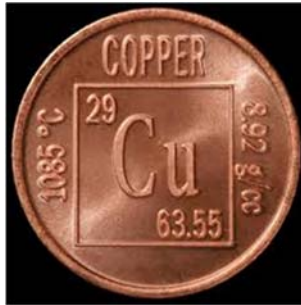


Εργαστηριακή άσκηση

Ιδιότητες μετάλλων από προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής



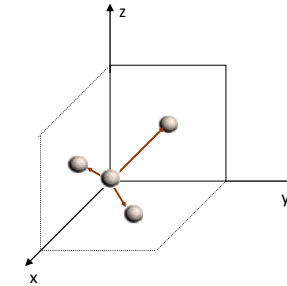
Δ.Γ. Παπαγεωργίου

Σύστημα υπό μελέτη

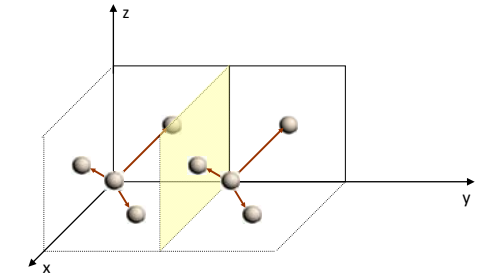
Κρυσταλλικός χαλκός fcc

- Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου fcc κατασκευάζεται τοποθετώντας άτομα σε τέσσερις θέσεις της μοναδιαίας κυψελίδας:

0	0	0
0	1/2	1/2
1/2	0	1/2
1/2	1/2	0



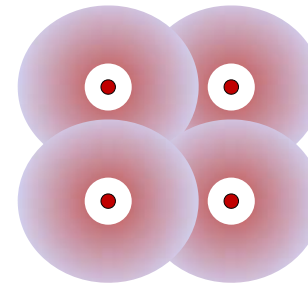
- Το συνολικό σύστημα κατασκευάζεται από επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας στις τρεις διευθύνσεις.
- Παρατηρήστε ότι τα τελευταία άτομα απέχουν 1/2 από το τέλος της κυψελίδας.



Περιπτώσεις μελέτης

- Άπειρο σύστημα (περιοδικές συνθήκες σε τρεις διαστάσεις).
- Επιφάνεια (περιοδικές συνθήκες σε δύο διαστάσεις).
- Προσοφημένα άτομα στην επιφάνεια.

Δυναμικό αλληλεπίδρασης: Μέθοδος ενσωματωμένου ατόμου - Embedded Atom Method (EAM)



Αν είναι παρόντα παραπάνω από ένα άτομα, τότε η συνολική πυκνότητα προκύπτει από υπέρθεση των ατομικών πυκνοτήτων.

$$\rho(r) = \sum_i \rho^{at}(r - r_i)$$

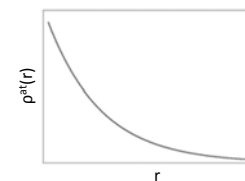
Η ενέργεια που απαιτείται για να ενσωματωθεί ένα άτομο σε ένα σημείο του χώρου δίνεται από τη συνάρτηση ενσωμάτωσης (embedding function):

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n$$

Για τις απωστικές αλληλεπιδράσεις προστίθεται ένα δυναμικό δύο σωμάτων:

$$U = \sum_i \sum_{j \neq i} \Phi(r_{ij}) + F(\rho(r_i))$$

Πυκνότητα ηλεκτρονίων εξαιτίας ενός ατόμου:



Λογισμικό

- LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
<http://lammps.sandia.gov/>
- VMD: Visual Molecular Dynamics
<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- GNUPLOT
<http://www.gnuplot.info/>

Απαραίτητα αρχεία

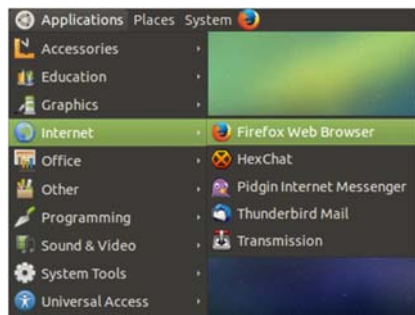
Απαραίτητα αρχεία:

- Αρχείο δυναμικού EAM για τον χαλκό (Cu.eam)
Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys,
S.M. Foiles, M.I. Baskes and M.S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
- Αρχεία εισόδου για το LAMMPS (md.in, lc.in)

