



Μοριακή Προσομοίωση Υαλώδων Υλικών

Νικόλαος Λεμπέσης, Δώρος Ν. Θεοδώρου*

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Αθήνα

*αποδέκτης αλληλογραφίας, doros@central.ntua.gr

ΣΥΝΟΨΗ

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στη μελέτη των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων που διέπουν τα υαλώδη υλικά κάνοντας χρήση τεχνικών μοριακής προσομοίωσης. Το ενδιαφέρον για τα υαλώδη υλικά πηγάζει από το γεγονός ότι είναι υλικά μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία και οι ιδιότητές τους εμφανίζουν χρονική εξάρτηση, καθώς οδεύουν βραδύτατα προς την ευσταθή θερμοδυναμική ισορροπία. Οι μοριακές προσομοιώσεις αποτελούν ένα γενικό και αποτελεσματικό εργαλείο για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών, καθώς είναι σε θέση να εκτιμήσουν, ξεκινώντας από τις ατομικές αλληλεπιδράσεις, θερμοδυναμικές, δυναμικές, μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες. Σε αυτήν την εργασία αναπτύσσουμε και εφαρμόζουμε μια υπολογιστική στρατηγική, βασισμένη στη στατιστική μηχανική και τη θεωρία των στοχαστικών ανελίξεων, με σκοπό να προσομοιώσουμε δύο φαινόμενα: α) το φαινόμενο της φυσικής γήρανσης στα υαλώδη υλικά και β) την απόκριση αυτών των υλικών σε μηχανική παραμόρφωση. Σκοπός είναι να θεωρηθούν μαζί τα δύο προαναφερθέντα φαινόμενα και να προβλεφθούν με ένα ενιαίο σύνολο υπολογιστικών εργαλείων. Βασικό εμπόδιο στην προσπάθεια αυτή είναι οι εξαιρετικά μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης που χαρακτηρίζουν τα υαλώδη υλικά. Το εμπόδιο αυτό αντιμετωπίζεται με την επινόηση νέων αλγορίθμων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

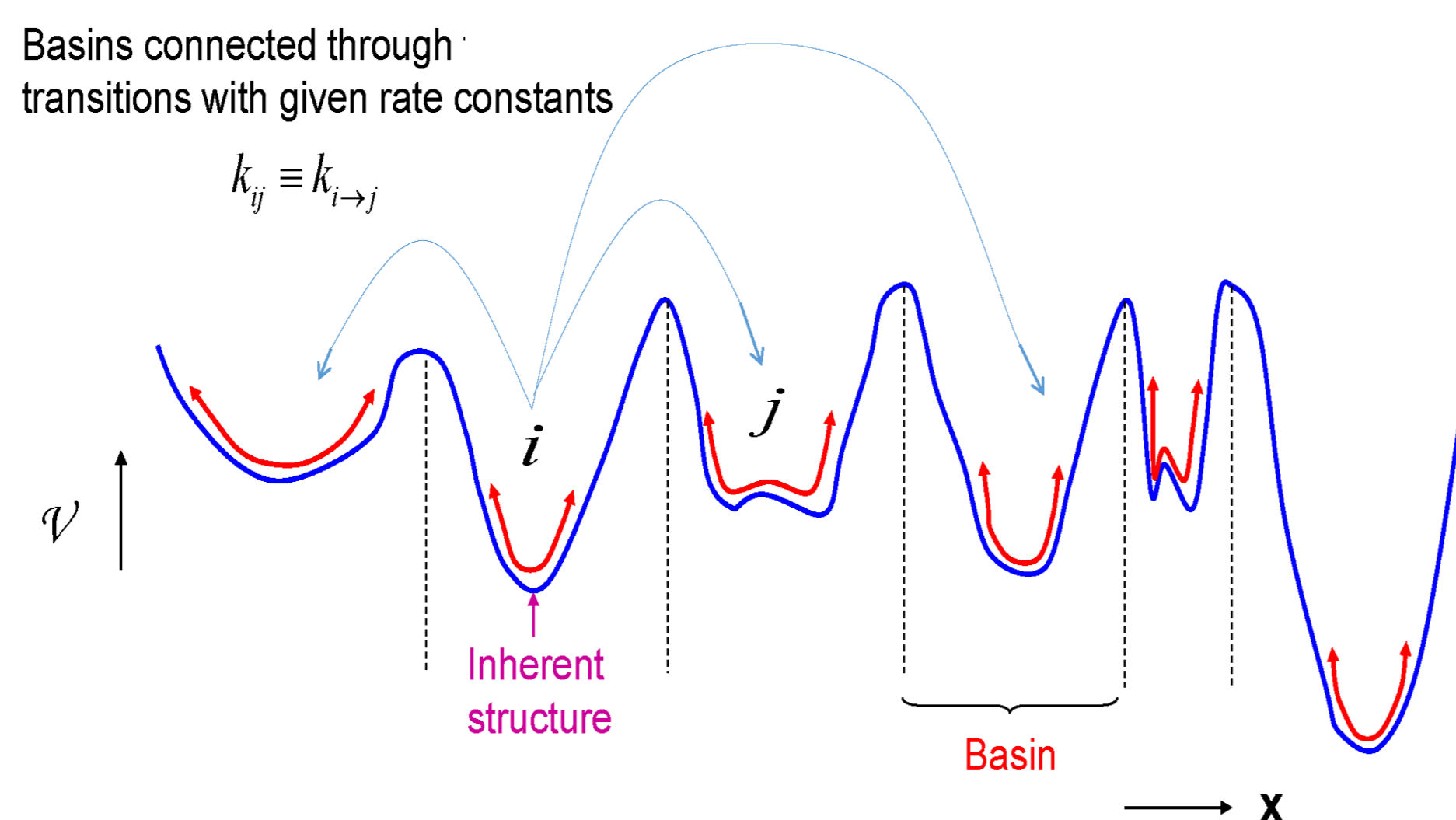
Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν ένα δισυστατικό υαλώδες σύστημα σφαιρικών μορίων τύπου Lennard-Jones και ένα υαλώδες πολυμερικό σύστημα ατακτικού πολυστυρενίου. Χρησιμοποιήθηκε δυναμικό αλληλεπίδρασης ενωποιημένων ατόμων (united atom) με δεδομένες παραμέτρους για τους διάφορους τύπους ενδο- και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Η παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης των συστημάτων αδροποιείται και αναλύεται ως μια διαδοχή μεταβάσεων μεταξύ λεκανών χαμηλής δυναμικής ενέργειας («καταστάσεων») στο χώρο απεικονίσεων. Σταθερές ρυθμού για τις μεταβάσεις προσδιορίζονται ατομιστικά με θεωρία μεταβατικών καταστάσεων και η διαδοχή τους παρακολουθείται ως μια στοχαστική ανέλιξη Poisson. Αναπτύσσεται ένας αλγόριθμος ομαδοποίησης του πλήθους καταστάσεων που επισκέπτεται το σύστημα συν τω χρόνω σε ένα μικρότερο αριθμό «μετα-καταστάσεων» ή «μετα-λεκανών» (metabasins), έτσι ώστε το ομαδοποιημένο δίκτυο καταστάσεων να αναπαράγει ικανοποιητικά τη δυναμική σε μεγάλους χρόνους. Αναπτύσσεται μεθοδολογία για την οπτικοποίηση της πορείας ομαδοποίησης του δικτύου καταστάσεων. Πραγματοποιούνται υπολογιστικά πειράματα εφελκυστικής και θλιπτικής μονοαξονικής παραμόρφωσης επιβαλλόμενης τάσης για την παραμόρφωση ελαχίστων δυναμικής ενέργειας και σαγματικών σημείων μεταξύ τους. Αναπτύσσεται αλγόριθμος για την επανεκτίμηση των ρυθμών μεταβάσεων στο παραμορφωμένο σύστημα το οποίο παράλληλα χαλαρώνει δομικά, ενώ η όλη διαδικασία παραμόρφωσης-χαλάρωσης επαναλαμβάνεται για εύρος παραμορφώσεων στην ελαστική περιοχή.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Σχηματική αναπαράσταση της αδροποιημένης χρονικής εξέλιξης μοριακού συστήματος στο χώρο απεικονίσεων

