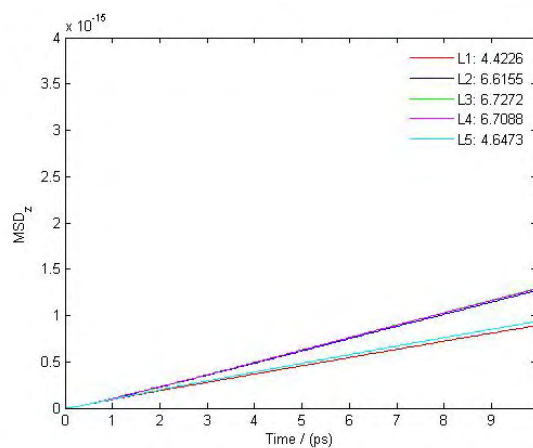
Σχήμα A10



(α)

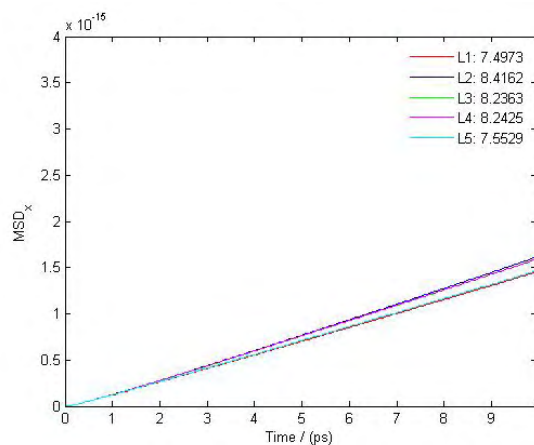


(β)

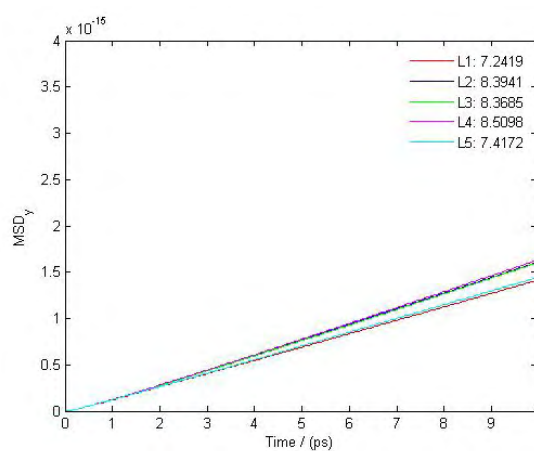


(γ)

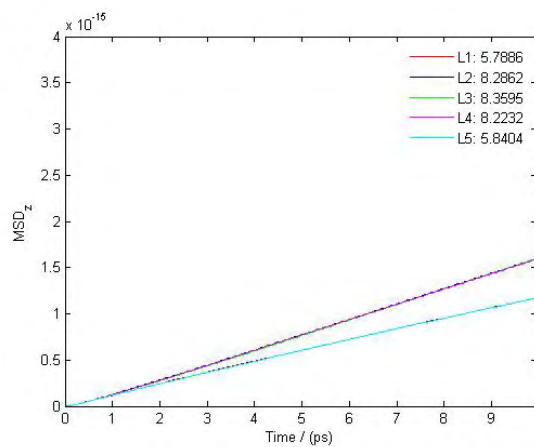
Σχήμα A11



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα A12