Διαθέσιμα από την ιστοσελίδα:

<http://pc164.materials.uoi.gr/dpapageo/courses/sim/>

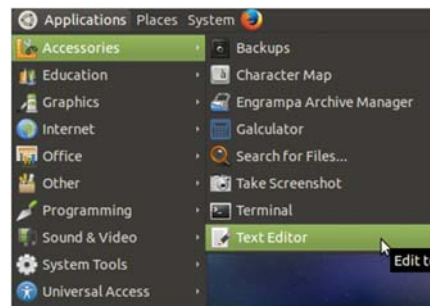
Κατέβασμα των αρχείων



Ιστοσελίδα

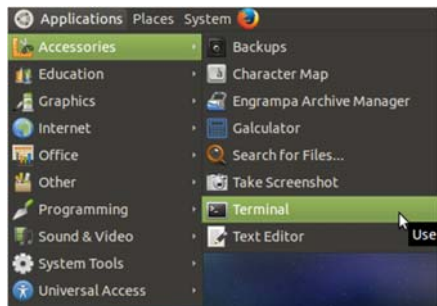
<http://pc164.materials.uoi.gr/dpapageo/courses/sim/>

Επιθεώρηση του αρχείου md.in



- Ενεργοποιούμε τον **Text Editor**
- Ανοίγουμε (**Open**) το αρχείο **md.in**

Άνοιγμα "Terminal" για εντολές



Διεξαγωγή της προσομοίωσης (LAMMPS)

`lmp < md.in`

Αποτέλεσμα στην οθόνη:

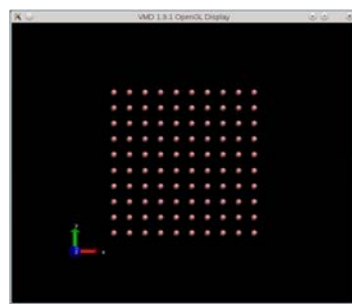
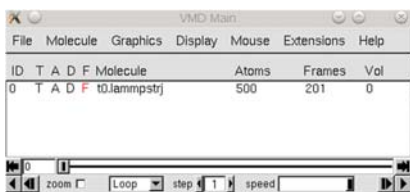
```
LAMMPS (1 Feb 2014)
Lattice spacing in x,y,z = 3.6 3.6 3.6
Created orthogonal box = (0 0 0) to (18 18 18)
  1 by 1 by 1 MPI processor grid
Created 500 atoms
Displacing atoms ...
Setting up run ...
Memory usage per processor = 2.29944 Mbytes
Step Temp PotEng Press Lx Ly Lz
  0      1800      -1769.599   39013.276          18          18          18
  1   1749.5804   -1766.3304   41323.957          18          18          18
  2   1603.9329   -1756.8714   47771.152          18          18          18
  3   1380.9441   -1742.3712   57201.124          18          18          18
  4   1112.3177   -1724.8717   68307.939          18          18          18
  5    842.4408   -1707.2599   79294.083          18          18          18
  6    620.2852   -1692.7694   88047.602          18          18          18
  7    483.58     -1683.9029   93218.234          18          18          18
  8    444.09481  -1681.4303   94366.182          18          18          18
  9    485.14715  -1684.2241   92202.724          18          18          18
```

Αρχεία που δημιουργούνται:

- **log.lammps** αρχείο καταγραφής
- **t0.lammpstrj** αρχείο τροχιάς

Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων (vmd)

`vmd t0.lammpstrj` ← Αρχείο τροχιάς



Ενέργειες:

Display → Orthographic

Graphics → Representations → Drawing Method → CPK

Στο τερματικό: `pbx box`

Εξαγωγή αποτελεσμάτων από το αρχείο καταγραφής

Μόλις τελειώσει η προσομοίωση μπορούμε να εξάγουμε αριθμητικά αποτελέσματα από το αρχείο καταγραφής `log.lammps`

`thermo_extract -p Temp -s log.lammps > t` ← Αρχείο στο οποίο θα γραφεί

↑ Ιδιότητα που θέλω να εξάγω

Άλλες ιδιότητες:

PotEng Δυναμική ενέργεια
Press Πίεση
Lx Διάσταση κουτιού στον άξονα x
Ly Διάσταση κουτιού στον άξονα y
Lz Διάσταση κουτιού στον άξονα z

```
0 600.000000
1 575.298190
2 532.455650
3 491.261280
4 445.607810
5 400.711620
6 358.590150
7 319.799140
8 284.727670
9 253.682610
```