Σχηματική αναπαράσταση της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας ως συνάρτηση των εσταθμισμένων με τη μάζα ατομικών συντεταγμένων \mathbf{x} . Ο εξαιρετικά πολυδιάστατος χώρος απεικονίσεων, από τον οποίο παίρνει τιμές το \mathbf{x} , έχει εδώ περιοριστεί σε μία διάσταση χάριν απλότητας.

Η απεικόνιση ενός άμορφου στερεού διακυμαίνεται στο εσωτερικό μιας λεκάνης ενέργειας (basin). Η μετάβαση προς άλλη λεκάνη, κατά μήκος μιας «τροχιάς αντίδρασης» που συνδέει δύο τοπικά ελάχιστα της ενέργειας (εγγενείς δομές) μέσω ενός σαγματικού σημείου, πραγματοποιείται με συχνότητα πολύ μικρότερη από αυτές που διέπουν την ταλαντωτική θερμική κίνηση μέσα στη λεκάνη. Αυτό συμβαίνει λόγω της παρουσίας υψηλών, σε σχέση με τη θερμική ενέργεια $k_B T$, ενεργειακών φραγμάτων γύρω από τη λεκάνη.



2. Δομική και χρονική ομαδοποίηση συστήματος: Μεθοδολογία lumping [3]

Σχηματική αναπαράσταση της μεθοδολογίας ομαδοποίησης (lumping) με επίδραση του πίνακα μετασχηματισμού \mathbf{M} πάνω στο διάνυσμα a priori πιθανοτήτων κατάληξης καταστάσεων \mathbf{P} .

$$\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{M} \mathbf{P}$$

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της δομής ενός πίνακα μετασχηματισμού \mathbf{M} για την ομαδοποίηση αρχικού συστήματος

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

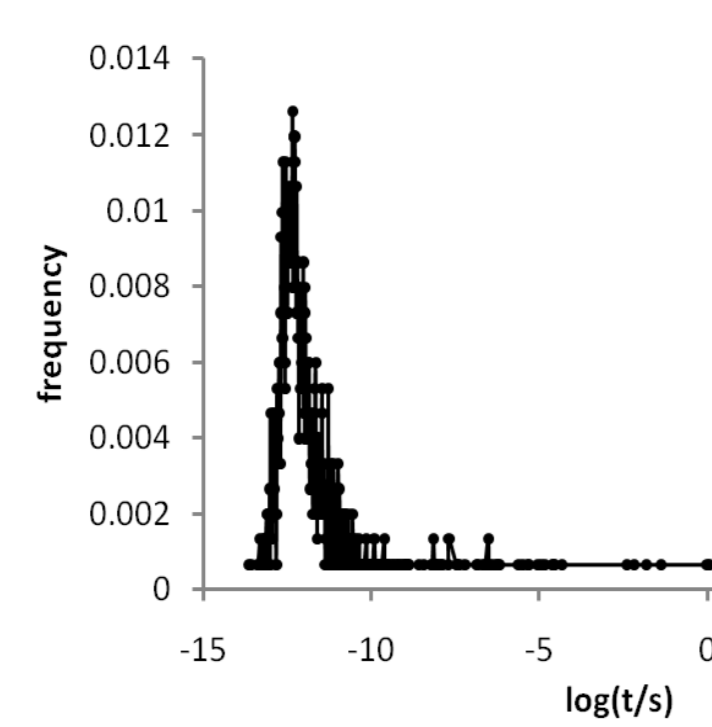
5 states (number of columns = number of states of the initial, non-lumped system)

lumping of state 2 (2nd column) into the first cluster (1st row)

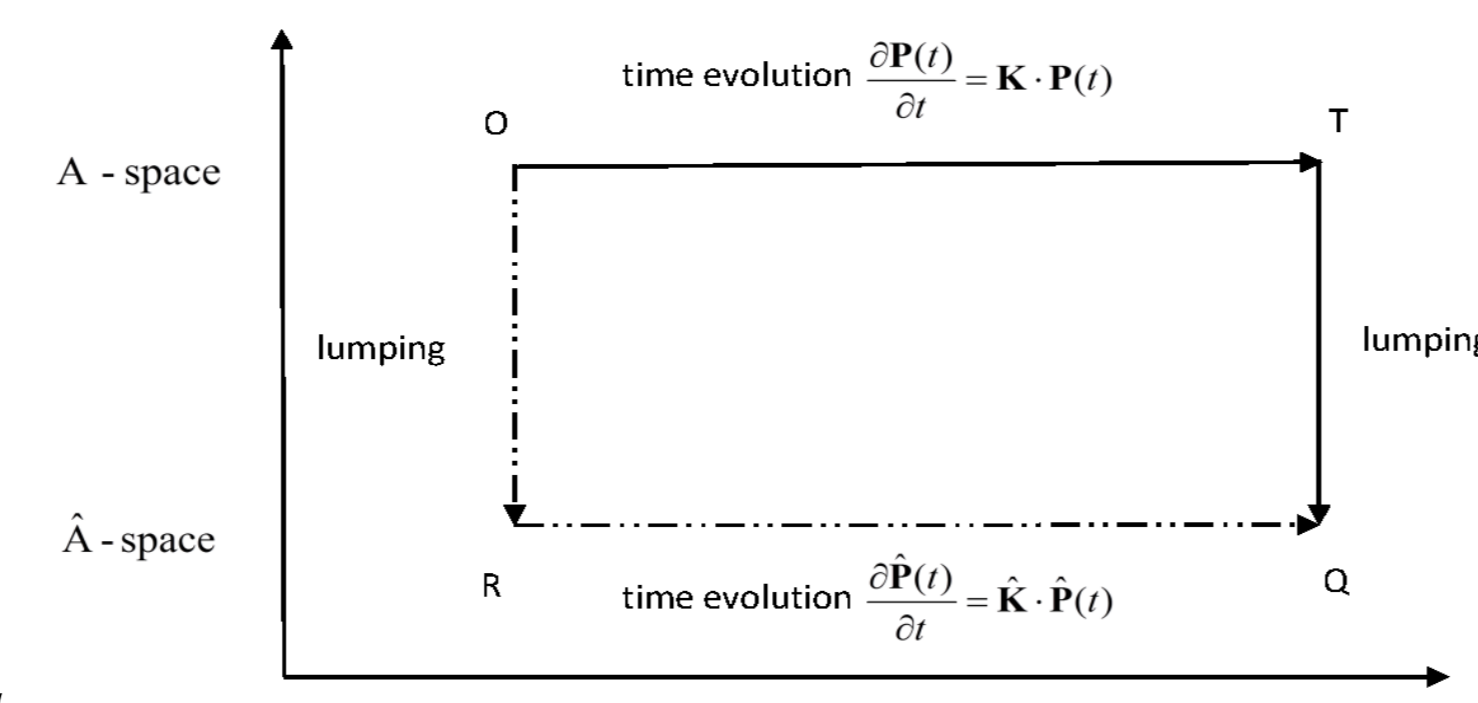
3 clusters (number of rows = number of clusters in the lumped system)

states 3 and 5 (3rd and 5th column respectively) are lumped into the second cluster (2nd row) of the resulting lumped system