↑ Χρονικό βήμα ↓ Θερμοκρασία

Γραφική παράσταση με το Gnuplot

```
gnuplot
gnuplot> plot 't' u 1:2 w l
```

't' Αρχείο με δεδομένα
u 1:2 Ποιές στήλες να χρησιμοποιηθούν για τους άξονες x και y
w l Τα σημεία να ενωθούν με γραμμές

```
gnuplot> exit ← Έξοδος από το gnuplot
```

Δυναμική ενέργεια, πίεση

```
thermo_extract -p PotEng -s log.lammps > e
```

Εξαγωγή από το αρχείο καταγραφής

```
gnuplot
gnuplot> plot 'e' u 1:2 w l
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
thermo_extract -p Press -s log.lammps > p
```

Εξαγωγή από το αρχείο καταγραφής

```
gnuplot
gnuplot> plot 'p' u 1:2 w l
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

Ιδιότητες ισορροπίας

Χρησιμοποιούμε τον Text Editor και ενεργοποιούμε τις κατάλληλες γραμμές του αρχείου md.in

Ξανατρέχουμε την προσομοίωση:

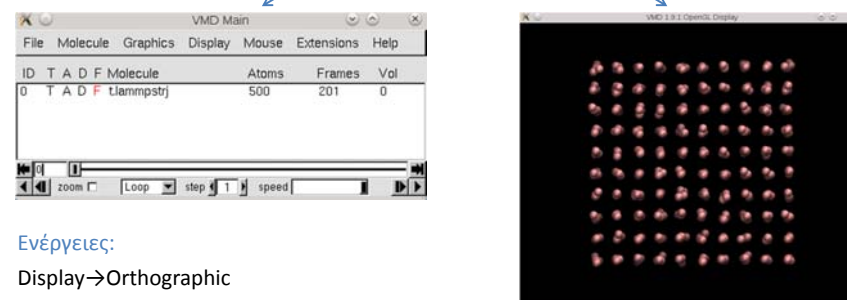
```
lmp < md.in
```

Αρχεία που δημιουργούνται:

- log.lammps αρχείο καταγραφής
- t0.lampstrj αρχείο τροχιάς (εκτός ισορροπίας)
- t.lampstrj αρχείο τροχιάς (σε ισορροπία)

Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων (vmd)

```
vmd t.lampstrj ← Αρχείο τροχιάς
```



Ενέργειες:

Display→Orthographic

Graphics→Representations→Drawing Method→CPK

Στο τερματικό: rbc box

Θερμοκρασία ισορροπίας

```
thermo_extract -p Temp -s log.lammps > t
```

Εξαγωγή από το αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 't' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 1001 2000 < t
```

Μέση τιμή

2	Στήλη
1001	Η άθροιση ξεκινά από αυτή τη γραμμή
2000	Η άθροιση τελειώνει σε αυτή τη γραμμή
t	Αρχείο εισόδου

Αποτέλεσμα στην οθόνη:

```
Number of data:      1000  
Average:            898.02623594499897
```

Πίεση ισορροπίας

```
thermo_extract -p Press -s log.lammps > p
```

Εξαγωγή από το αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'p' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 1001 2000 < p
```

Μέση τιμή

Δυναμική ενέργεια ισορροπίας

```
thermo_extract -p PotEng -s log.lammps > e
```

Εξαγωγή από το αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'e' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 1001 2000 < e
```

Μέση τιμή

Δημιουργία επιφάνειας

Χρησιμοποιούμε τον [Text Editor](#) και ενεργοποιούμε τις κατάλληλες γραμμές του αρχείου `md.in`

Ξανατρέχουμε την προσομοίωση:

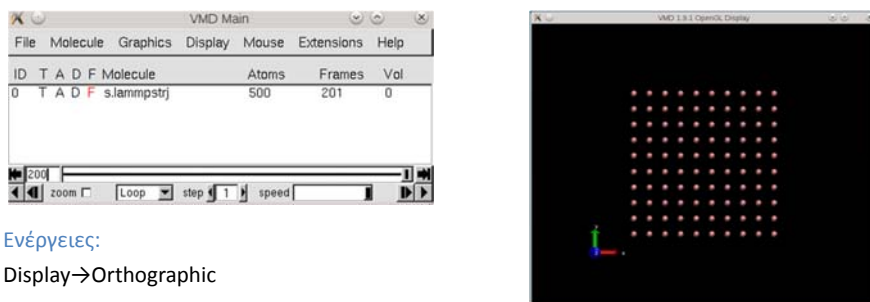
```
lmp < md.in
```

Αρχεία που δημιουργούνται:

- `log.lammps` αρχείο καταγραφής
- `t0.lampstrj` αρχείο τροχιάς (εκτός ισορροπίας)
- `t.lampstrj` αρχείο τροχιάς (σε ισορροπία)
- `s.lampstrj` αρχείο τροχιάς (με επιφάνεια)

Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων (vmd)

vmd s.lammpstrj ← Αρχείο τροχιάς



Ενέργειες:

Display→Orthographic

Graphics →Representations →Drawing Method →CPK

Στο τερματικό: rbc box

Θερμοκρασία, πίεση, δυναμική ενέργεια με επιφάνεια

```
thermo_extract -p Temp -s log.lammps > t
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 't' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
thermo_extract -p Press -s log.lammps > p
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'p' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
thermo_extract -p PotEng -s log.lammps > e
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'e' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

Προσθήκη προσροφημένου ατόμου

Χρησιμοποιούμε τον Text Editor και ενεργοποιούμε τις κατάλληλες γραμμές του αρχείου md.in

Ξανατρέχουμε την προσομοίωση:

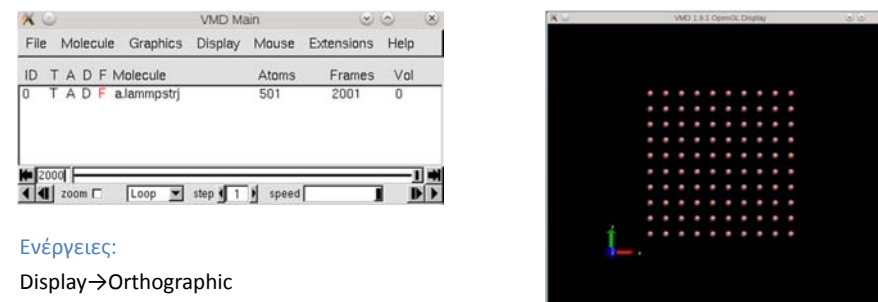
```
lmp < md.in
```

Αρχεία που δημιουργούνται:

- log.lammps αρχείο καταγραφής
- t0.lammpstrj αρχείο τροχιάς (εκτός ισορροπίας)
- t.lammpstrj αρχείο τροχιάς (σε ισορροπία)
- s.lammpstrj αρχείο τροχιάς (με επιφάνεια)
- a.lammpstrj αρχείο τροχιάς (με προσροφημένο άτομο)

Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων (vmd)

vmd a.lammpstrj ← Αρχείο τροχιάς



Ενέργειες:

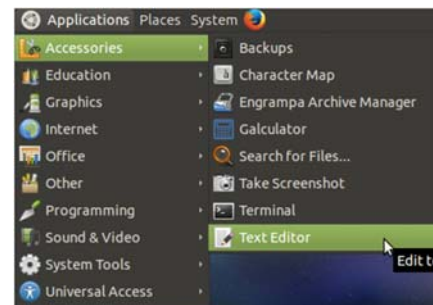
Display→Orthographic

Graphics →Representations →Drawing Method →CPK

Προσδιορισμός της σωστής πλεγματικής σταθεράς

- Θα κάνουμε προσομοίωση στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο (αρχείο lc.in).
- Για να παραμείνει η πίεση σταθερή, το μέγεθος του κουτιού της προσομοίωσης μεταβάλλεται.
- Υπολογίζουμε τη μέση τιμή του μεγέθους του κουτιού αφού το σύστημα ισορροπήσει.
- Διαιρούμε με το 5 για να βρούμε τη σωστή πλεγματική σταθερά στην επιλεγμένη θερμοκρασία.

Επιθεώρηση του αρχείου lc.in



- Ενεργοποιούμε τον **Text Editor**
- Ανοίγουμε (**Open**) το αρχείο **lc.in**

Διεξαγωγή της προσομοίωσης

`lmp < lc.in`

Αποτέλεσμα στην οθόνη:

```
LAMMPS (1 Feb 2014)
Lattice spacing in x,y,z = 3.6 3.6 3.6
Created orthogonal box = (0 0 0) to (18 18 18)
  1 by 1 by 1 MPI processor grid
Created 500 atoms
Displacing atoms ...
Setting up run ...
Memory usage per processor = 2.29944 Mbytes
Step Temp PotEng Press Lx Ly Lz
0      1800      -1769.599   39013.276      18      18      18
1   1436.2474   -1766.5409   37247.269   18.000797   18.000797   18.000797
2   1023.5792   -1759.171    38210.708   18.003177   18.003177   18.003177
3    736.44815  -1749.7111   41831.384   18.007182   18.007182   18.007182
4    555.81644  -1739.7361   46542.956   18.012964   18.012964   18.012964
5    477.91544  -1730.1946   51520.16    18.020727   18.020727   18.020727
6    458.75314  -1721.7272   55732.714   18.030681   18.030681   18.030681
7    474.33553  -1715.3266   58001.298   18.043005   18.043005   18.043005
8    539.64906  -1711.5951   57991.393   18.057795   18.057795   18.057795
9    657.29061  -1710.3062   55896.304   18.075042   18.075042   18.075042
```

Αρχεία που δημιουργούνται:

- `log.lammps` αρχείο καταγραφής

Θερμοδυναμικές ιδιότητες

Θερμοκρασία

`thermo_extract -p Temp -s log.lammps > t`

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

`gnuplot`
`gnuplot> plot 't' u 1:2 w l`
`gnuplot> exit`

Γραφική παράσταση

`avg 2 10001 20000 < t`

Μέση τιμή

Πίεση

`thermo_extract -p Press -s log.lammps > p`

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

`gnuplot`
`gnuplot> plot 'p' u 1:2 w l`
`gnuplot> exit`

Γραφική παράσταση

`avg 2 10001 20000 < p`

Μέση τιμή

Μέγεθος κουτιού προσομοίωσης

```
thermo_extract -p Lx -s log.lammps > x
```

Εξαγωγή από το αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'x' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 10001 20000 < x
```

Μέση τιμή

Μπορούμε να υπολογίσουμε την πλεγματική σταθερά διαιρώντας με το πλήθος των μοναδιαίων κυψελίδων.

Η πειραματική τιμή δίνεται στο www.webelements.com στο [Crystal structure](#).

Πυκνότητα

Αφού βρήκαμε τις διαστάσεις του κουτιού μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Η πειραματική τιμή δίνεται στο www.webelements.com στο [Physical properties](#) → Density of solid.

Θερμική διαστολή



$$\Delta L = aL_0\Delta T \rightarrow a = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

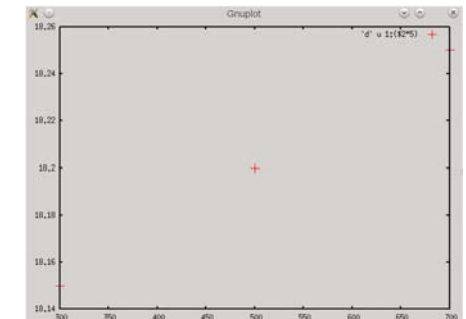
Θερμική διαστολή

Επαναλαμβάνουμε την προσομοίωση και για άλλες θερμοκρασίες

T (K)	Μέγεθος κουτιού (Å)
300	
500	
700	

Γραφική παράσταση με το gnuplot

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'd' u 1:2 w l
```



Η κλίση της βέλτιστης ευθείας που περνά από τα σημεία αποτελεί τον παράγοντα $\Delta L/\Delta T$.

Προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων με το gnuplot

`gnuplot` Ενεργοποίηση του gnuplot
`gnuplot> f(x)=a*x+b` Ορισμός της συνάρτησης
`gnuplot> a=1` Αρχική τιμή για το a
`gnuplot> b=1` Αρχική τιμή για το b
`gnuplot> fit f(x) `d` via a,b` Προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων

Final set of parameters	Asymptotic Standard Error
=====	=====
a = 0.00032448	+/- 6.663e-06 (2.053%)
b = 18.0658	+/- 0.003505 (0.0194%)

`gnuplot> plot `d`, f(x)` Γραφική παράσταση
`gnuplot> exit` Έξοδος από το gnuplot

Η πειραματική τιμή δίνεται στο www.webelements.com στο
[Physical properties](#) → Coefficient of linear thermal expansion.