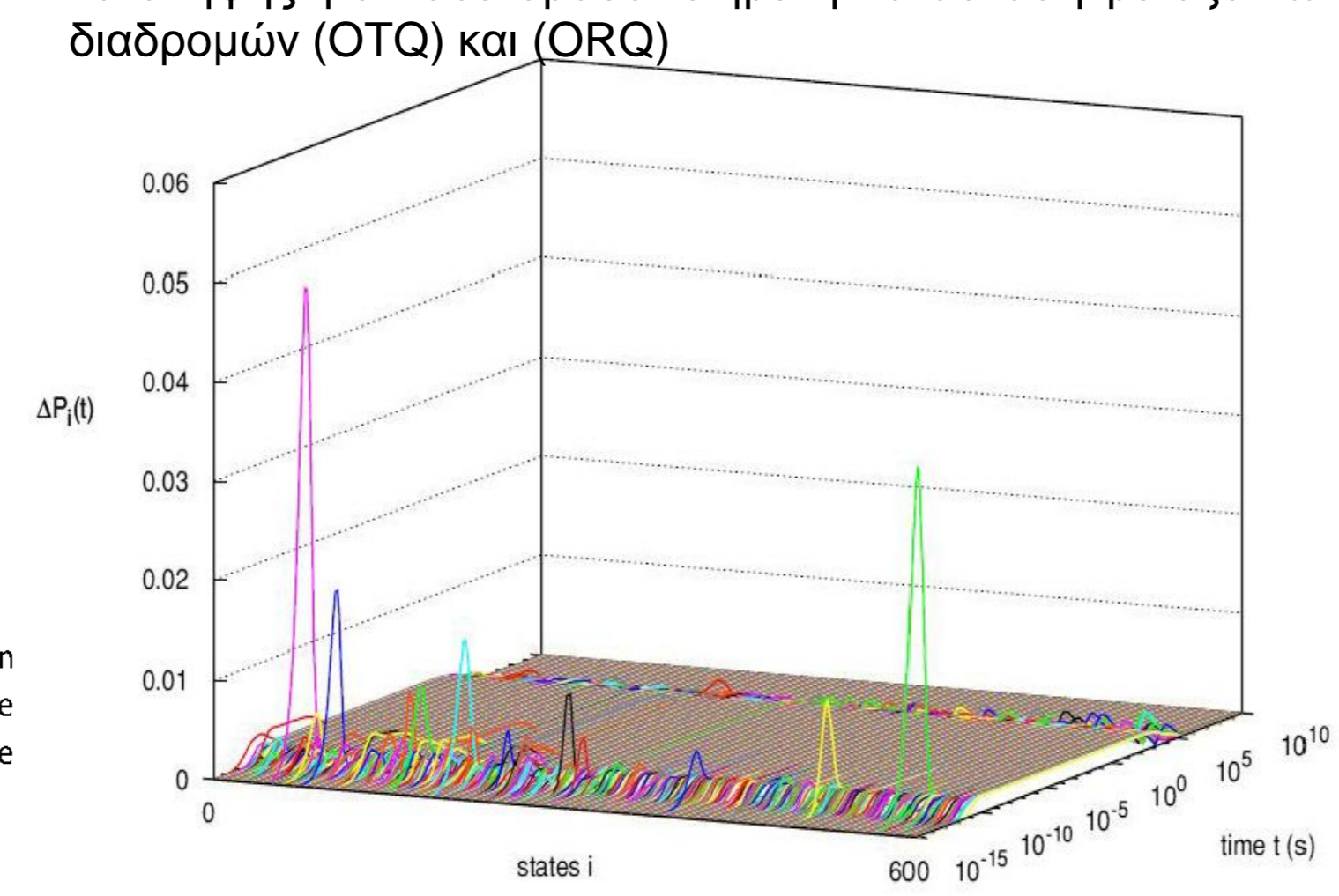
every column (i.e. every state of the initial system) should have exactly one non-zero element, so that the corresponding state will be lumped to a given cluster (i.e. row) only once



Σχηματική αναπαράσταση των δύο εναλλακτικών δρόμων για την αδροποίηση ενός αρχικού συστήματος (O).



Απόλυτη διαφορά των χρονικά εξαρτώμενων πιθανοτήτων κατάληξης για κάθε ομαδοποιημένη κατάσταση μεταξύ των διαδρομών (OTQ) και (ORQ)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

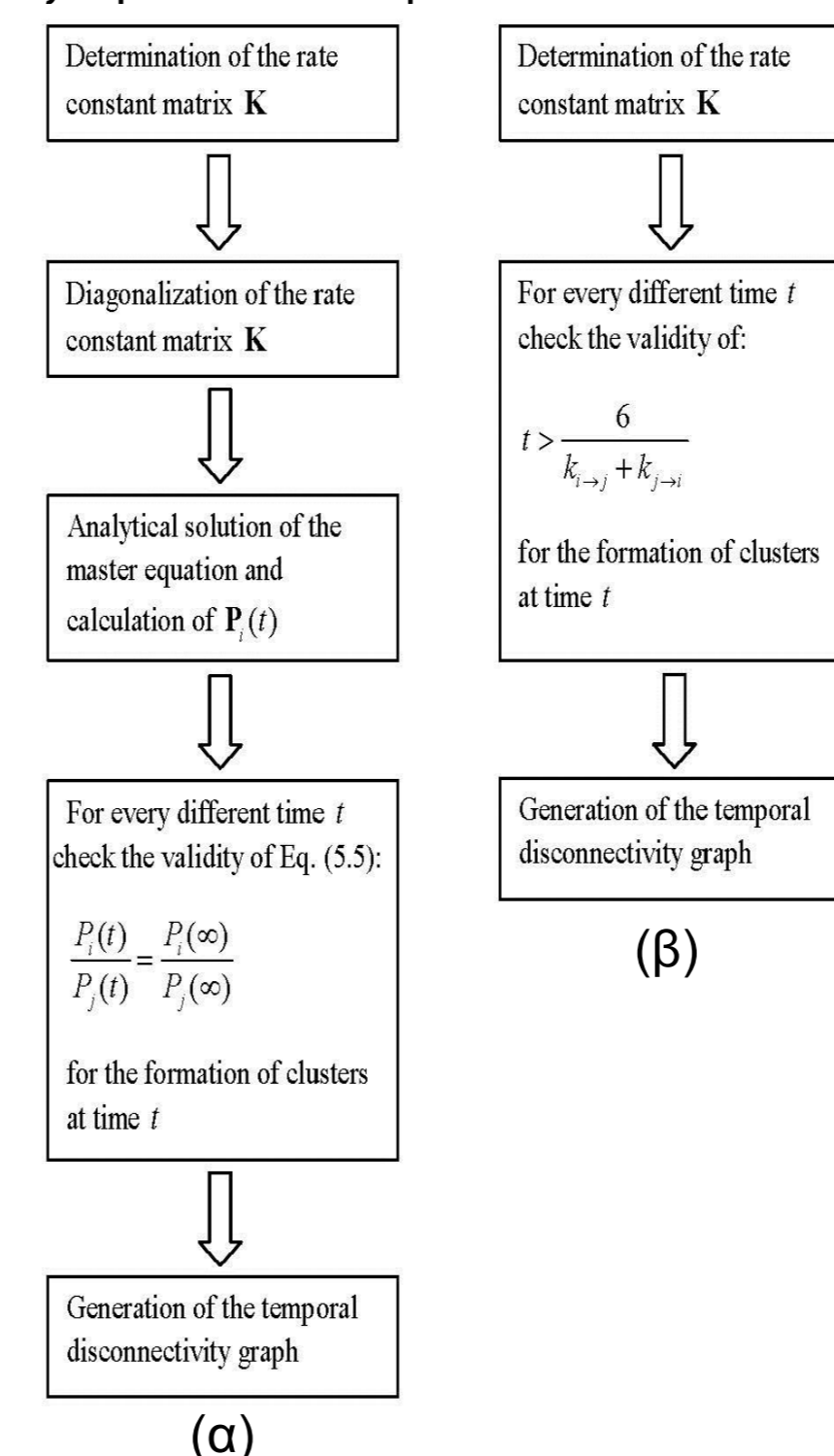
- 1. D. Tsalikis, N. Lempesis, G. C. Boulougouris, D. N. Theodorou, J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 10619-10627
2. D. Tsalikis, N. Lempesis, G. C. Boulougouris, D. N. Theodorou, J. Chem. Theory Comput., 2010, 6(4), 1307-1322
3. N. Lempesis, G. C. Boulougouris, D. N. Theodorou, J. Chem. Phys., 2011, 135, 204507
4. N. Lempesis, G. C. Boulougouris, D. N. Theodorou, J. Chem. Phys., 2013, 138, 12A545
5. N. Lempesis, G. G. Vogiatzis, G. C. Boulougouris, L. C. A. van Breemen, M. Hütter, and D. N. Theodorou, Molec. Phys., 2013, 111, 22-23, 3430

Ευχαριστίες

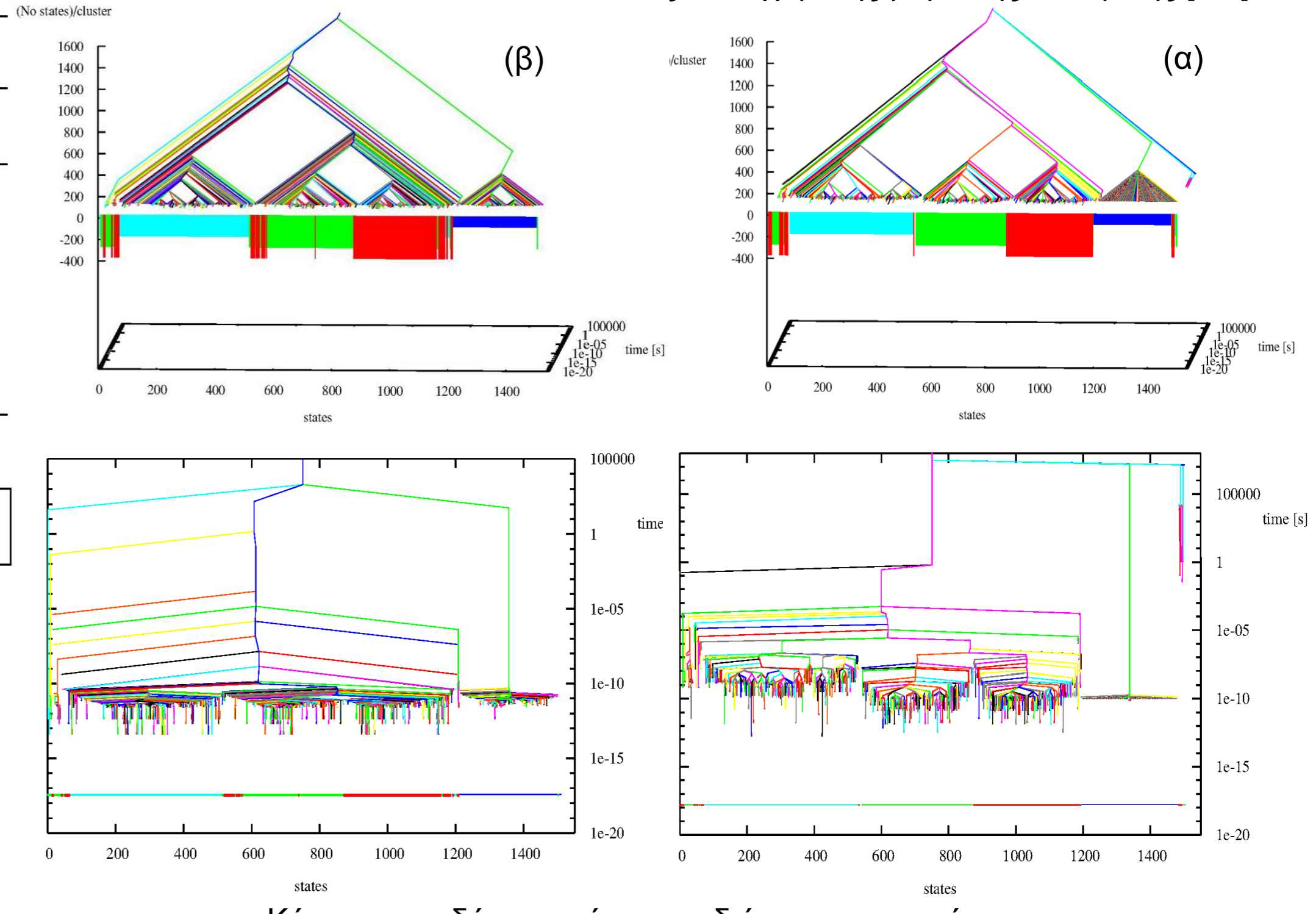
Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

3. Χρονική εξέλιξη πάνω στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας [4]

Διαγράμματα ροής των δύο προσεγγίσεων για το χαρακτηρισμό της διασύνδεσης συν τω χρόνω στο δίκτυο καταστάσεων βάσει (α) αναλυτικής επίλυσης της εξίσωσης εξέλιξης (master equation) υπό δεδομένες αρχικές συνθήκες και (β) θεωρίας ζευγών συνδεδεμένων καταστάσεων.



Γράφημα διασύνδεσης για ένα σύστημα 1504 καταστάσεων (ελαχίστων δυναμικής ενέργειας). Το γράφημα στο (α) προήλθε από την αναλυτική επίλυση της εξίσωσης εξέλιξης, ενώ το γράφημα στο (β) προέκυψε με βάση τη θεωρία της κατά ζεύγη συνδετικότητας. Κάθε χρωματιστή γραμμή περιγράφει μία κατάσταση. Σε μικρούς χρόνους αναπαριστάνται με διαφορετικά χρώματα (μπλε, κόκκινο, πράσινο, κίτρινο) οι μετα-λεκάνες όπως υπολογίστηκαν με προσομοιώσεις επιταχυνόμενης μοριακής δυναμικής [1,2].



Κάτοψη των δύο ανωτέρω τρισδιάστατων σχημάτων

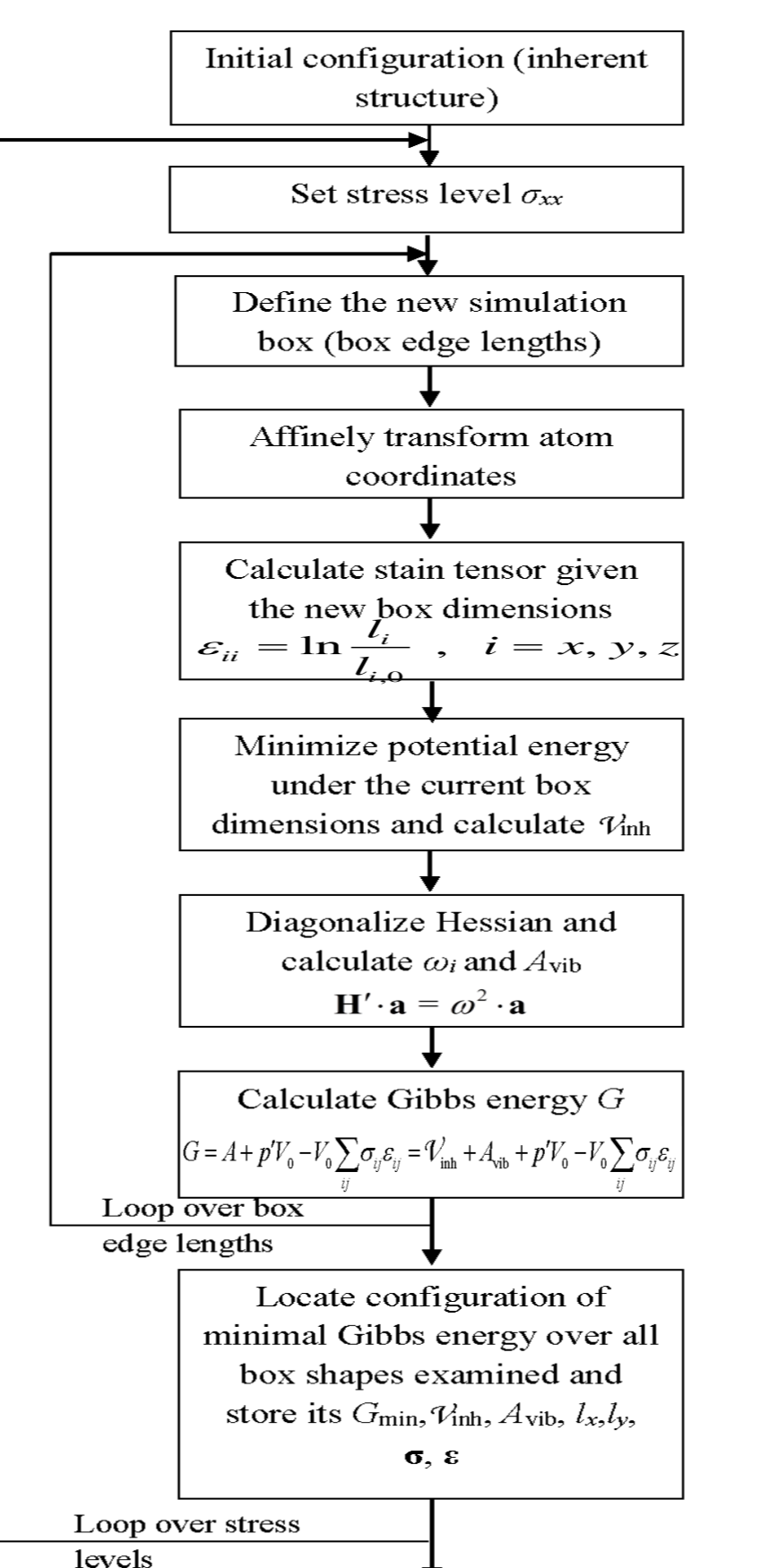
4. Υπολογιστικά πειράματα μηχανικής παραμόρφωσης υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου [5]

Υπολογισμός ενέργειας Helmholtz σύμφωνα με την ομοειδή αρμονική προσέγγιση.

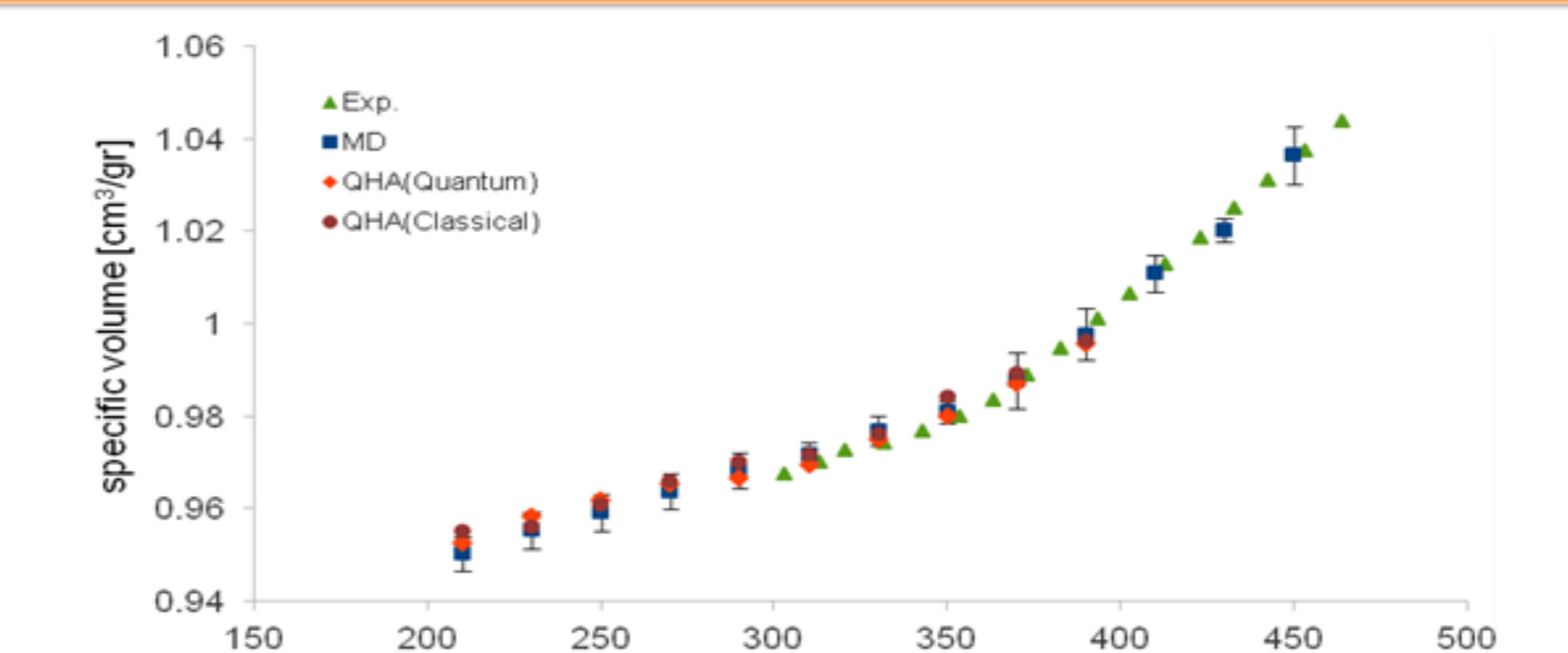
$$A = \psi_{inh} + A_{vib} \quad A_{vib} = -k_B T \ln Q_{vib}$$

$$Q_{vib}^{qm} = \prod_{i=1}^{3N-3} \frac{\exp(-\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T})}{1 - \exp(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T})}$$

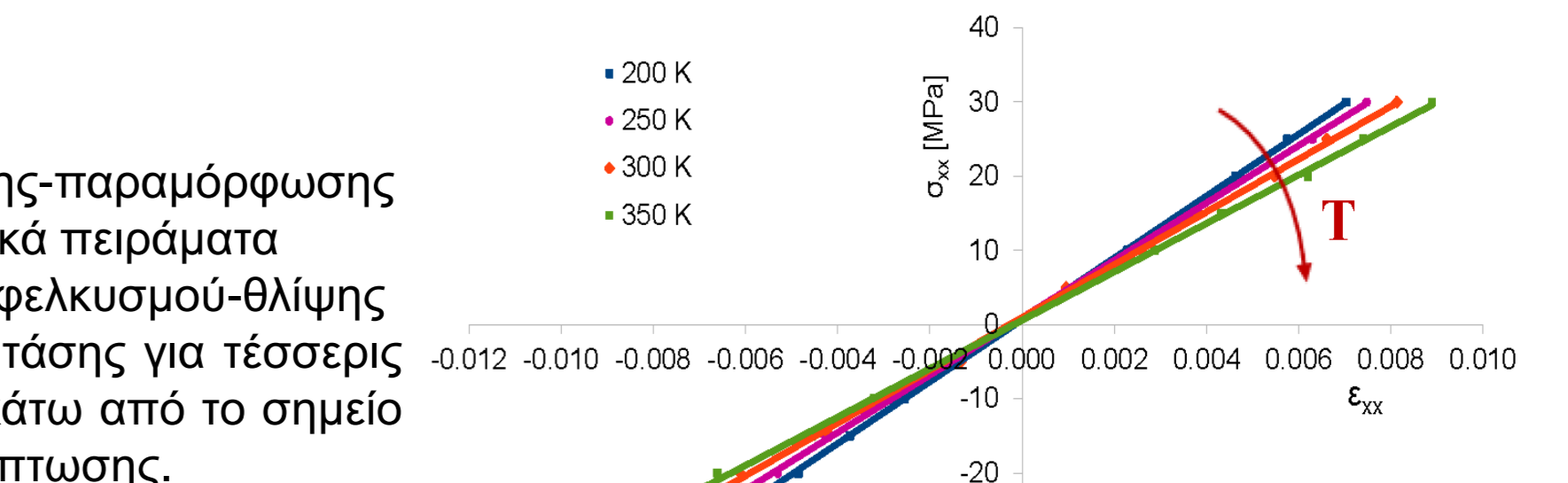
$$Q_{vib}^{cl} = \prod_{i=1}^{3N-3} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_i} \right)$$



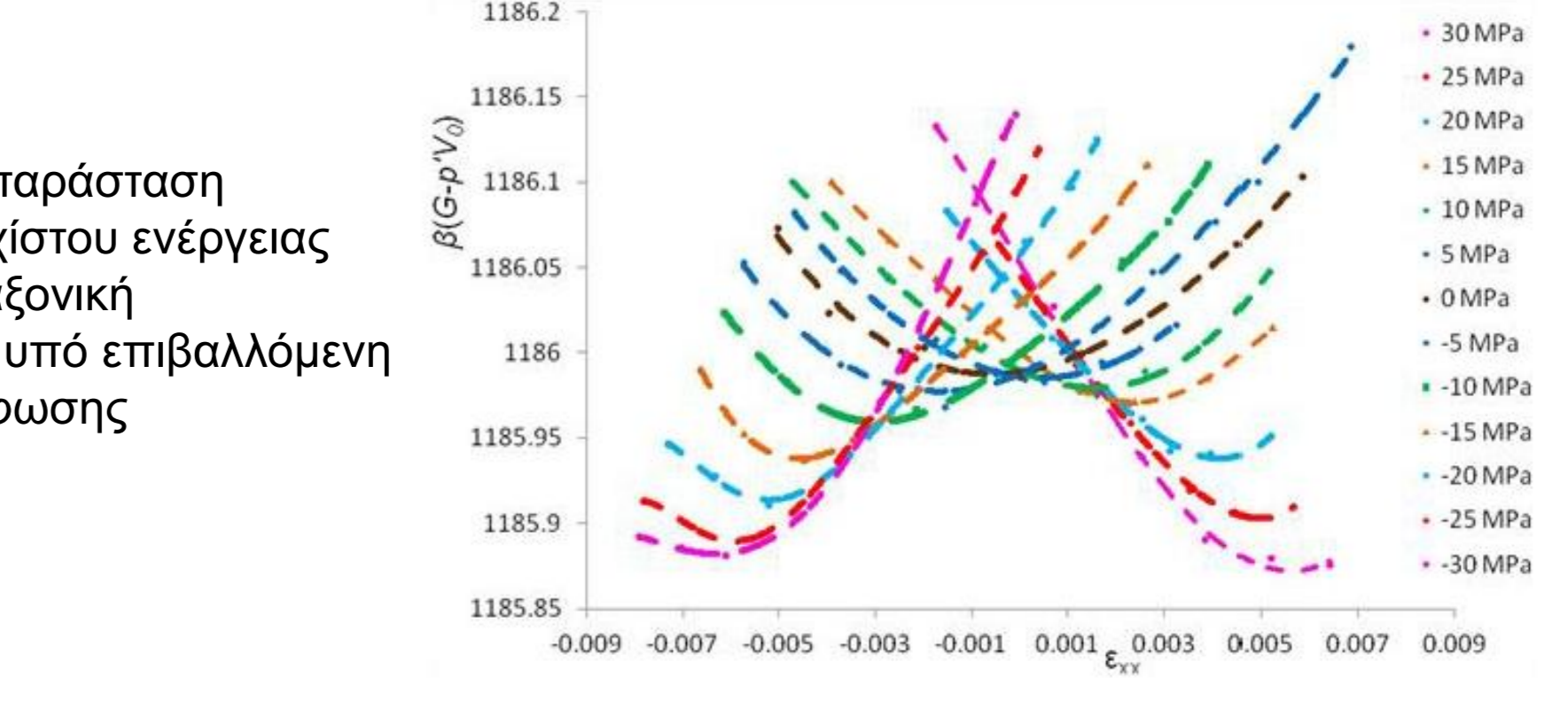
Διάγραμμα ροής υπολογιστικών πειράματων επιβαλλόμενης τάσης



Ογκομετρική συμπεριφορά υπό πίεση 1 bar υπολογισμένη μέσω α) μοριακής δυναμικής β) κβαντομηχανικά μέσω της ομοειδή αρμονικής προσέγγισης και γ) κλασικά μέσω της ίδιας προσέγγισης



Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης από υπολογιστικά πειράματα μονοαξονικού εφελκυσμού-θλίψης επιβαλλόμενης τάσης για τέσσερις θερμοκρασίες κάτω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης.



Ενδεικτική αναπαράσταση απόκρισης ελαχίστου ενέργειας Gibbs σε μονοαξονική παραμόρφωση υπό επιβαλλόμενη τάση παραμόρφωσης